



Departamento de Ingeniería Química

Análisis y adecuación de los procesos de electromigración y transporte en células de combustible PEM de hidrógeno

Aránzazu Barrio Jiménez

Junio del 2011



Departamento de Ingeniería Química

Análisis y adecuación de los procesos de electromigración y transporte en células de combustible PEM de hidrógeno

Memoria para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química
Aránzazu Barrio Jiménez

Junio del 2011

Tesis Doctoral dirigida por:

**Federico Mijangos Antón
José Ignacio Lombrana Alonso**

A mis padres
A mi hermana
A Natxo

El desarrollo de esta tesis ha sido un camino difícil con buenos y malos momentos. Pero a lo largo de todos ellos una serie de personas han estado a mi lado prestándome su apoyo. Por eso tengo muchas cosas que agradecerles ya que sin ellas este trabajo no hubiera sido posible.

En primer lugar, agradecer a mis directores de tesis Federico Mijangos y José Ignacio Lombraña no sólo su confianza desde un principio, sino también su apoyo, colaboración y asesoramiento durante este período de tiempo.

Dar las gracias a Javier Parrondo por la ayuda material prestada en el laboratorio y por todas sus aportaciones a esta Tesis.

Del mismo modo, al Departamento de Ingeniería Química, especialmente a Monika Ortueta y Fernando Varona, y a la Universidad del País Vasco por darme la oportunidad de realizar este trabajo.

He de agradecerle a Arrate Celaya su apoyo y todos esos momentos durante estos años.

A Maria, Ainhoa, Oihane y a aquellos compañeros del laboratorio que gracias a su trabajo me han ayudado a realizar esta tesis.

Quisiera expresar mi agradecimiento a mis padres, Ana M^a y Luis M^a, y a mi hermana Ana, por apoyarme en todas las decisiones que tomo y por todo lo que me han dado y enseñado. Y finalmente, a Natxo por su paciencia y horas de escucha.

RESUMEN

Las células de combustible de membrana polimérica pueden constituir uno de los elementos clave de cara al sistema energético del futuro. Estas células de combustible presentan unas características muy atractivas, sin embargo, la tecnología PEMFC se enfrenta a algunas dificultades que ralentizan su entrada en el mercado, a pesar de haber mostrado su viabilidad técnica. Los factores que influyen en el funcionamiento fiable y correcto de la célula PEM son: la gestión del agua, del calor, la degradación química de la membrana polimérica, la estabilidad operacional, la eficiencia energética, la cohesión entre los diferentes elementos del conjunto membrana-electrodo y la contaminación de los elementos de la célula.

El objetivo principal de esta tesis ha sido aportar un conocimiento adicional al desarrollo de las células de combustible de membrana de intercambio iónico para conseguir una mayor eficiencia, haciendo especial énfasis en el análisis y la modelización de los fenómenos de electromigración a través de la membrana polimérica. Se han estudiado varios de los aspectos que afectan al rendimiento de las células PEM como son la influencia de las diferentes variables de operación, el estado físico-químico de la membrana polimérica, la influencia de las variables de prensado de los electrodos, las técnicas de preparación del MEA, la estabilidad del sistema y, finalmente, el análisis de respuestas transitorias o inestables mediante un modelo de gestión de la humedad.

La experimentación se ha realizado en una célula de combustible comercial PEM de 5 cm² dotada con los equipos para el control de las variables y para la realización de las diferentes medidas: módulo de control del caudal, presión y temperatura, fuente de alimentación, potencióstato/galvanostato y humidificador de gases.

Para alcanzar el objetivo último de esta tesis doctoral ha sido necesaria preliminarmente la puesta a punto de toda la metodología experimental, así como

todas las técnicas de caracterización y análisis del conjunto membrana-electrodo (MEA). En este sentido ha ocupado un lugar relevante, las técnicas de acondicionamiento de las membranas poliméricas comerciales y las técnicas de preparación del MEA. En la memoria se describen los resultados obtenidos por prensado en caliente de membranas y electrodos obtenidos por las diferentes técnicas que se describen en la bibliografía específica.

Las técnicas de análisis más empleadas en este trabajo han sido las curvas de polarización, espectroscopía de impedancias, voltamperometría lineal y voltamperometría cíclica, que han permitido obtener una información exhaustiva sobre las características y el estado del MEA a través del área electroquímicamente activa (ECA), la permeabilidad de la membrana al hidrógeno, las resistencias de los diferentes elementos del MEA, la movilidad protónica y la potencia máxima generada, entre otros parámetros de interés.

Del estudio de la influencia de las variables de operación en el funcionamiento de la célula de combustible, se ha comprobado que la mayor densidad de potencia se obtiene para una temperatura alrededor de los 80°C, donde el balance entre la cantidad de agua evaporada y la cantidad de agua producida es el adecuado. El funcionamiento de la célula de combustible mejora de forma lineal al aumentar la presión de operación y la potencia liberada es máxima al acondicionar la membrana en forma protonada. Se ha encontrado caudal (10 (cm³N aire/min)/cm² área electrodo) óptimo a partir del cual la potencia liberada y la densidad de corriente límite generada no se ven favorecidas por un aumento de la cantidad de gas alimentado. De las diferentes técnicas de conformación del MEA ensayadas, se ha establecido que la técnica de lámina fina es la más adecuada debido a la sencillez con la que se lleva a cabo y a los resultados obtenidos.

A través de diferentes métodos de acondicionamiento se ha determinado el efecto del estado iónico y de hinchamiento de la membrana polimérica en el transporte de protones – caracterizado a través del coeficiente de difusión efectivo - en una célula de electromigración así como sobre el rendimiento de una célula de combustible. El mayor coeficiente de difusión se ha obtenido para la membrana acondicionada en forma sódica y los valores más bajos para las membranas protonadas. Se ha

apreciado que un aumento en el nivel de hinchamiento de la membrana favorece los procesos de difusión asociados al transporte de protones.

En el acondicionamiento de las membranas poliméricas se produce un compromiso entre el tamaño de poro para facilitar un flujo adecuado de protones y la resistencia óhmica asociada al espesor de la membrana.

El proceso de acondicionamiento que confiere a la membrana polimérica de las mejores características físicas y electroquímicas para su uso en células de combustible PEM ha sido obtenido con MEAs conformados con membranas acondicionadas según el esquema siguiente: $\text{RSO}_3\text{K-Na}^{\oplus} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 3\% (100}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{HNO}_3 \text{ 0,5M (100}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \text{ (100}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H}$.

Por otra parte, al modificar la membrana Nafion con sílice se evita o se atenúa el proceso de deshidratación a altas temperaturas de operación o a bajas humedades relativas de los gases. La presencia de sílice mejora el funcionamiento de la célula de combustible, ya que aumenta la humedad de la membrana polimérica y de los electrodos. La movilidad del protón en la membrana se ha mejorado disminuyendo el diámetro de partícula de la sílice así como al utilizar sílice modificada con grupos tiol. Estos dos parámetros hacen que la densidad de corriente liberada por la célula de combustible PEM aumente a bajos potenciales. Se observa que para diámetros de partícula mayores a 20 nm se modifica la cohesión de la membrana y esto provoca una disminución en la cantidad de hidrógeno que permea a través del polímero.

Los procesos de gestión, conducción e hidratación tienen una gran influencia en el funcionamiento de la célula de combustible y sobre el rendimiento del sistema. En este sentido, las variables de prensado del MEA, especialmente el tiempo y la presión conducen a electrodos más compactos y de porosidad menor, lo que favorece los procesos de condensación del agua. Sin embargo, los valores de las variables de prensado que confieren al MEA de las mejores características, mejor contacto entre las diferentes fases y mejor rendimiento son 120°C, 5 min y 50 kg/cm².

Al realizar el estudio de la influencia de las dos técnicas empleadas para conformar los conjuntos membrana-electrodo, se ha visto que la técnica de transferencia sobre

blanco de Teflon[®] (DECAL) confiere al conjunto membrana-electrodo de mejores características físicas, aunque es necesario llegar a un equilibrio entre el espesor de la membrana y la cantidad de hidrógeno permeada.

Por último, se ha estudiado la estabilidad del sistema en diferentes condiciones de operación. Para ciertas condiciones, se producen ciclos de secado-humidificación que hacen que la densidad de corriente generada por la célula de combustible fluctúe. Es importante determinar cuáles son los caudales y las humedades para las que el balance de agua suministrada, agua generada y agua arrastrada sea el adecuado para mantener una buena hidratación de la membrana y evitar estos ciclos que producen un funcionamiento inestable de la célula de combustible, y por lo tanto, energéticamente menos efectivo.

Con el fin de explicar este tipo de comportamiento inestable de la célula, se ha utilizado un modelo pseudo-estacionario de gestión de la humedad. Se ha observado que la potencia generada puede ser aumentado trabajando bajo condiciones de operación adecuadas y con membranas que tengan una mayor retención de agua.

A partir del análisis de las respuestas transitorias, se ha establecido que con contenidos de agua local inferiores a 2 mol H₂O/mol SO₃⁻ se producen pérdidas óhmicas muy elevadas debido a que la membrana Nafion presenta un comportamiento de cuello de botella para el transporte del protón.

En esta tesis, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el estudio de las respuestas transitorias y de la gestión de la humedad, se ha establecido que un control exhaustivo de la deshidratación en la zona del ánodo durante la operación así como el uso de membranas con mayor conductividad a bajas humedades ha conducido a un menor arrastre electro-osmótico, mejor hidratación de la membrana gracias a la mayor movilidad del agua que ha mejorado notablemente los procesos globales de la célula PEM.

INDICE

CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS	13
2.1.- Célula de combustible	15
2.2.- Una breve historia de las células de combustible	17
2.3.- Tipos de células de combustible	19
2.4.- Funcionamiento de una célula de combustible PEM	21
2.5.- Electroquímica de la célula de combustible PEM	22
2.5.1.- Trabajo eléctrico teórico	22
2.5.2.- Potencial o voltaje teórico de la célula de combustible	24
2.5.3.- Efecto de la temperatura	25
2.5.4.- Efecto de la presión	26
2.5.5.- Eficiencia de la célula	27
2.6.- Modelos teóricos	28
2.6.1.- Principios y modelo teórico de las curvas de polarización	29
2.6.2.- Principios y modelos teóricos de la espectroscopía de impedancia	32
2.6.2.1.- Definición de la impedancia	33
2.6.2.2.- Presentación de los datos de impedancia	35
2.6.2.3.- Modelos teóricos de la espectroscopía de impedancia	36
- <i>Modelo de circuito equivalente homogéneo</i>	38
- <i>Modelo de circuito equivalente de elementos distribuidos</i>	40
2.7.- Bibliografía	41
CAPÍTULO 3.- OBJETIVOS	45

CAPÍTULO 4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	49
4.1.- Equipo experimental	51
4.1.1.- Célula de combustible PEM	51
4.1.1.1.- Membrana polimérica	54
4.1.1.2.- Lámina difusora de gases	55
4.1.1.3.- Juntas de silicona, placas de cierre y colectores de corriente	55
4.1.2.- Potenciostato y sistema de control de caudales	56
4.1.3.- Potenciostato/Galvanostato	57
4.1.4.- Sistema de humidificación	57
4.1.5.- Operación de la célula de combustible	58
4.2.- Caracterización de las membranas poliméricas	58
4.2.1.- Características físico-químicas de la membrana	58
4.2.2.- Ensayos en célula de electromigración	63
4.2.2.1.- Célula de electromigración	63
4.2.2.2.- Modo de operación	64
4.3.- Preparación de membranas poliméricas	64
4.3.1.- Reactivos	64
4.3.2.- Acondicionamiento	65
4.3.2.1.- No térmico	67
4.3.2.2.- Térmico	67
4.3.2.3.- Súper-extendido	68
4.3.3.- Membranas Nafion [®] modificadas (SiO ₂)	68
4.3.3.1.- Síntesis de sílice	68
4.3.3.2.- Conformación de las membranas modificadas	69
4.4.- Preparación del MEA	70
4.4.1.- Reactivos	70
4.4.2.- Modo de operación	70
4.4.2.1.- Preparación de membranas Nafion	70
4.4.2.2.- Preparación de los electrodos	71
4.4.2.3.- Conformación del conjunto membrana-electrodo	72

4.5.- Caracterización y análisis del MEA	73
4.5.1.- Curva de polarización	73
4.5.2.- Espectroscopía de impedancia	76
4.5.3.- Voltamperometría cíclica	78
4.5.4.- Voltamperometría lineal	79
4.5.5.- Microscopía electrónica de barrido	81
4.6.- Bibliografía	82
CAPÍTULO 5.- PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO. EXPERIMENTOS PREVIOS	85
5.1.- Puesta a punto y montaje	87
5.2.- Efecto de los parámetros operacionales	89
5.2.1.- Temperatura de operación	90
5.2.2.- Presión de operación	95
5.2.3.- Disposición del circuito de circulación de los gases	97
5.2.4.- Caudal de oxidante	99
5.2.5.- Gas oxidante	105
5.2.6.- Membrana polimérica	107
5.3.- Puesta a punto de las técnicas de preparación del conjunto membrana-electrodo (MEA)	111
5.4.- Bibliografía	114
CAPITULO 6.- ACONDICIONAMIENTO DE LA MEMBRANA POLIMÉRICA. MODIFICACIONES Y MEJORAS.	117
6.1.- Membrana de intercambio iónico	119
6.2.- Propiedades de las membranas para células de combustible	121
6.3.- Principales limitaciones de las membranas perfluoradas	123

6.4.- Efecto del acondicionamiento de la membrana	124
6.4.1.- Movilidad del protón	125
6.4.2.- Rendimiento en la célula de combustible	131
6.4.2.1.- Membrana polimérica	131
6.4.2.2.- Conjunto membrana-electrodo	134
6.4.2.3.- Efecto del espesor de la membrana en el funcionamiento de la célula de combustible PEM	146
6.5. Influencia de la SiO₂ en la célula PEM	147
6.5.1.- Caracterización de las membranas PEM	150
6.5.2.- Efectos observados en las membranas dopadas con sílice	153
6.5.2.1.- Mejora de la movilidad del protón	153
6.5.2.2.- Tamaño de partícula de la sílice	160
6.5.2.3.- Sílice tiolizada	165
6.6.- Bibliografía	169
CAPÍTULO 7.- PREPARACIÓN DEL CONJUNTO MEMBRANA-ELECTRODO	175
7.1.- Técnicas de preparación del conjunto membrana-electrodo	177
7.2.- Influencia de las variables del prensado de los electrodos en el funcionamiento de una célula PEM	180
7.2.1.- Temperatura	182
7.2.2.- Tiempo	194
7.3.3.- Presión	203
7.3.- Comparativa de técnicas de preparación del MEA	212
7.4.- Bibliografía	220
CAPÍTULO 8.- RESPUESTAS TRANSITORIAS E INESTABLES	223
8.1.- Caudal de gas oxidante	226
8.1.1.- Caudal de aire	227
8.1.2.- Caudal de oxígeno	229
8.2.- Humedad simétrica	231
8.3.- Humedad del cátodo	234
8.4.- Humedad del ánodo	236

8.5.- Análisis de las respuestas transitorias mediante un modelo de gestión de la humedad	238
8.5.1.- Comportamiento transitorio de las células de combustible	238
8.5.2.- Modelo de gestión y parámetros del modelo	241
8.5.3.- Gestión del agua en estado estacionario	253
8.5.4.- Aplicación del modelo de gestión de la humedad al análisis de las respuestas transitorias	257
8.6.- Bibliografía	261
 CAPÍTULO 9.- CONCLUSIONES	 265

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN.

Las células de combustible de membrana polimérica (PEMFC) constituyen uno de los elementos clave de cara al sistema energético del futuro, basado en la electricidad, con el hidrógeno como vector energético principal. Estas células de combustible tienen características muy atractivas: alta densidad de potencia, rápido arranque, alta eficiencia,...lo que las convierte en una prometedora tecnología energética. Se han llevado a cabo muchos avances en el desarrollo de las células de combustible PEM: la carga de catalizador ha sido reducida, la densidad de potencia ha aumentado e incluso han sido presentados diferentes prototipos de vehículos que incluyen este tipo de mecanismo.

Sin embargo, la tecnología PEMFC aún se enfrenta a algunas dificultades que están ralentizando su proceso de introducción en el mercado, a pesar de haber demostrado su viabilidad técnica. Algunas barreras comerciales derivan de los principales desafíos tecnológicos de este sistema: reducción de costes de producción (platos bipolares, catalizador, membrana,...), infraestructuras de suministro y almacenamiento de hidrógeno, simplificación del sistema y de la pila, y empleo de materiales medioambientalmente compatibles y de bajo coste.

No obstante, las principales dificultades derivan, fundamentalmente, de la insuficiente durabilidad, la fiabilidad y el bajo rendimiento obtenido. Los factores que influyen en el funcionamiento fiable y correcto de la célula PEM son:

- Gestión del agua y del calor.
- Estado y degradación química de la membrana polimérica.
- Estabilidad operacional y eficiencia energética.
- Cohesión entre los diferentes elementos del conjunto membrana-electrodo (MEA).
- Contaminación de los elementos de la célula (CO e hidrocarburos ligeros).

El tiempo de vida fijado por el Departamento de Energía para el 2010 exige que las células de combustible PEM alcancen 5000 horas para aplicaciones móviles y 40000 horas para aplicaciones estacionarias (Escobedo y cols., 2006; Borup y cols., 2004; Yan y cols., 2006). Actualmente, estos tiempos de vida fijados sólo se alcanzan en las mejores condiciones de laboratorio.

Las membranas perfluoradas con grupos ácidos sulfónicos están siendo objeto de profunda atención en la bibliografía. Actualmente, el polímero más utilizado en el desarrollo de las células de combustible de membrana polimérica es el Nafion[®], que fue sintetizado en 1996 por la compañía DuPont. La membrana Nafion[®] está constituida por una matriz de politetrafluoroetileno, a la que le han sido añadidos durante su proceso de síntesis grupos funcionales ácidos $-\text{SO}_3\text{H}$. Este tipo de polímeros combinan la alta hidrofobicidad del esqueleto perfluorado con la alta hidrofiliidad de los grupos ácidos sulfónicos. Una de las propiedades de las membranas que más influyen en el correcto funcionamiento de estas células de combustible es la conductividad de protones que se encuentra determinada por el nivel de hidratación de los grupos sulfónicos. Por esta razón, es uno de los factores que afectan al rendimiento de la célula de combustible. En presencia de agua, los grupos sulfónicos de la membrana pueden disociarse y los protones adquieren movilidad gracias a su esfera de hidratación, y así pueden moverse con libertad a través de la estructura hidrofóbica y proporcionan a la membrana de la capacidad de transferir los protones.

El grado máximo de hidratación que se puede alcanzar depende en gran medida de la técnica de pretratamiento empleada (Parrondo y cols., 2008; Slade y cols., 2002), ya que en esta etapa se selecciona el ambiente químico de la disolución intraparticular y se modifica la elasticidad de la matriz polimérica. Las membranas perfluoradas pueden presentar varios estados de hidratación, uno de ellos es un estado de hidratación superextendido que se consigue tratando la membrana polimérica con polietilenglicol a elevadas temperaturas, después de una hidrólisis alcalina (Berezina y cols., 2002; Nemat-Nasser y Zamani, 2003). Uno de los cambios necesarios para alcanzar un buen rendimiento de las PEMFC es alcanzar la hidratación efectiva en la estructura ionomérica de la membrana.

En las últimas décadas, grandes mejoras han sido llevadas a cabo mediante la preparación y la modificación de membranas de electrolito polimérico. Una de estas mejoras es la introducción de partículas inorgánicas en el interior de la matriz polimérica, que actúan como absorbedores de agua y conductores de protones. Estas membranas modificadas son capaces de mantener un estado de buena hidratación incluso a altas temperaturas. La adición de óxidos metálicos inorgánicos (Si, Ti, Zr) dentro de la membrana polimérica ha sido publicado como un método efectivo para

mejorar la retención de agua de las membranas (Hogarth y cols., 2005; Hichner y cols., 2007). El óxido de titanio es un buen candidato ya que mantiene la hidratación de la membrana y las propiedades mecánicas de la membrana se pueden mejorar bajo ciertas condiciones de operación (Ramani y cols., 2004). Shao y cols. (2006) prepararon una membrana modificada inorgánica mediante la impregnación de Nafion 115 con un recubrimiento de una solución de Nafion[®] y de TiO₂. Con el mismo objetivo de mejorar la hidratación, Costamagna y cols. (2002) sintetizaron dos tipos de polvos porosos de óxido de titanio por un proceso sol-gel modificado. Wang y cols. (2008) prepararon y evaluaron membranas modificadas de Nafion[®] con nanopartículas de sílice funcionalizadas, ácido fosfónico y sílice coloidal en PEMFC operando a elevadas temperaturas y bajas humedades relativas. Encontraron que la conductividad de las membranas modificadas mejoraba un 24 % respecto a la membrana Nafion[®] sin modificar, a una temperatura de operación de 85 °C.

Otro de los materiales inorgánicos que ha sido considerado para la preparación de membranas modificadas en aplicaciones de células de combustible es el fosfato de boro (BPO₄) ya que presenta una alta conductividad protónica y tiene la habilidad de retener el agua (Mikhailenko y cols., 2001; Zaidi, 2005). Cho y cols. prepararon en 2008 membranas modificadas SPEEK/BPO₄ para células de combustible de electrolito polimérico. Observaron que la conductividad protónica de las membranas modificadas aumentaba con la cantidad de BPO₄ por encima del 40 % (en peso) debido al aumento del tamaño de partícula del fosfato.

Otra de las observaciones que hicieron estos autores, fue que en el proceso sol-gel in situ, el tiempo de reacción y la temperatura no influían en la conductividad protónica y en el tamaño de las partículas de BPO₄. Por el contrario, la forma iónica de la solución del polímero para las membranas modificadas influye significativamente en el tamaño de las partículas. Cho y cols. (2008) recomiendan para la preparación de membranas modificadas mediante el método sol-gel in situ, el uso de polímeros en forma H⁺. Higuchi y cols. en 2004 prepararon unos electrodos para operación a alta temperatura usando un electrolito modificado con otro material inorgánico, en concreto, borosiloxano (BSO).

Como se ha comentado anteriormente, otro de los efectos que tiene gran importancia en el rendimiento es la estabilidad que presentan las señales obtenidas por las células. Diversos autores (Atkins y cols., 2004; Yalcinoz y Alam, 2008; Chen y Zhou, 2008; McKay y cols., 2008) han observado la presencia de fuertes periodos de fluctuación en la corriente y en la resistencia de la célula a medida que la humedad de los gases reactantes disminuye. Estos autores atribuyen estos periodos de fluctuación a posibles ciclos de deshidratación-hidratación que pueden explicar este comportamiento.

Otro de los factores que influyen en el funcionamiento de la célula es la cohesión entre los diferentes elementos del conjunto membrana-electrodo (MEA). Hay dos métodos convencionales para fabricar las láminas de catalizador y los MEAs. Uno de ellos, consiste en la preparación de una tinta con el electrocatalizador, el ionómero y PTFE que se deposita en la lámina de difusión del gas (Lindstrom, 1987). Éstas se unen a la membrana para conseguir un buen contacto entre los diferentes elementos por un proceso *hot-press*. En este tipo de MEA, es difícil establecer un buen contacto iónico entre los electrodos y la membrana.

En el segundo método, la tinta catalítica se aplica directamente a la membrana o primero sobre un material (PTFE) antes de transferirlos a la membrana (Gasteiger y cols., 2004). Este último método proporciona una alta adhesión entre la membrana y las láminas de catalizador, lo cual disminuye la resistencia interfacial y mejora la utilización de Pt y el funcionamiento de la PEMFC.

El ensamblaje de conjunto membrana-electrodo se realiza normalmente por prensado en caliente (*hot-press*). El funcionamiento del MEA en las células de combustible se ve influenciado por la estructura de los electrodos. Este proceso se ha llevado a cabo de forma empírica, de tal forma que para las membranas perfluoradas se han encontrado las condiciones óptimas para una máxima durabilidad y prestaciones. Así Liu y cols. (2003) estudiaron el efecto de las condiciones del proceso *hot-press* en el funcionamiento de la célula de combustible mediante espectroscopia de impedancia. Obtuvieron que la presión de prensado con la cual se obtenían mejores resultados era de 7,5 MPa. Posteriores estudios demostraron que un aumento del 25 % en la potencia se puede alcanzar controlando la presión del proceso de fabricación del MEA a través de la generación de porosidad de los electrodos, observando que el rendimiento del MEA

depende de la porosidad total del conjunto membrana electrodo. Una gran parte de la porosidad total puede ser generada reduciendo la presión del proceso *hot-press* (Che y Tsao, 2006).

El proceso *hot-press* pretende, finalmente, mejorar la integridad y la adhesión de las láminas (Towne y cols., 2007) de modo que la clave para un buen MEA es lograr una buena unión entre las tres fases (membrana-electrodo-catalizador), una relación entre la conductividad eléctrica e iónica con la adecuada porosidad para permitir el transporte del gas, protones y electrones. Siguiendo en esta línea de trabajo Bayrakçeken y cols. (2008) estudiaron los efectos de varios factores en el rendimiento de una célula de combustible, entre ellos las condiciones de *hot-press* de las láminas de difusión del gas. Entre los resultados obtenidos, se encontró que el mayor rendimiento se obtenía con el MEA preparado sin ningún tipo de procesado.

Con el fin de mejorar el rendimiento de las células de combustible PEM, en la actualidad se está tratando de reducir la pérdida de energía que se produce durante el funcionamiento de la célula. Este aspecto se mejora bien aumentando la temperatura de operación, como se ha indicado en los párrafos anteriores, o bien disminuyendo la resistencia eléctrica entre ambos electrodos. En este último caso, es importante realizar un estudio de las diferentes variables que influyen en el proceso de ensamblaje de la membrana-electrodo.

Chen y Tsao (2006) observaron que el funcionamiento del conjunto membrana-electrodo en las células de combustible se veía afectado por la estructura de los electrodos. Determinaron que controlando la presión ejercida durante el proceso de fabricación del MEA se producía un aumento de hasta el 25 % en la potencia. Del mismo modo, Towne y cols. (2007) determinaron que el proceso de ensamblaje mejoraba la integridad y la adhesión de las diferentes láminas que conforman el MEA. La clave para conseguir un buen MEA es lograr una buena interconexión entre las diferentes fases, así como que la relación entre la conductividad iónica y eléctrica y la porosidad sea la adecuada para permitir el transporte de gas, protones y electrones.

El último de los factores que influye en la durabilidad y rendimiento de las células de combustible es el envenenamiento debido a varios contaminantes, tales como el CO.

Recientes progresos en el estudio de las células de combustible han sido enfocados a la necesidad de desarrollar células de combustible que operen a altas temperaturas. Hay varias razones por las que elevar la temperatura de operación:

- Se mejoran las cinéticas electroquímicas de ambos electrodos.
- La gestión del agua puede ser simplificada ya que únicamente hay que tener en cuenta un estado del agua.
- El sistema de enfriamiento se simplifica debido a los gradientes de temperatura entre la célula de combustible y el refrigerante.
- Un calor residual puede ser recogido como una fuente de energía práctica.
- La tolerancia del catalizador del ánodo al CO aumenta.
- La eficiencia de la célula puede ser considerablemente aumentada.

Los gases reformados, generalmente, contienen altas trazas de CO los cuales se adsorben fuertemente en la superficie del Pt, ocupando los centros de la reacción de oxidación del hidrógeno. Las trazas de CO reducen dramáticamente la actividad del Pt o de las aleaciones de Pt en el ánodo. Una solución a este problema es trabajar a altas temperaturas de operación, para aliviar la adsorción del CO en el catalizador. Es bien conocido que la adsorción del CO en el Pt se asocia con una alta entropía negativa, indicando que la adsorción está fuertemente favorecida a bajas temperaturas y desfavorecida a altas temperaturas (Vogel y cols., 1975; Dhar y cols., 1986; Li y cols., 2003). Benzinger en 1991 observaron que operando a altas temperaturas se aumenta la capacidad del ánodo de la célula de combustible para funcionar en presencia de pequeñas cantidades de CO ya que se disminuye la cantidad absorbida en la superficie catalítica. Resultados similares de adsorción fueron obtenidas por Adjemian y cols., 2002 y Malhotra y Datta, 1997.

A lo largo de este trabajo son varios los aspectos que afectan al rendimiento de la célula de combustible PEM que han sido estudiados y que se desarrollarán en los capítulos posteriores. Algunos de estos factores son: la gestión del agua, el estado de la membrana polimérica y la cohesión entre los diferentes elementos del MEA.

1.1. BIBLIOGRAFÍA

Adjemian K.T., Lee S.J., Srinivasan S., Benziger J., Bocarly A.B., *Silicon oxide Nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80-140 °C*, J. Electrochem. Soc. 149 (2002), A256-A261.

Atkins J.R., Savett S.C., Creager S.E., *Large-scale current fluctuations in PEM fuel cells operating with reduced feed stream humidification*, J. Power Sources 128 (2004), 201-207.

Bayrakçeken A., Erkan S., Türker L., Eroglu I., *Effects of membrane electrode assembly components on proton exchange membrane fuel cell performance*, J. Hydrogen Energy 33 (2008), 165-170.

Benziger J.B., *Thermochemical methods for reaction energetics on metal surfaces*, E. Shustovorich (Ed.), Metal-Surface Reaction Energetics: Theory and Applications to Heterogeneous Catalysis, Chemisorption, and Surface Diffusion, VCH (1991), 53-108.

Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A., *Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophilic and electrotransport properties*, J. Membrane Sci. 209 (2002), 509-518.

Borup R., Inbody M., Davey J., Wood D., Garzon F., Tafoya J., Xie J., Pacheco S., *DOE Hydrogen Program, FY 2004 Annual Progress Report* (2004), 579-584.

Chen C.Y., Tsao C.S., *Characterization of electrode structures and the related performance of direct methanol fuel cell*, J. Hydrogen Energy 31 (2006), 391-398.

Chen J., Zhou B., *Diagnosis of PEM fuel cell stack dynamic behaviours*, J. Power Sources 177 (2008), 83-95.

Cho E., Park J., Park S., Choi Y., Yang T., Yoon Y., Kim C., Lee W., Park S., *A study on the preferable preparation method of SPEEK/BPO₄ composite membranes via in situ sol-gel process*, J. Membr. Sci. 318 (2008), 355-362.

Costamagna P., Yang C., Bocarsly A., Srinivasan S., *Nafion[®] 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFC above 100 °C*, *Electrochim. Acta* 47 (2002), 1023-1033.

Dhar H.P., Christner L.G., Kush A.K., *Performance study of a fuel cell Pt-on-C anode in presence of CO and CO₂, and calculation of adsorption parameters for CO poisoning*, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986), 1574-1582.

Escobedo G., Gummalla M., Moore R.B., *DOE Hydrogen Program, FY 2006 Annual Progress Report* (2006), 706-711.

Gasteiger H.A., Panels J.E., Yan S.G., *Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading*, *J. Power Sources* 127 (2004), 162-171.

Hichner M., Ghassemi H., Kim Y., Einsla B., McGrath J., *Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs)*, *Chem. Rev.* 104 (2007), 4587-4612.

Higuchi E., Uchida H., Fujinami T., Watanabe T., *Gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells using borosiloxane electrolytes*, *Solid State Ionics* 171 (2004), 45-49.

Hogarth W., Diniz da costa J., Lu G., *Solid acid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells*, *J. Power Sources* 142 (2005), 223-237.

Li Q.F., He R.H., Jensen J.O., Bjerrum N.J., *The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 °C*, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003), A1599-A1605.

Lindstrom R.W., *Electrocatalytic gas diffusion electrode employing thin carbon cloth layer*, US Patent 4647359 (1987)

Liu Y., Qiu X., Zhu W., Wu G., *Impedance studies on mesocarbon microbeds supported Pt-Ru catalytic anode*, *J. Power Sources* 114 (2003), 10-14.

Malhotra S., Datta R., *Membrane-supported nonvolatile acidic electrolytes allow higher temperature operation of proton-exchange membrane fuel cells*, J. Electrochem. Soc. 144 (1997), L23-L26.

McKay D.A., Siegel J.B., Ott W., Stefanopoulou A.G., *Parameterization and prediction of temporal fuel cell voltage behaviour during flooding and drying conditions*, J. Power Sources 178 (2008), 207-222.

Mikhailenko S.D., Zaidi S.M., Kaliaguine S., *Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes*, Catal. Today 67 (2001), 225.

Nemat-Nasser S., Zamani S., *Experimental study of Nafion and Flemion based ionic polymer metal composites (IPMCs) with ethylene glycol as solvent*, University of California, San Diego (2003).

Parrondo J., Barrio A., Mijangos F., Lombrana J.I., *Fuel cell electrode assemblies with preconditioning ion exchange membrane*, Ion Exchange Technology, Proceedings of 2008 Conference, (SCI) (2008), 141-148.

Ramani V., Kunz H., Fenton J., *Investigation of Nafion[®]/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation*, J. Membr. Sci. 232 (2004), 31-44.

Shao Z.G., Xu H., Li H., Hsing L., *Nafion-inorganic oxides membrane doped with heteropolyacids for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cell*, Solid State Ionics 177 (2006), 779-785.

Slade S., Campbell S.A., Ralph T.R., Walsh F.C., *Ionic Conductivity of an extruded Nafion 1100 EW series of membranes*, J. Electrochim. Soc. 149 (2002), A1556-1564.

Towne S., Viswanathan V., Holbery J., Rieke P., *Fabrication of polymer electrolyte membrane fuel cell MEAs utilizing inkjet print technology*, J. Power Sources 171 (2007), 575-584.

Vogel W., Lundquist L., Ross P., Stonehart P., *Reaction pathways and poisons-II: The rate controlling step for electrochemical oxidation of hydrogen on Pt in acid and poisoning of the reaction by CO*, *Electrochim. Acta.* 20 (1975), 79-93.

Wang K., McDermid S., Li J., Kremliaikova N., Kozak P., Song C., Tang Y., Zhang J. Zhang J., *Nanoacid functionalized silica Nafion composite membrane for PEMFC operating at elevated temperature/low relative humidity*, *J. Power Sources* 184 (2008), 99-103.

Yalcinoz T., Alam M.S., *Dynamic modelling and simulation of air-breathing proton exchange membrane fuel cell*, *J. Power Sources* 182 (2008), 168-174.

Yan Q., Toghiani H., Lee Y.-W., Liang K., Causey H., *Effect of sub-freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components*, *J. Power Sources* 160 (2006), 1242-1250.

Zaidi S.M., *Preparation and characterization of composite membranes using blends of SPEEK/PBI with boron phosphate*, *Electrochim. Acta* 50 (2005), 4771.

CAPÍTULO 2
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

2.1. CÉLULA DE COMBUSTIBLE

Una célula de combustible es un convertidor energético cuya función principal es transformar la energía química del combustible de una forma directa en corriente eléctrica continua. Un proceso de generación de electricidad típico involucra numerosos pasos de conversión de energía, como pueden ser:

- La combustión del combustible que convierte la energía química del combustible en calor.
- Este calor es, entonces, utilizado para evaporar agua y generar vapor de agua.
- El vapor se utiliza para mover una turbina, en la que la energía térmica se convierte en energía mecánica.
- La energía mecánica es utilizada para generar electricidad en un generador.

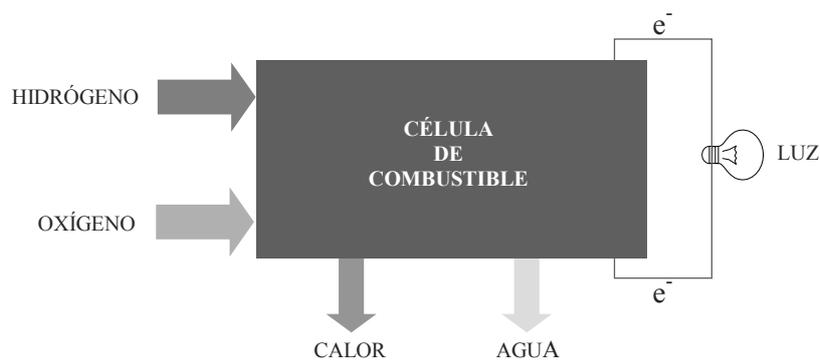
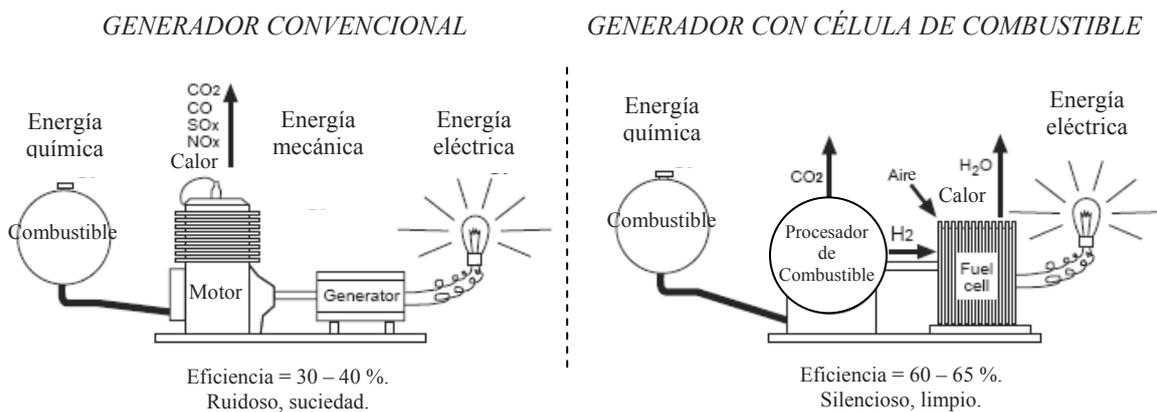


Figura 2.1. (a) Comparación entre las dos tecnologías para la generación de electricidad: la convencional y por medio de células de combustible; (b) La célula de combustible.

Una célula de combustible sortea todos estos procesos y genera electricidad en un único paso (Figura 2.1).

Debido a esta simplicidad, las células de combustible atraen la atención de un gran número de investigadores. Este tipo de dispositivo es más simple y por lo tanto menos caro y más eficiente que los cuatro procesos anteriormente citados. Pero esto, hoy por hoy, todavía no es cierto aunque las células de combustible están siendo objeto de un gran desarrollo.

Una célula de combustible es en algunos aspectos similar a una batería ya que está dotada de electrolito, electrodo positivo y negativo y genera una corriente eléctrica continua a partir de las reacciones electroquímicas (Figura 2.2). Sin embargo, a diferencia de una batería, una célula de combustible necesita de una continua alimentación tanto de combustible (H_2) como de oxidante (O_2) y sus electrodos no sufren cambios químicos.

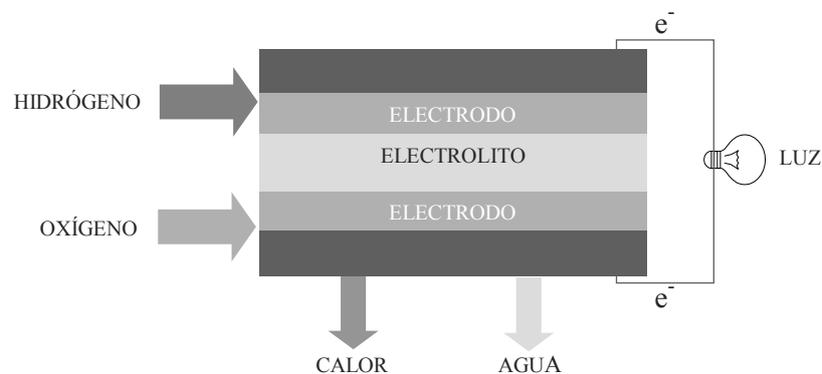


Figura 2.2. Esquema de una célula de combustible.

Los reactantes típicos de una célula de combustible son el hidrógeno y el oxígeno en estado gaseoso. Sin embargo, no tienen por qué estar presentes en su forma pura. El H_2 puede ser alimentado mezclado con otros gases (tales como CO_2 , N_2 , CO ,...), formando parte de hidrocarburos tales como gas natural (CH_4) o como hidrocarburo líquido (tales como el metanol).

2.2. UNA BREVE HISTORIA DE LAS CÉLULAS DE COMBUSTIBLE

En la Figura 2.3 se puede observar la línea del tiempo de la historia del desarrollo de las células de combustible.

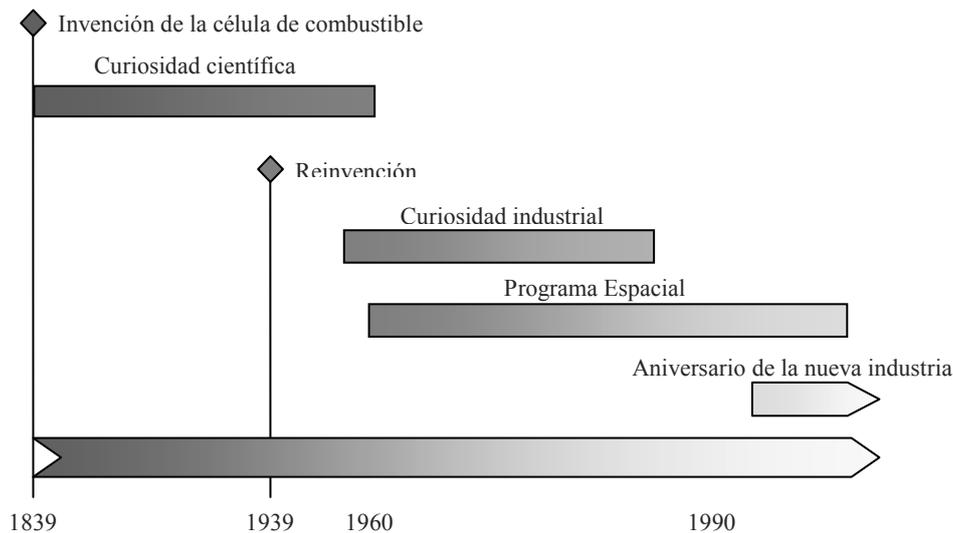


Figura 2.3. Línea del tiempo de la historia de las células de combustible.

El descubrimiento del principio de operación de la célula de combustible es atribuido a Sir William Grove en 1839 (Grove, 1839) aunque parece que el científico suizo Christian F. Shoenbein descubrió, independientemente, los mismos efectos al mismo tiempo o incluso un año antes (Bossel, 2000). Sin embargo, a pesar de intentos esporádicos de fabricar un dispositivo práctico, la célula de combustible, o la “batería de gases voltaicos” como la llamaba Grove (Grove, 1842), permaneció casi un siglo como una curiosidad científica (Figura 2.4).

Chen en 2003 proporcionó una muy detallada descripción de estos tempranos desarrollos de células de combustible. Fue otro inglés, Francis T. Bacon, quién empezó a trabajar con células de combustible en 1937 y desarrolló una célula de combustible de 6 kW a finales de 1950. Sin embargo la primera aplicación práctica de células de combustible se dió en un programa espacial de los EE.UU. General Electric desarrolló la primera célula de combustible de membrana polimérica que fue usada en el Programa Gemini alrededor de 1960. Más tarde, el Programa Espacial Apollo utilizó las células de

combustible para generar electricidad como soporte de la vida, orientación y comunicaciones.

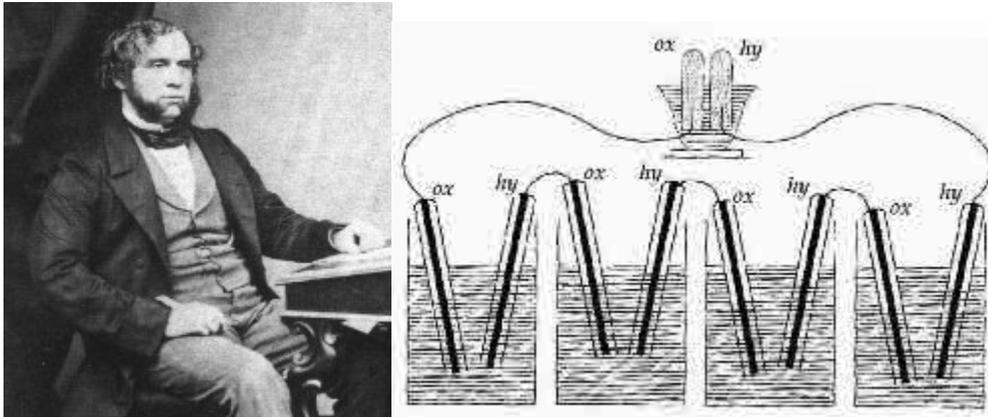


Figura 2.4. Experimento de la “batería de gas” de Grove.

A mitad de los 60 General Motors experimentó con furgonetas motorizadas con células de combustible (estas células de combustible fueron desarrolladas por Unión Carbide). Aunque las células de combustible han sido y son utilizadas satisfactoriamente en el Programa Espacial de EE.UU., todavía hoy no se han desarrollado lo suficiente para aplicaciones terrestres.

En 1989, Perry Energy Systems, una división de Perry Technologies, trabajando con una compañía canadiense, entonces emergente, presentaron un submarino motorizado con células de combustible de electrolito de membrana polimérica (PEM).

Unos años más tarde, Ballard Power Systems crearon unos autobuses motorizados con células de combustible y Energy Partners presentó, en el mismo año (1993), el primer coche de pasajeros dotado de células de combustible (Nadal y Barbir, 1994).

Las compañías automovilísticas, soportadas por el Departamento de Energía de EE.UU. continuaron en esa actividad y para finales del siglo casi todos los productores de coches habían fabricado y presentado un vehículo motorizado con células de combustible. El número de patentes mundiales relacionadas con las células de combustible (principalmente en EE.UU. y Japón) esta sufriendo un rápido aumento (Stone y Morrison, 2002) mostrando el interés continuo y la enorme implicación de la comunidad científica.

2.3. TIPOS DE CÉLULAS DE COMBUSTIBLE

De forma general, las células de combustible se clasifican según el tipo de electrolito que emplean variando de una a otra las condiciones de funcionamiento (temperatura, combustible empleado,...). En la Figura 2.5 y en la Tabla 2.1 se resumen las características y las reacciones que se producen en las diferentes células de combustible existentes: alcalinas (AFC), de óxido sólido (SOFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonatos fundidos (MCFC) y de membrana polimérica (PEMFC).

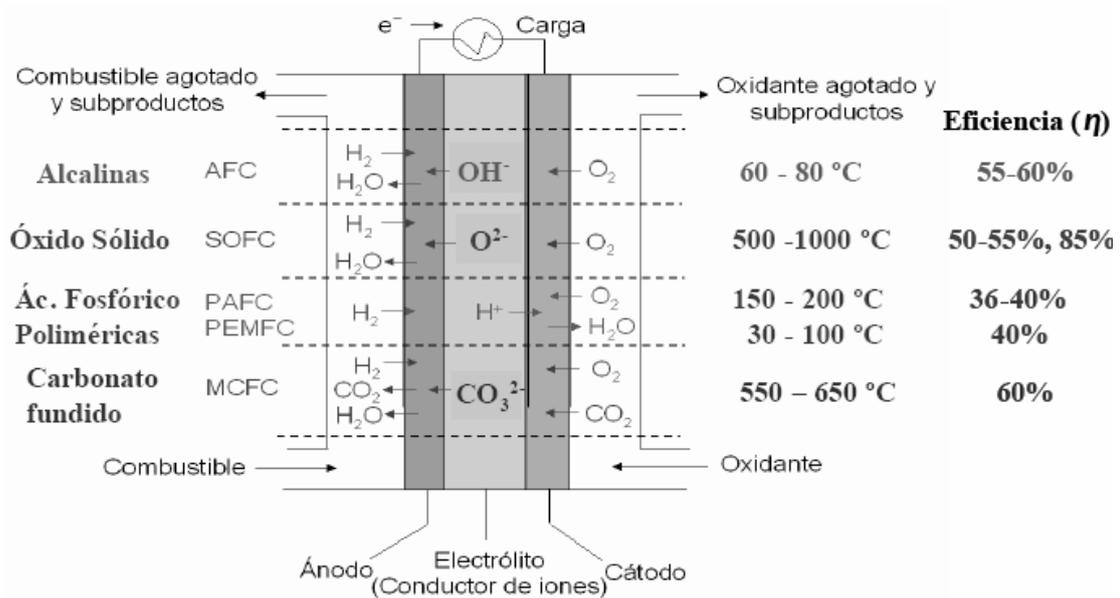


Figura 2.5. Principios físicos y electroquímicos de las células de combustible más estudiadas.

El desarrollo de este trabajo se basa en el estudio y optimización de los diferentes componentes de una célula de combustible de membrana de intercambio protónico PEMFC, que es una de las tecnologías más prometedoras para su aplicación en diversos campos: automóviles, portátiles,...).

Tabla 2.1. Resumen comparativo de los principales tipos de pilas de combustible.

TIPO Y SIGLAS EN INGLES	ELECTROLITO	TEMPERATURA	COMBUSTIBLE	APLICACIONES	VENTAJAS	DESVENTAJAS
PEM poliméricas	Nafion	60-100 °C	H ₂	-transporte -equipos portátiles -electricidad	baja temperatura, arranque rápido electrolito sólido (reduce corrosión, fugas, etc.)	la baja temperatura requiere catalizadores caros (Pt) y H ₂ puro.
AFC alcalinas	KOH (aq.)	90-100 °C	H ₂	-militares -espaciales	mejores prestaciones de corriente debido a su rápida reacción catódica.	requiere eliminar el CO ₂ de aire y combustible.
PAFC de ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	175-200 °C	H ₂	-electricidad	eficiencia de hasta un 85% (con cogeneración de calor y electricidad). Posibilidad de usar H ₂ impuro como combustible	catalizador de platino. corriente y potencia bajas. peso y tamaño elevados.
MCFC de carbonatos fundidos	carbonatos Li, Na, K	600-1000 °C	H ₂	-electricidad	ventajas derivadas de las altas temperaturas	las altas temperaturas aumentan la corrosión y ruptura de componentes
SOFC de óxido sólido	(Zr,Y)O ₂	800-1000 °C	H ₂	-electricidad	ventajas derivadas de las altas temperaturas. el electrolito sólido reduce corrosión, fugas, etc.	las altas temperaturas facilitan la ruptura de componentes
DMFC conversión directa de metanol	Nafion	60-100 °C	CH ₃ OH	-transporte -equipos portátiles -electricidad	combustible líquido, más cercano a la tecnología actual, más las ventajas de las PEM.	problemas derivados de la corrosión baja eficiencia

2.4. FUNCIONAMIENTO DE UNA CÉLULA DE COMBUSTIBLE PEM

Como ya se ha mencionado anteriormente, PEM significa electrolito de membrana polimérica o membrana de intercambio protónico. Esta tecnología ha captado una gran atención debido a su simplicidad, viabilidad y su rápida puesta en marcha. En el corazón de la célula de combustible PEM se encuentra la membrana polimérica que presenta unas características específicas. Una de estas propiedades es que el polímero es impermeable a los gases pero, por el contrario, conduce los protones.

Esta membrana que actúa como electrolito está situada entre dos electrodos conductores eléctricamente y porosos. El material y la forma con el que normalmente se fabrican estos componentes de la célula de combustible PEM, son mallas de carbón o papel de fibra de carbón. En la interfase entre los electrodos porosos y la membrana polimérica se encuentra una fina lámina con las partículas de catalizador, generalmente de platino soportado en carbón. En la Figura 2.6, se puede observar la configuración de la célula de combustible de membrana de intercambio protónico así como sus principios básicos de operación.

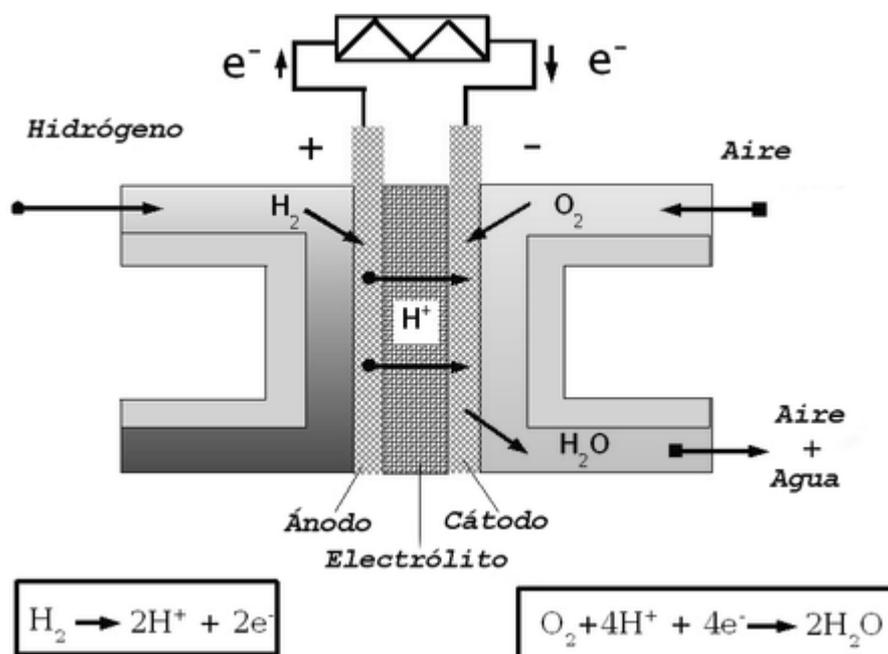


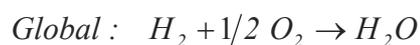
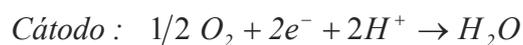
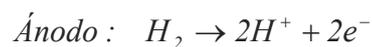
Figura 2.6. Diagrama de una célula de combustible en la que se observan los procesos básicos de operación.

Las reacciones electroquímicas tienen lugar en la superficie del catalizador, concretamente en la interfase entre el electrodo y la membrana. El hidrógeno, es alimentado por el lado del ánodo donde se disocia para dar protones y electrones. Los protones atraviesan la membrana mientras que los electrones viajan a través de los electrodos, de los colectores de corriente y del circuito externo en donde realizan trabajo útil y regresan al otro lado de la membrana. En el lado del cátodo, los electrones se encuentran con los protones y con el oxígeno que se alimenta como reactivo oxidante.

Las reacciones electroquímicas generan agua que es expulsada junto con el oxígeno que no ha reaccionado durante el proceso. El resultado neto de estas reacciones simultáneas es una corriente de electrones a través del circuito externo, o lo que es lo mismo, una corriente de electricidad directa (DC).

2.5. ELECTROQUÍMICA DE LA CÉLULA DE COMBUSTIBLE PEM

Una célula de combustible es un convertidor de energía química en energía eléctrica. Esta transformación se lleva a cabo mediante las reacciones electroquímicas que tienen lugar de forma simultánea en la interfase entre el electrolito y ambos electrodos. Dichas reacciones son:



En este apartado se proporcionan los conocimientos necesarios para entender el funcionamiento de las células de combustible y ver cómo las diferentes condiciones de operación afectan a dicho funcionamiento.

2.5.1. TRABAJO ELÉCTRICO TEÓRICO

La entalpía de la reacción de combustión del hidrógeno, o lo que es lo mismo, el poder calorífico del hidrógeno, representa la cantidad de calor que puede ser generada en la combustión completa de un mol de hidrógeno. Este calor del hidrógeno se utiliza como

una medida de la energía que entra en la célula, que a su vez, es la máxima cantidad de energía posible que se puede obtener a partir del hidrógeno. Sin embargo, se sabe que ésta no puede ser convertida completamente en electricidad.

En toda reacción química se produce entropía. Debido a este hecho, una parte de ese poder calorífico no puede ser convertido en electricidad. La parte de la entalpía de reacción que puede ser convertido en electricidad en una célula de combustible se corresponde con la energía libre de Gibbs, y viene dada por la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

Dicho en otras palabras, existen algunas pérdidas irreversibles en lo que se refiere a la conversión debidas a esta entropía, ΔS . Este incremento de la entropía, ΔS , se define como la diferencia entre las entropías de los productos y reactantes.

$$\Delta S = (s_f)_{H_2O} - (s_f)_{H_2} - 0.5 \cdot (s_f)_{O_2} \quad (2.2)$$

Los valores de las entalpías y entropías de formación de los reactantes y productos que intervienen en una célula de combustible, a 1 atm y 25 °C, se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Entalpías y entropías de formación de los reactantes y productos de una célula de combustible.

	h_f (kJ/mol)	s_f (kJ/mol K)
H ₂	0	0,131
O ₂	0	0,205
H ₂ O (l)	-286,02	0,069
H ₂ O (v)	-241,09	0,189

Por lo tanto, a 25 °C, de los 286,02 kJ mol⁻¹ de energía disponible, sólo 237,34 kJ mol⁻¹ pueden ser convertidos en energía eléctrica. El resto, 48,68 kJ mol⁻¹, se convierten en calor que podría aprovecharse mediante cogeneración. A otras temperaturas diferentes de 25 °C, como se verá más adelante, estos valores cambian.

2.5.2. POTENCIAL O VOLTAJE TEÓRICO DE LA CÉLULA DE COMBUSTIBLE

En general, el trabajo eléctrico se corresponde con el producto de la carga por el potencial o voltaje:

$$W_{el} = q \cdot E \quad (2.3)$$

donde W_{el} es el trabajo eléctrico en $J \text{ mol}^{-1}$, q la carga en $C \text{ mol}^{-1}$ y E el potencial en V . La carga total transferida en la reacción electroquímica que se produce en una célula de combustible por mol de H_2 consumido es igual a:

$$q = n \cdot N_A \cdot q_{el} \quad (2.4)$$

donde n es el número de electrones por molécula de H_2 ($2 \text{ electrones} \cdot \text{molécula}^{-1}$), N_A el número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}$) y q_{el} la carga de un electrón ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot \text{electrón}^{-1}$). El producto del número de Avogadro por la carga de un electrón es conocido como la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C} \cdot \text{electrón}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Por lo tanto, el trabajo eléctrico se puede expresar mediante la siguiente expresión matemática:

$$W_{el} = n \cdot F \cdot E \quad (2.5)$$

Como se ha mencionado anteriormente, la máxima cantidad de energía eléctrica generada por la célula es igual a la energía libre de Gibbs:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (2.6)$$

Igualando las Ecuaciones 2.5 y 2.6, se puede obtener el potencial teórico para la célula de combustible.

$$E = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} \quad (2.7)$$

El potencial teórico de una célula de combustible a la que se alimenta hidrógeno y oxígeno y cuyas condiciones de operación son de 1 atm y 25°C es de 1,23 V.

2.5.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA

El potencial teórico de la célula varía con la temperatura. Si se sustituye en la Ecuación 2.7 la expresión de la energía libre de Gibbs, Ecuación 2.1, se obtiene la siguiente expresión matemática:

$$E = -\left(\frac{\Delta H}{n \cdot F} - \frac{T \cdot \Delta S}{n \cdot F}\right) \quad (2.8)$$

En la ecuación anterior se puede observar cómo un aumento de la temperatura de la célula hace que disminuya el potencial teórico de la misma. Se debe indicar que tanto el incremento de la entalpia como el de la entropía son negativos (ver Tabla 2.2) y además ambos términos son función de la temperatura.

$$h_T = h_{298.15} + \int_{298.15}^T C_P \cdot dT \quad (2.9)$$

$$s_T = s_{298.15} + \int_{298.15}^T \frac{1}{T} \cdot C_P \cdot dT \quad (2.10)$$

A temperaturas por debajo de los 100 °C, los posibles cambios en los términos ΔH , ΔS y C_P son muy pequeños y, por lo tanto, despreciables. Como se muestra en la Tabla 2.3, el potencial teórico de la célula decrece con la temperatura. Sin embargo, en la operación de las células, en general, unas mayores temperaturas resultan en un mayor potencial. Esto es debido a que las pérdidas de voltaje o polarización de la célula disminuyen con la temperatura, y esta compensación positiva es mayor que el efecto negativo causado por el aumento de la temperatura.

Tabla 2.3. Variación de la entalpía, energía de Gibbs y entropía con la temperatura, para una célula de combustible de H_2/O_2 , y potencial teórico resultante.

T (K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)	E (V)
298,15	-286,02	-237,34	-0,1633	1,23
333,15	-284,85	-231,63	-0,1597	1,20
353,15	-284,18	-228,42	-0,1579	1,18
373,15	-283,52	-225,24	-0,1562	1,17

2.5.4. EFECTO DE LA PRESIÓN

Todas las ecuaciones anteriormente citadas son válidas para la presión atmosférica. Sin embargo, las células de combustible pueden operar a diferentes presiones, desde la atmosférica hasta los 6-7 bares. Mediante una serie de desarrollos matemáticos, se puede obtener la expresión matemática que relaciona la energía libre de Gibbs con las presiones parciales de los gases.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \left[\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}} \right] \quad (2.11)$$

Sustituyendo la expresión anterior en la Ecuación 2.7, se obtiene la ecuación de Nernst para la célula de combustible H_2/O_2 :

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left[\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right] \quad (2.12)$$

donde p_{H_2} , p_{O_2} y p_{H_2O} son las presiones parciales de los gases.

El comportamiento ideal de una célula de combustible se caracteriza por la ecuación de Nernst, Ecuación 2.12. Dicha ecuación da una relación entre el potencial ideal (E^0) para la reacción de la célula en condiciones estándar (1 atm. y 25 °C) y el potencial (E) a otras temperaturas y presiones parciales de reactantes y productos.

A partir de la ecuación de Nernst, se deduce que a mayores presiones de los reactantes el potencial de la célula aumenta. Por el contrario, si los reactantes están diluidos, por

ejemplo si se utiliza aire en vez de oxígeno puro, su presión parcial es proporcional a su concentración y consecuentemente el potencial disminuye.

2.5.5. EFICIENCIA DE LA CÉLULA

La eficiencia de cualquier dispositivo de conversión de energía se define como el cociente entre la energía útil producida y la energía alimentada. En el caso de las células de combustible, la energía útil de salida es la energía eléctrica producida, mientras que la de entrada es la entalpía del hidrógeno, es decir, el poder calorífico del hidrógeno.

El hidrógeno y el oxígeno pueden existir uno en presencia del otro a temperatura ambiente pero si la mezcla de ambos gases se calienta a 580°C explotan violentamente. Esta reacción de combustión puede ser forzada mediante una chispa, tal y como ocurre en los motores de combustión. El empleo de un catalizador y un electrolito, como en las células de combustible, puede aumentar la velocidad de reacción del hidrógeno y del oxígeno a bajas temperaturas. El proceso del motor de combustión es un proceso térmico, mientras que el que tiene lugar en una célula de combustible es electroquímico. La principal diferencia entre estos dos métodos de producción de energía útil es la eficiencia obtenida en cada uno de ellos.

Asumiendo que toda la energía libre de Gibbs pueda ser convertida en energía eléctrica, la eficiencia máxima posible (teórica o ideal) de una célula de combustible es:

$$\eta_i = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.13)$$

En condiciones estándar (298 K y 1 atmósfera), la variación de entalpía en la reacción es $-286,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, y la energía libre de la reacción es $-237,34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Así, la eficiencia ideal de una célula de combustible que opera con hidrógeno y oxígeno puros en condiciones estándar sería del 83 %.

La eficiencia real de una célula de combustible se puede expresar como la relación entre el voltaje de operación real de la célula y el voltaje ideal de la misma. El voltaje real de la célula es menor que su voltaje ideal debido, fundamentalmente, a las pérdidas

asociadas con la polarización de la célula. La eficiencia real de la célula de combustible se puede expresar en función de su voltaje real según la siguiente expresión matemática.

$$\eta = \frac{\eta_i \cdot V_{real}}{V_{ideal}} \quad (2.14)$$

Teniendo en cuenta la Ecuación 2.14, se puede observar que el voltaje de la célula de combustible determina el valor de la eficiencia. Las células de combustible son capaces de operar a diferentes voltajes, para cada uno de los cuales genera una densidad de corriente (mA/cm^2 , A/m^2). Al aumentar el voltaje de operación se produce una disminución en la densidad de corriente generada por la célula lo que conlleva una disminución de la eficiencia.

2.6. MODELOS TEÓRICOS

Una buena comprensión de la influencia de los parámetros de operación, de los fenómenos que tienen lugar en los electrodos y de los procesos que limitan la eficiencia son esenciales para mejorar el rendimiento de las células de combustible PEM.

Las técnicas de diagnóstico ayudan a distinguir las relaciones existentes entre la estructura, propiedades y rendimiento. Los resultados obtenidos a partir de estas técnicas de diagnóstico proporcionan datos de referencia para el desarrollo de modelos fundamentales, los cuales nos ayudan en la predicción, control y optimización de los procesos de transporte y electroquímicos que se producen dentro de la célula de combustible.

En este apartado se detallan los diferentes modelos, ecuaciones y conceptos teóricos empleados en el estudio de los datos experimentales obtenidos a partir de los ensayos realizados con la célula de combustible de membrana de intercambio polimérico.

2.6.1. PRINCIPIOS Y MODELO TEÓRICO DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN

La curva de polarización es la técnica más común para la caracterización del funcionamiento de las células de combustible. Esta técnica proporciona información de las pérdidas de rendimiento en el sistema bajo diferentes condiciones de operación. De tal manera que pueden ser caracterizados y comparados ciertos parámetros como los efectos de la composición, caudales, temperatura y humedad relativa de los gases reactantes.

Una curva de polarización ideal tiene tres regiones principales como se puede observar en la Figura 2.7.

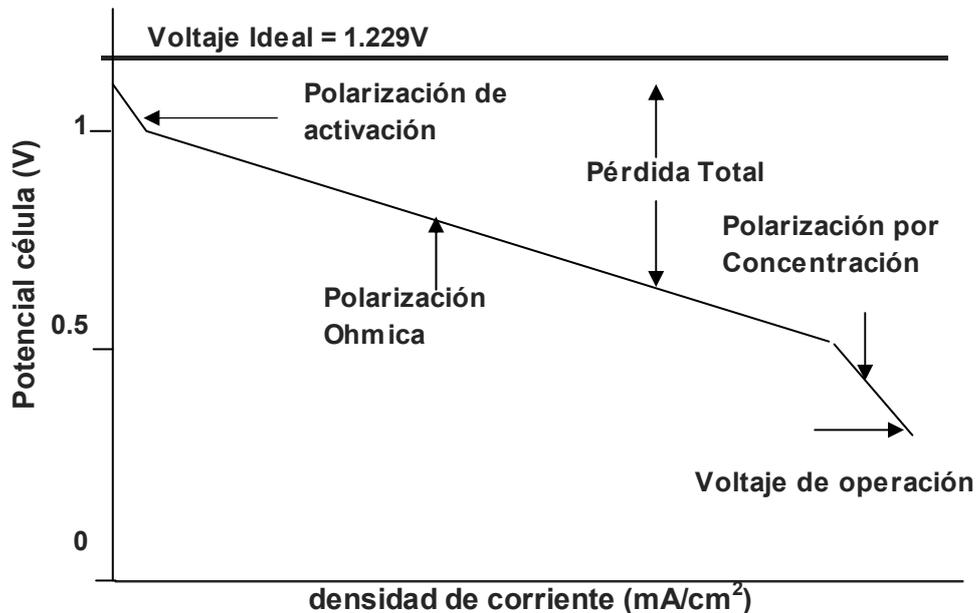


Figura 2.7. Esquema de una curva de polarización ideal y real con sus regiones de polarización.

A bajas densidades de corriente se da la polarización de activación que está asociada a la lenta cinética de reacción de reducción del oxígeno. Estas pérdidas tienen lugar cuando la velocidad de una reacción electroquímica en la superficie de un electrodo está controlada cinéticamente (Barbir, 2005). La polarización de activación, η_{act} , se describe mediante la forma general de la ecuación semiempírica de Tafel:

$$\eta_{act} = \left(\frac{RT}{\alpha n F} \right) \ln \frac{i}{i_0} \quad (2.15)$$

donde α es el coeficiente de transferencia del electrón de la reacción en el electrodo y i_0 es la densidad de corriente de intercambio.

A densidades de corriente intermedias la polarización predominante es la polarización óhmica. Estas pérdidas tienen lugar debido a la resistencia del flujo de los iones en el electrolito y la resistencia al flujo de electrones a través de los componentes conductores del sistema (Hirschenhofer y cols., 1998). El potencial de la célula disminuye linealmente con la densidad de corriente, mientras que la polarización por activación alcanza un valor prácticamente constante (Barbir, 2005). Estas pérdidas se reducen disminuyendo la separación entre los electrodos y mejorando la conductividad iónica del electrolito. Las pérdidas óhmicas obedecen a la Ley de Ohm:

$$\eta_{ohm} = i R_{MEA} \quad (2.16)$$

donde i es la corriente que fluye a través de la célula y R_{MEA} es la resistencia total de la célula, que incluye la resistencia electrónica, iónica y de contacto.

Por último, a altas densidades de corriente se da la polarización de concentración debido a las limitaciones de transporte de los gases reactantes a través de la estructura porosa de las láminas difusoras de gas hacia la lámina electrocatalítica (Ju y Wang, 2004). Al consumirse un reactivo en el electrodo mediante la reacción electroquímica, se produce una pérdida de potencial debido a la incapacidad para mantener la concentración inicial de fluido sobre la superficie del electrodo de tal manera que se forma un gradiente de concentración. Estas pérdidas vienen dadas por la siguiente ecuación:

$$\eta_{conc} = c \exp\left(\frac{i}{d}\right) \quad (2.17)$$

donde c y d son parámetros que están relacionados con las limitaciones al transporte de materia. Bevers y cols. establecieron en 1997 una correlación entre c y la conductividad del electrolito y d con la porosidad del GDL.

Hasta ahora, han sido muchos los modelos que se han planteado con el fin de dilucidar el comportamiento electroquímico de las células de combustible PEM, y con este propósito, se han planteado numerosas ecuaciones empíricas con el fin de simular las curvas de polarización.

Srinivasan y cols. (1988, 1991), desarrollaron la Ecuación 2.18 para describir la relación entre el voltaje de la célula, E , y la densidad de corriente, i , a densidades de corriente bajas e intermedias donde la reacción electroquímica está controlada por las pérdidas de activación y óhmicas.

$$E = E_0 - b \log(i) \quad (2.18)$$

donde $E_0 = E_r + b \log i_0$, E_r es el potencial reversible de la célula, i_0 es la densidad de corriente de intercambio y b la pendiente de Tafel para la reducción del oxígeno.

Kim y cols. (1995), modificaron la Ecuación 2.18 introduciendo un término adicional con el fin de obtener la densidad de corriente generada en todo el rango de potenciales.

$$E = E_0 - Ri - b \log(i) - m \exp(ni) \quad (2.19)$$

donde, como se ha comentado anteriormente, los parámetros m y n están relacionados con las limitaciones al transporte de masa.

A lo largo de esta memoria, los ajustes de las curvas de polarización se realizan con una expresión matemática (Ecuación 2.20) similar a la propuesta por Kim y cols. (1995), obtenida a partir de las ecuaciones de polarización (Ecuaciones 2.15, 2.16 y 2.17).

$$E = E_0 - Ri - \left(\frac{RT}{nF\alpha} \right) \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) - c \exp \left(\frac{i}{d} \right) \quad (2.20)$$

Los cálculos y ajuste de las diferentes curvas de polarización se realizan mediante el programa *Excel* a través de la herramienta de trabajo *Solver*.

2.6.2. PRINCIPIOS Y MODELOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA

Las células de combustible, como se ha comentado, son un sistema electroquímico de cierta complejidad. Su funcionamiento es el resultado de la interacción de varios factores que incluyen tanto características estructurales como de operación siendo algunas de ellos independientes entre sí. De hecho, puede darse el caso de que ciertas propiedades y procesos ocurridos dentro de la célula provoquen cambios en las condiciones de la misma al someterla a un barrido en un amplio espectro de frecuencias.

Este es el caso, por ejemplo, de los fenómenos de difusión que ocurren en una escala que se encuentra entre los subsegundos y segundos, mientras que los fenómenos de transferencia electrónica (reacciones de electrodo) ocurren en una escala de submilisegundos. Los procesos que ocurren en una célula de combustible pueden ser diferenciados a diferentes frecuencias al producir una perturbación, debido a que las constantes de tiempo difieren para cada uno de los fenómenos que ocurren durante el funcionamiento del dispositivo. Estas perturbaciones se llevan a cabo mediante la espectroscopía de impedancia. Esta técnica tiene la ventaja de separar los diferentes efectos individuales ya que su aplicación goza de un amplio espectro de escalas de tiempo o frecuencia.

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica experimental que implica la imposición de una pequeña señal sinusoidal (AC) de voltaje o corriente a la célula de combustible, cuya amplitud y frecuencia son conocidas. La amplitud y la fase de la señal de respuesta que se produce se recogen mediante monitorización. El rango de frecuencias de la perturbación AC se puede aplicar en un amplio rango, desde 10 kHz hasta 1 Hz.

La magnitud y la relación de fase de la señal de respuesta, del potencial o de la corriente, resulta ser una impedancia compleja, $Z(j\omega)$. Mediante esta técnica de caracterización se obtiene un gran número de datos, de los cuales puede ser extraída una

gran cantidad de información de las propiedades de la célula de combustible a través de la aplicación de unos modelos de circuitos eléctricos equivalentes. La resistencia óhmica, algunas propiedades de los electrodos tales como la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa, y los efectos difusionales del transporte son algunas de las propiedades de los sistemas electroquímicos más comúnmente evaluadas.

2.6.2.1. Definición de la impedancia

Una señal de corriente sinusoidal I_{AC} (A) y frecuencia ω (rad/s) puede ser definida de la siguiente manera:

$$I(\omega) = I_{AC} \text{sen}(\omega t) \quad (2.21)$$

donde t es el tiempo (s). La señal de salida del potencial AC (corriente alterna) de la célula electroquímica se define mediante la siguiente expresión matemática:

$$V(\omega) = V_{AC} \text{sen}[(\omega t) - \theta] \quad (2.22)$$

donde V_{AC} es la amplitud de la señal de salida del potencial (V) y θ es el ángulo de fase (rad). El ángulo de fase se define como la diferencia en la fase de las señales sinusoidales de la corriente y el potencial. En el caso de una señal AC, la resistencia del sistema electroquímico, que no es puramente resistivo, será una función de la frecuencia de oscilación de la señal de entrada. En la Figura 2.8 se muestra un esquema conceptual de lo que sucede en la espectroscopía de impedancia.

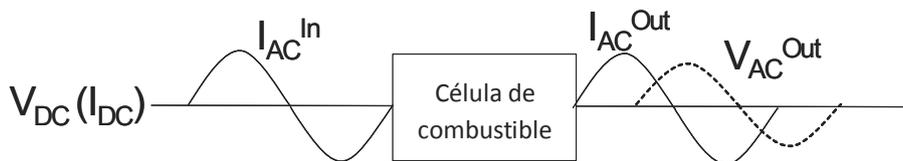


Figura 2.8. Esquema conceptual de un experimento de impedancia electroquímica.

La Ley de Ohm para el caso de la señal AC se expresa de la siguiente manera:

$$Z(j\omega) = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (2.23)$$

donde $Z(j\omega)$ se puede definir como una función de la transferencia que relaciona el potencial de salida con la intensidad de entrada. Este término se corresponde con una impedancia compleja donde j es el número imaginario.

Como se puede observar en la Ecuación 2.23 y se ha comentado anteriormente, la impedancia es un valor complejo ya que presenta los componentes imaginario y real. Además, la relación compleja de la impedancia $Z(j\omega)$ es implícita por lo que normalmente se expresa como $Z(\omega)$. Esta ecuación también muestra la dependencia de la impedancia con la frecuencia de la señal AC.

La frecuencia en ciclos por segundo, f ($Hz = 1/s$), se obtiene a partir de la Ecuación 2.24.

$$\omega = 2\pi f \quad (2.24)$$

La Ecuación 2.23 puede ser expresada en la forma de notación compleja de la siguiente forma:

$$Z = Z' + Z'' \quad (2.25)$$

donde,

$$\text{componente real (en fase) de la impedancia} \rightarrow Z' = \text{Re}(Z) = |Z| \cos \theta \quad (2.26)$$

$$\text{componente imaginario (desfasado) de la impedancia} \rightarrow Z'' = \text{Im}(Z) = |Z| \text{sen} \theta \quad (2.27)$$

$$\text{magnitud de la impedancia} \rightarrow |Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.28)$$

$$\theta = \text{tg}^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (2.29)$$

Cabe destacar que la dependencia del potencial y de la intensidad con respecto al tiempo, mostrada en las Ecuaciones 2.21 y 2.22 desaparece en la Ecuación 2.25, ya que la impedancia, a una frecuencia fija, es constante con el tiempo cuando el sistema se encuentra en estado estacionario.

2.6.2.2. Presentación de los datos de impedancia

Las últimas ecuaciones (2.25 a 2.29) muestran los cuatro parámetros que describen la impedancia de un sistema a una frecuencia dada: las componentes real e imaginaria de la impedancia (Z' y Z''), la magnitud de la impedancia ($|Z|$) y el ángulo de fase (θ).

Debido a la gran información que proporciona la espectroscopía de impedancia, las representaciones típicas de los datos obtenidos consisten, básicamente, en dos gráficos. En el primer gráfico se representan las dos componentes de la impedancia compleja (Z' vs Z'') mientras que el segundo consistente en dos subgráficos. En él se representan la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase frente a la frecuencia ($\log|Z|$ vs. $\log \omega$ y θ vs. $\log \omega$). El primero de los dos gráficos se conoce como *diagrama de Nyquist* y el segundo como *diagrama de Bode*.

Tabla 2.4. Características generales de los elementos ideales eléctricos.

ELEMENTO	RELACIÓN DE DEFINICIÓN	IMPEDANCIA
Resistencia 	$V = I \cdot R$	$Z_R = R$ (2.30)
Condensador 	$I = C \cdot \frac{dV}{dt}$	$Z_C = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C}$ (2.31)
Inductor 	$V = L \cdot \frac{dI}{dt}$	$Z_L = j\omega L$ (2.32)

Las células electroquímicas pueden presentar varios tipos de comportamientos: capacitivo, inductivo, resistivo o una combinación de los tres. Las relaciones de

impedancia que definen estos tipos de actuación vienen definidas por las expresiones matemáticas que se muestran en la Tabla 2.4.

2.6.2.3. Modelos teóricos de la espectroscopía de impedancia

Para identificar la respuesta de impedancia de las células de combustible PEM existen diferentes modelos basados en la física (Guo y White, 2004; Devan, 2004). Estos modelos presentan una gran complejidad, debido a lo cual se utilizan unas aproximaciones alternativas para intentar explicar, entender y extraer las diferentes propiedades físicas de los sistemas electroquímicos.

Esta información se obtiene mediante el modelado de los datos empíricos de la impedancia en términos de circuitos eléctricos equivalentes. Estos dispositivos están representados por resistencias (R), condensadores (C), inductores (L) y elementos de circuito distribuidos. En un circuito equivalente análogo las resistencias representan la transferencia de los iones y de los electrones. Las diferentes resistencias que se dan en una célula de combustible son: la resistencia del electrolito al transporte de iones, la resistencia del conductor al transporte electrónico y la resistencia al transporte de carga en la superficie del electrodo.

Las regiones de polarización espacio-carga, tales como la doble capa electroquímica, los procesos de adsorción y la electrocristalización en el electrodo, están representadas por los condensadores.

Las relaciones de impedancia de los elementos eléctricos ideales para caracterizar la impedancia de los sistemas electroquímicos son las que se muestran en la Tabla 2.4. En esta tabla, se puede observar que la impedancia de la resistencia, Z_R , no es función de la frecuencia mientras que la del condensador, Z_C , y la del inductor, Z_L ; son inversa y directamente proporcionales a la frecuencia, ω , respectivamente. La caracterización del sistema mediante esta técnica se realiza mediante la medida de las impedancias en un amplio rango de frecuencias y gracias a un posterior análisis de la respuesta resultante (Z vs ω).

Las células de combustible presentan una gran complejidad en lo que se refiere a materiales por lo que pueden exhibir propiedades cuyos valores no sean uniformes en toda su estructura. Por esta razón, los diferentes modelos de circuitos equivalentes que se han sido planteados se apoyan en elementos sencillos que intentan simular las características de impedancia de los procesos que ocurren de forma diferenciada. Uno de los elementos que se emplean es un elemento de fase constante (CPE), cuya impedancia viene definida por la siguiente expresión matemática:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{\Gamma(j\omega)^p} \quad (2.33)$$

donde $\Gamma(s^p/\Omega)$ y p se asume que son parámetros independientes de la frecuencia. Normalmente, este elemento de fase constante se utiliza en los modelos de circuitos equivalentes en lugar del condensador para compensar la no homogeneidad del sistema. Según Barsoukov y Macdonald (2005) los CPE también se pueden usar para modelar procesos difusionales bajo ciertas condiciones de operación.

Otro elemento distribuido comúnmente utilizado es la impedancia Warburg que es la impedancia creada por la difusión química. Esta impedancia depende de la frecuencia y del potencial al que se produzca la perturbación. Existen varios tipos de impedancia Warburg dependiendo de si se considera que la difusión ocurre a una distancia finita, semifinita o infinita. De las cuales, el más empleado es el elemento Warburg finito. La expresión matemática que define la impedancia de este elemento es:

$$Z_W = R_W \frac{\operatorname{tg}(\sqrt{js})}{\sqrt{js}} \quad (2.34)$$

donde R_W es la resistencia efectiva del proceso de difusión y el parámetro s es

$$s = \frac{l_{ef}^2 \omega}{D_{ef}} \quad (2.35)$$

En la Ecuación 2.35, l_{ef} se corresponde con la distancia efectiva de difusión y D_{ef} con el coeficiente de difusión efectivo.

La impedancia de Warburg en el plano complejo presenta dos regiones diferenciadas. En la región de altas frecuencias se presenta como una rama a 45° mientras que a bajas frecuencias aparece como un semicírculo o arco.

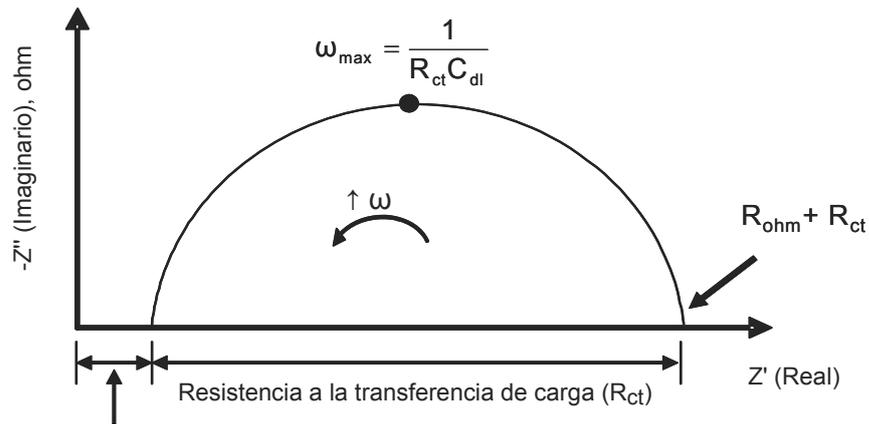
El modelado de circuitos equivalentes de un sistema electroquímico complejo, por ejemplo de una célula de combustible, requiere de un gran conocimiento del sistema a estudiar. Existen diferentes procesos que pueden dar como resultado una respuesta de impedancia similar, por lo que se debe tener especial cuidado cuando en los modelos desarrollados se introducen características que pueden influir en la respuesta de la impedancia.

2.6.2.3.1. Modelo de circuito equivalente homogéneo

En una respuesta típica de este tipo de espectroscopía se obtienen curvas de impedancia que presentan un semiarco tal y como se puede observar en la Figura 2.9. El diámetro de este semicírculo disminuye a medida que aumenta la densidad de corriente a densidades de corriente moderadas, entre 100 y 500 mA/cm².

Este comportamiento de la espectroscopía de impedancia consiste en un modelo de circuito eléctrico formado por una resistencia que está asociada en serie con una combinación en paralelo de otra resistencia y un elemento de fase constante (O'Hayre y cols., 2006) tal y como se muestra en el circuito equivalente utilizado para el ajuste de los datos experimentales, Figura 2.10. Este circuito es conocido como el circuito Randles-Ershler.

En este sistema análogo, la resistencia en serie se corresponde con la resistencia óhmica de la célula, R_{ohm} , la cual representa la resistencia al transporte de los protones en la membrana, que se produce por gradientes eléctricos de carga, junto con las resistencias de contacto. En este proceso se ha supuesto que la resistencia al transporte iónico en los electrodos es nula.



Resistencia óhmica (R_{ohm})

Figura 2.9. Representación esquemática, en el plano complejo, de los datos de impedancia.

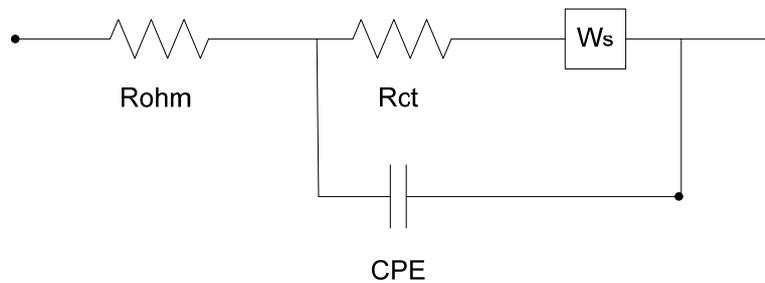


Figura 2.10. Circuito equivalente homogéneo utilizado para el ajuste de los datos experimentales de las curvas de impedancia, circuito de Randles-Ershler.

La combinación en paralelo está formada por la resistencia a la transferencia de carga, R_{ct} , que representa el transporte electrónico necesario para que se produzca la reacción electroquímica. En este modelado se ha tenido en cuenta únicamente la semireacción del cátodo, es decir, la reacción de reducción del oxígeno. Esto es debido a que la oxidación del hidrógeno en el ánodo es un proceso muy rápido, y por lo tanto, se puede suponer que no presenta resistencia al transporte electrónico (O'Hayre y cols., 2006).

En la curva de impedancia, a elevadas densidades de corriente, 750 mA/cm^2 , se puede apreciar la existencia de una rama a 45° o, en su caso, la aparición de un pequeño arco a bajas frecuencias. Esto se debe a las limitaciones en el transporte de materia, concretamente, del oxígeno hacia el catalizador. Debido a este proceso, en el circuito se introduce un elemento de impedancia Warburg.

En el circuito equivalente homogéneo también se ha introducido un elemento de fase constante, en un lugar de un simple condensador, con el fin de obtener un mejor ajuste de los datos experimentales.

Las ecuaciones anteriormente citadas, 2.30-2.35, han sido empleadas para poder llevar a cabo estos ajustes mediante la herramienta de cálculo *Solver (Excel)*.

2.6.2.3.2. Modelo de circuito equivalente de elementos distribuidos

El segundo circuito equivalente utilizado para ajustar los datos experimentales es el denominado circuito equivalente de elementos distribuidos que se muestra en la Figura 2.11.

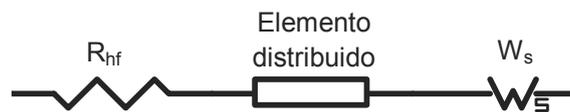


Figura 2.11. Circuito equivalente de elementos distribuidos.

Este circuito consta de tres elementos configurados en serie. El primero de los elementos es una resistencia representativa de la resistencia óhmica observada a altas frecuencias la cual no tiene en cuenta la resistencia del electrodo.

$$R_{hf} = R_{membrana} + R_{contacto} \quad (2.36)$$

El segundo es un elemento distribuido que representa el electrodo poroso y que tiene en cuenta los dos posibles caminos que puede tomar el protón (Makharia y cols., 2005). Un esquema de la distribución de este elemento se puede observar en la Figura 2.12.

Este elemento distribuido consta de la resistencia óhmica distribuida del electrodo ($R_{ohm,electrodo,i}$), la capacitancia de la doble capa distribuida del mismo ($C_{dl,i}$) y la resistencia distribuida de la transferencia de carga ($R_{ct,i}$).

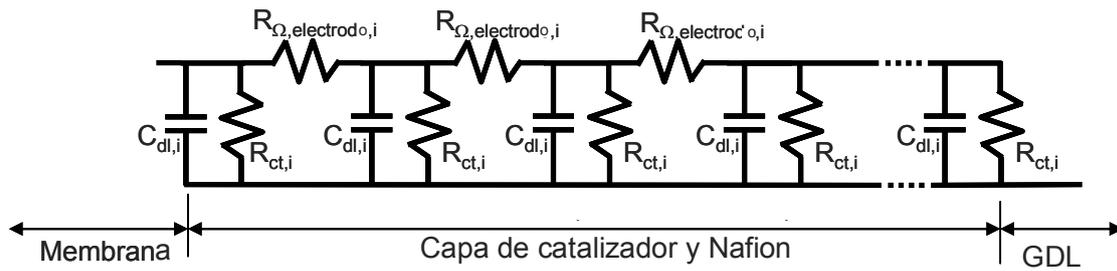


Figura 2.12. Esquema de la distribución del elemento distribuido.

El último elemento del circuito es un elemento de impedancia Warburg que representa la resistencia a la difusión del oxígeno en fase gas.

Al igual que en el circuito anterior, las Ecuaciones 2.30-2.35 se han empleado para llevar a cabo los diferentes ajustes mediante la herramienta de cálculo *Solver*.

2.7. BIBLIOGRAFÍA

Barbir F., *PEM fuel cells: Theory and Practice*, Elsevier, Academic Press, San Diego (2005).

Barsoukov E., Macdonald J.R., *Impedance spectroscopy. Theory experiment and applications*, Wiley-Interscience, New York (2005).

Bevers D., Wöhr M., Yasuda K., Oguro K., *Simulation of a polymer electrolyte fuel cell electrode*, J. Appl. Electrochem. 27(11) (1997), 1254-1264.

Bossel U., *The birth of fuel cell 1835-1845*, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Suiza (2000).

Chen E., *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, Boca Raton, Florida, (2003).

Devan S., Subramanian V.R., White R.E., *Analytical solution for the impedance of a porous electrode*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004), A905-A913.

Grove W.R., *On voltaic series and the combination gases by platinum*, London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal Science 3(14) (1839), 127-130.

Grove W.R., *On gaseous voltaic battery*, London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of science 3(21) (1842), 417-420.

Guo O., White R.E., *A steady-state impedance model for a PEMFC cathode*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004), E133-E149.

Hirschenhofer J.H., Stauffer D.B., Engleman R.R., Klett M.G., *Fuel cell handbook*, 4th ed. DOE/FETC-99/1076, Reading, PA:Parsons Corporation (1998), 2.5-2.6.

Ju H., Wang C.Y., *Experimental validation of a PEM fuel cell model by current distribution data*, J. Electrochem. Soc. 151(11) (2004), A1954-A1960.

Kim J., Lee S.M., Srinivasan S., *Modelling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation*, J. Electrochem. Soc. 142(8) (1995), 2670-2674.

Makharia R., Mathias M.F., Baker D.R., *Measurement of catalyst layer electrolyte resistance in PEFCs using electrochemical impedance spectroscopy*, J. Electrochem. Soc. 152 (2005), A970-A977.

Nadal M., Barbir F., *Development of a hybrid fuel cell/battery powered electric vehicle*, En Block D.L., Veziroglu T.N., *Hydrogen energy progress X*, vol. 3, International Association for hydrogen energy, Coral Gables, Florida (1994).

O'Hayre R., Colella W., Prinz F.B., *Fuel Cells Fundamentals*, John Wiley & Sons, Inc., New York (2006).

Srinivasan S., Ticianelli E.A., Derovin C.R., Redondo A., *Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes*, J. Power Sources 22(3-4) (1988), 359-375.

Srinivasan S., Velew O.A., Parthasarathy A., Manko D.J., Appleby A.J., *High energy efficiency and high power density proton exchange membrane fuel cells – electrode kinetics and mass transport*, J. Power Sources 36(3) (1991), 299-320.

Stone C., Morrison A.E., *Curoosity to Power to change the world*, Solid State Ionics 1(13) (2002), 152-153.

CAPÍTULO 3
OBJETIVOS.

Posiblemente, las células de combustible de membrana polimérica son uno de los elementos clave de cara al sistema energético del futuro. Sin embargo, todavía se enfrentan a una serie de limitaciones para alcanzar el funcionamiento fiable y correcto de las mismas. Los estudios que han sido llevados a cabo y que son recogidos en esta memoria, tienen como finalidad principal contribuir al desarrollo de células de combustible de membrana de intercambio iónico de mayor eficacia mediante el análisis y modelización de los fenómenos de electromigración a través de membranas poliméricas.

El montaje y la puesta a punto de una monocelda PEM y de los diferentes equipos asociados va a ser necesario para alcanzar el objetivo principal de esta tesis. Para ello se va a llevar a cabo la instalación de una célula de combustible comercial de 5 cm² junto con un sistema de control de la temperatura, del caudal y de la presión de los gases.

La influencia de las diferentes variables de operación en el funcionamiento de la célula PEM va a ser determinada y cuantificada al inicio de este trabajo con el fin de adquirir un conocimiento detallado de los procesos que tienen lugar en el sistema, así como para determinar los valores óptimos de dichas variables y su influencia sobre los procesos de transporte.

Como se ha mencionado en la introducción, las membranas perfluoradas son objeto de estudio de numerosos grupos de investigación. La membrana que va a ser utilizada a lo largo de este trabajo es Nafion ya que en su estructura consta de zonas de alta hidrofobia y de alta hidrofilia. La conductividad protónica y el nivel de hidratación de la membrana influyen en el funcionamiento de la célula y pueden ser modificados gracias a los procesos de acondicionamiento. Por esta razón, van a ser evaluadas una serie de secuencias de acondicionamiento con el fin de observar su efecto en el transporte de protones y en la densidad de corriente liberada en una célula de combustible. Para estudiar el efecto del acondicionamiento sobre la movilidad del protón se ha utilizado una célula de electromigración construida al efecto.

Otro de los métodos que se están llevando a cabo para aumentar la humedad de la membrana es la preparación y modificación de membranas mediante la adición de óxidos metálicos inorgánicos. Con el fin de aumentar la retención de agua de la

membrana y mejorar el rendimiento del sistema, se va a modificar la membrana Nafion con sílice, y posteriormente, se analizará el efecto del tamaño y del estado de este óxido.

Para conformar los diferentes conjuntos membrana-electrodo que van a ser objeto de estudio a lo largo de este trabajo, se va a realizar también la puesta a punto de diferentes técnicas de fabricación de los MEAs. Seguidamente, se realizará un estudio de la influencia de la técnica empleada en el funcionamiento de la célula de combustible y en las propiedades que le confieren al MEA.

Uno de los factores que afectan al mal funcionamiento de las pilas de combustible es la cohesión entre los diferentes elementos del conjunto membrana-electrodo. En las diferentes técnicas de fabricación de los MEAs el ensamblaje de los diferentes componentes se realiza normalmente por prensado en caliente (*hot-press*). Este proceso tiene la finalidad de mejorar la integridad y la adhesión de las láminas, de modo que la clave para un buen MEA es lograr una buena unión entre las tres fases, una relación entre la conductividad eléctrica e iónica con la adecuada porosidad para permitir el transporte del gas, protones y electrones. Con el propósito de analizar este proceso se va a realizar un estudio de la influencia de las variables de prensado de los electrodos (temperatura, presión y tiempo) en el funcionamiento de la célula mediante la técnica de lámina fina.

Para analizar el comportamiento y para realizar la caracterización en operación de los conjuntos membrana-electrodo que se van a conformar en esta tesis, se pondrán a punto diferentes técnicas electroquímicas: curva de polarización, espectroscopía de impedancia, voltamperometría lineal y voltamperometría cíclica.

La gestión del agua y del calor es de vital importancia para el buen funcionamiento de la célula. Por ello se estudiará la estabilidad del sistema bajo diferentes condiciones de operación y se analizarán las respuestas transitorias del sistema mediante un modelo matemático de gestión de la humedad, planteado al efecto.

CAPÍTULO 4
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. EQUIPO EXPERIMENTAL

En los laboratorios, se ha realizado el montaje de una célula de combustible y los accesorios necesarios para la realización de los diferentes experimentos. Estos accesorios y elementos de la célula de combustible se pueden observar en la Tabla 4.1 y en el esquema del sistema que se muestra en la Figura 4.1.

Tabla 4.1. Principales componentes del sistema experimental.

EQUIPO	REFERENCIA	SUMINISTRADOR
Célula de combustible (1)	FC05-01SP	ElectroChem, Inc.
Módulo del control del caudal, presión y temperatura (2)	MTS-A-150 TM	ElectroChem, Inc.
Potenciostato (3)	ECL-150 TM	ElectroChem, Inc.
Fuente de alimentación	Agilent 6611C	Agilent Technologies
Potenciostato/Galvanostato	Autolab [®] PGSTAT 30	Eco Chemie
Humidificador (4)	HSA	ElectroChem, Inc.

4.1.1.- CÉLULA DE COMBUSTIBLE PEM

Los experimentos se realizaron con una célula de combustible comercial FC05-01SP, suministrada por ElectroChem, Inc. La célula de combustible está constituida por los siguientes componentes (desde el interior hacia el exterior): un conjunto ensamblado de membrana-electrodo (MEA, acrónimo en inglés membrane electrode assembly), dos juntas de silicona, dos placas de cierre y dos colectores de corriente. En la Figura 4.2 se pueden observar los diferentes componentes de la celda comercial utilizada. En esta figura también están representados los puntos de inserción de algunos de los accesorios como son: el termopar de control de la temperatura de operación, los orificios de entrada y salida de los gases y las conexiones para la medida del voltaje y de la intensidad.

La membrana separa la reacción anódica y catódica al mismo tiempo que permite el paso de los protones de un lado al otro. Los electrones producidos en la reacción electroquímica circulan por un circuito externo produciendo la corriente. La lámina de difusión de los gases (GDL, acrónimo en inglés gas diffusion layer) tiene como misión proporcionar un acceso directo y uniforme del combustible y del oxidante a las capas electrolíticas donde se desarrollan las semi-reacciones:

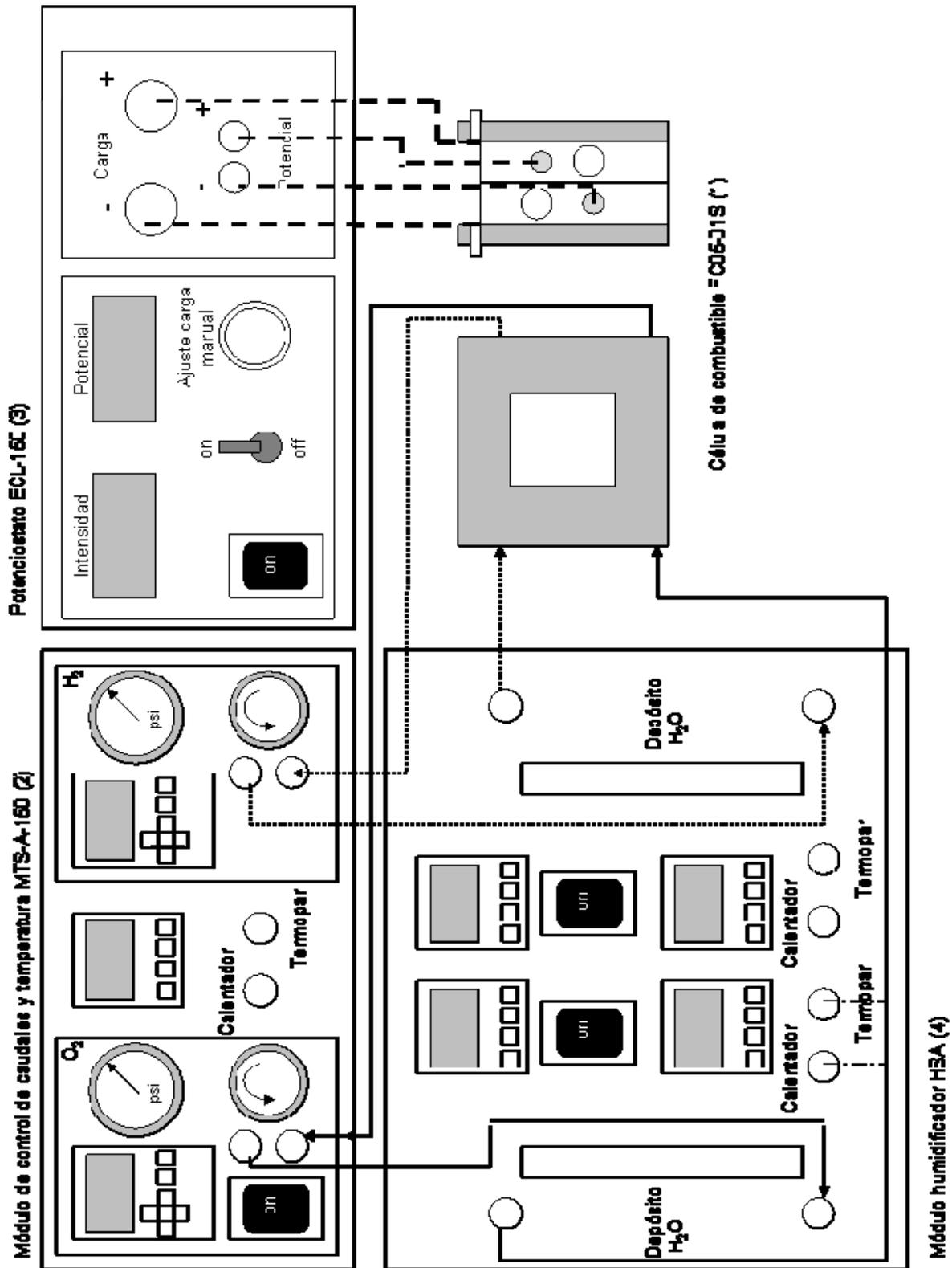


Figura 4.1. Esquema del sistema utilizado en la experimentación.

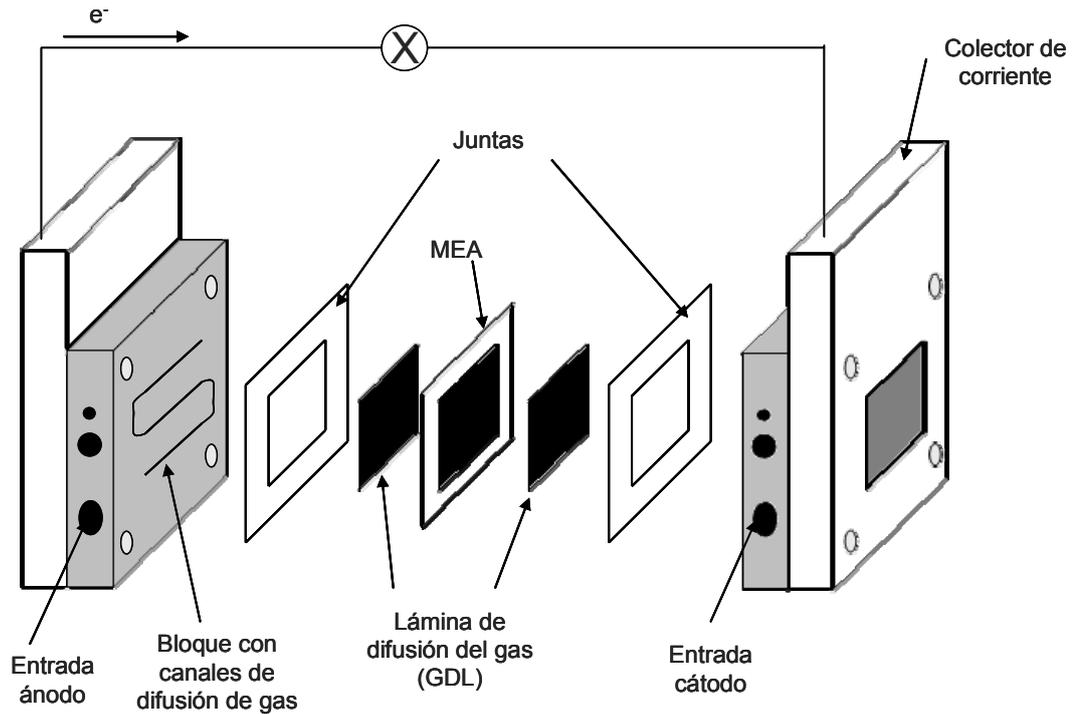
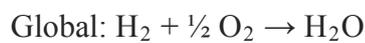
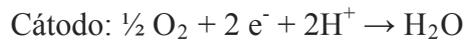
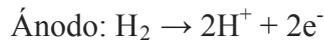


Figura 4.2. Esquema de los diferentes componentes de una célula de combustible.



Los bloques con los canales de distribución de los gases tienen varias funciones: distribuir el combustible y el oxidante dentro de la célula, facilitar el transporte de agua y extraer la corriente generada en los procesos electroquímicos.

El conjunto membrana-electrodo lo integran una membrana, dos capas de catalizador y dos láminas difusoras de gas. La membrana que se utiliza es Nafion[®], distribuida por Quintech y fabricada por DuPont. Como catalizador se utiliza platino, y las capas difusoras de gas utilizadas son papel de carbón isotrópico. El espesor del MEA varía según la aplicación y la densidad de corriente que se quiera generar. Normalmente, el valor de esta propiedad suele estar alrededor de los 200 μm .

4.1.1.1. Membrana polimérica

El material más ampliamente utilizado como polímero en las células de combustible PEM es el ácido perfluorosulfónico (PFSA). El polímero PFSA tiene tres regiones bien diferenciadas:

- Una cadena principal de politetrafluoroetileno (PTFE).
- Cadenas laterales $-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CF_2-$ que conectan la cadena central con la región polar.
- Grupos sulfónicos ($-SO_3H$).

Dependiendo del tamaño y del tipo de cadenas laterales, los polímeros adoptan diferentes nombres comerciales. La estructura de la membrana Nafion[®], utilizada para realizar la investigación, se puede observar en la Figura 4.3.

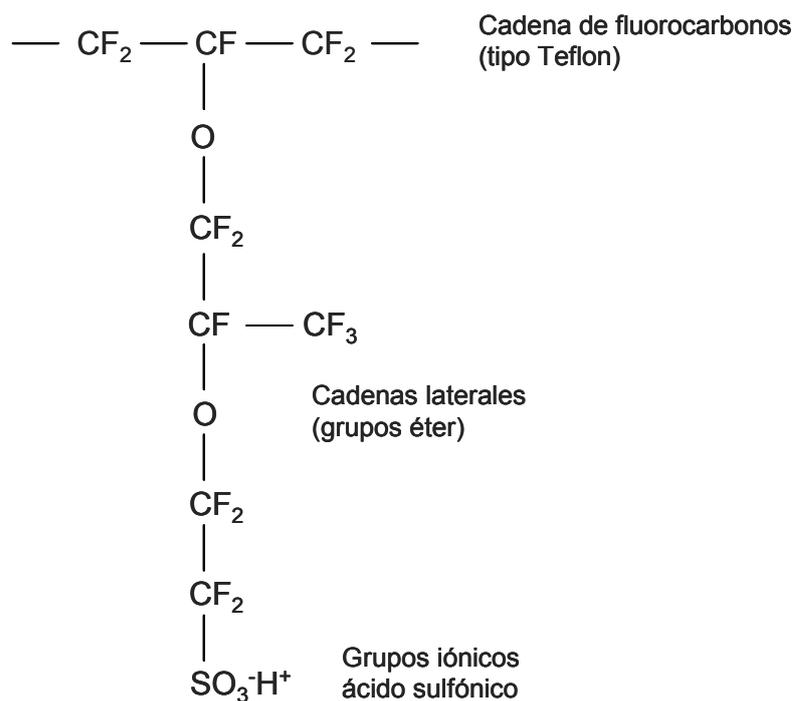


Figura 4.3. Estructura del Nafion[®].

Los iones H^+ del grupo sulfónico son móviles si están unidos a moléculas de agua, lo que les permite saltar hacia grupos sulfónicos vecinos. Esta propiedad, la conductividad protónica, es fundamental para la aplicación de este tipo de membranas en las células de combustible PEM. Además, debido a que el esqueleto de la membrana es PTFE, la

membrana es resistente y estable en ambientes oxidantes y reductores, siendo su vida media de $5 \cdot 10^4$ horas.

Además de estas características favorables, se deben citar algunos aspectos negativos tales como el coste y el límite de temperatura de operación. A elevadas temperaturas, aunque se ven favorecidos varios de los procesos involucrados en el funcionamiento de la célula de combustible, también se produce la degradación de la membrana, y por lo tanto, el empeoramiento del rendimiento del sistema.

4.1.1.2. Lámina difusora de gases

El conjunto membrana-electrodo presenta dos láminas difusoras de gas situadas en las proximidades del ánodo y del cátodo. Las capas difusoras empleadas en esta investigación son papeles de carbón isotrópicos P50T y P50AvCarbTM suministrados por Ballard y papeles de carbón GDL 10 BB suministrados por Sigracet.

Tabla 4.2. Propiedades del papel de carbón.

Propiedad	P50	P50T	GDL 10 BB
Tipo	carbón	carbón + PTFE	carbón + PTFE + lámina microporosa
Espesor (μm)	150-170	160-180	420
Peso (gr/m^2)	50	62	125

La naturaleza porosa de esta capa garantiza la difusión efectiva de los gases reactantes (O_2 en el cátodo e H_2 en el ánodo) hacia toda la superficie de la capa electrocatalítica del MEA. La lámina GDL también facilita el transporte de agua (tanto en su fase líquida como en la fase vapor) durante la operación de la célula PEM ya que permite el acceso del agua al MEA manteniendo humidificada la membrana. Como se ha señalado, la capa GDL es básicamente un papel o tejido de carbono poroso que incluye algún aditivo que evita la condensación del agua y el anegado parcial o total de la estructura porosa.

4.1.1.3. Juntas de silicona, placas de cierre y colectores de corriente

La función de las juntas de silicona de las células de combustible PEM es evitar que se produzcan contactos entre los polos de la célula y fugas de los reactivos gaseosos.

Las placas de cierre, desempeñan varias funciones en la célula de combustible PEM. Se utilizan para comprimir de forma compacta los diferentes elementos de la célula, de tal

manera, se obtiene una buena conductividad eléctrica. Estas placas están diseñadas para distribuir los reactantes gaseosos (hidrógeno y oxígeno) dentro de la celda, para evacuar el exceso de los mismos y para disipar el calor generado en el proceso electroquímico.

Las geometrías que adoptan los canales de difusión para facilitar el flujo de gases son muy variadas: trazados rectilíneos, espirales o interdigitalizados. De la misma manera, los materiales empleados para estas placas bipolares son muy diversos y deben cumplir una serie de requisitos: compatibilidad química, resistencia a la corrosión, bajo coste, una adecuada densidad, buena conductividad electrónica, impermeabilidad, resistencia mecánica y alta conductividad térmica. Con las características físicas y químicas ya citadas, las placas bipolares más usuales son fabricadas con grafito natural o sintético no poroso.

Se debe tener en cuenta que las placas bipolares están expuestas a un ambiente fuertemente ácido y reactivo ($\text{pH} \approx 2-3$) y a unas temperaturas entre 60 y 80 °C. En estas condiciones si el diseño no es adecuado, se puede producir la disolución o corrosión del metal. Cuando se produce el deterioro de la placa, los iones metálicos difunden a través de la membrana polimérica y quedan atrapados sobre los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ sulfatando la membrana y produciendo una pérdida de conductividad iónica. A ello hay que añadir el incremento de la resistencia eléctrica que se produce como consecuencia del desarrollo de una capa superficial sobre la capa bipolar.

Los colectores de corriente son los elementos externos de la célula de combustible PEM. La función que presentan las placas de cobre es establecer la circulación de la corriente eléctrica generada a través de un circuito externo.

4.1.2. POTENCIOSTATO Y SISTEMA DE CONTROL DE CAUDALES

A lo largo de la operación, tanto el control del caudal de los gases como el control de la presión y temperatura se realizaron con el módulo MTS-A-150TM suministrado por ElectroChem, Inc. Este aparato consta de 2 válvulas de control digital programables en un amplio rango, 2 medidores de caudal másico de gases, 2 reguladores de presión analógicos y un controlador de temperatura PID.

La observación de las medidas del potencial y la intensidad correspondientes al funcionamiento de la célula con diferentes MEAs se realizó en un potenciostato o carga electrónica ECL-150TM (suministrado por ElectroChem, Inc.) o con una fuente de alimentación Agilent 6611C (suministrada por Agilent Technologies). En ambos casos, se varía la resistencia entre los bornes de la célula. Cuando la resistencia está a cero, no se opone resistencia al paso de electrones y la diferencia de potencial que hay entre los lados de la célula está en su mínimo valor. Si esta diferencia de potencial está en su mínimo valor, la corriente generada por la célula es la máxima posible. Incrementando la resistencia, se induce una mayor oposición al paso de corriente y por lo tanto un descenso de su intensidad.

La temperatura de operación de la célula de combustible se varía y se controla con un PID. Este controlador viene integrado en el módulo MTS-A-150TM y se compone de tres elementos: un termopar que mide directamente la temperatura, dos mantas calefactoras que aseguran el nivel de temperatura deseado y el soporte físico donde se encuentra integrado. El termopar mide la temperatura en las proximidades del MEA y si este valor es mayor que la temperatura marcada como “*setpoint*”, el controlador hace que las mantas calefactoras dejen de suministrar calor. Por el contrario, si la temperatura es menor, el controlador interviene para activar las mantas calefactoras.

4.1.3. POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO

Para realizar la espectroscopía de impedancia, la voltamperometría cíclica y la voltamperometría lineal se ha empleado un potenciostato/galvanostato Autolab[®] PGSTAT 30, el cual está dotado con un analizador de frecuencias (FRA). Este equipo puede medir intensidades de hasta 1 A. Para realizar las diferentes técnicas de diagnóstico, se dispone de dos software diferentes: el software Autolab FRA se ha empleado para realizar las medidas de espectroscopía de impedancia y para realizar las voltamperometrías se ha utilizado el software Autolab GPES.

4.1.4. SISTEMA DE HUMIDIFICACIÓN

El módulo de humidificación HSA se ha empleado para proporcionar a los gases reactantes de una determinada humedad. El equipo funciona haciendo pasar los gases a

través de agua a una determinada temperatura. El control de temperatura de los recipientes de agua termostatizados se mantiene mediante unos controladores PID.

Este módulo consta también de otros 2 controladores de temperatura PID a los que se conectan 2 líneas calefactoras, las cuales calientan los gases a la temperatura de operación antes de su entrada en la célula de combustible, evitando de esta manera los puntos de condensación.

4.1.5. OPERACIÓN DE LA CÉLULA DE COMBUSTIBLE

Como se puede observar en la Figura 4.1, el recorrido que siguen los gases es el siguiente. En primer lugar, los gases que vienen del sistema de almacenamiento entran en el módulo MTS-A-150TM donde pasan a través del medidor de caudal. A continuación, entran en el humidificador HSA donde borbotan en agua a una determinada temperatura y alcanzan la humedad relativa deseada.

Del humidificador, los gases se llevan hasta la célula de combustible a través de unas tuberías con calefactores, que hacen que los gases alcancen la temperatura de operación de la célula evitando así los puntos de condensación del agua. El hidrógeno se alimenta a la zona anódica de la célula y el oxígeno a la catódica. Una vez se producen las reacciones electroquímicas, los reactivos que no han reaccionado y los productos generados vuelven a pasar por el equipo de control de los gases, donde se produce la regulación de la presión y, por último, se liberan a la atmósfera.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Con el fin de obtener una buena caracterización de las membranas conformadas, acondicionadas y modificadas a lo largo de la experimentación se han determinado una serie de características y se han realizado una serie de ensayos que son detallados a continuación.

4.2.1. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE LA MEMBRANA

Las características fisicoquímicas de las membranas que fueron determinadas son el espesor, el contenido en agua del polímero, el coeficiente de hinchamiento (K_S) y el

grado de hidratación de la membrana (n). La metodología seguida para determinar estas características es la siguiente.

a) Espesor.

Para realizar la medida de los espesores de los diferentes polímeros se ha utilizado un micrómetro digital electrónico. Las medidas del espesor se realizan protegiendo la membrana con papel de teflón con el fin de evitar daños en el polímero.

Asimismo, mediante la microscopía óptica se ha realizado la medida del espesor de las membranas hidratadas.

b) Contenido de agua de la membrana polimérica.

El contenido de agua de la membrana (base seca) se expresa como la diferencia de peso entre la membrana seca y húmeda. Para determinar este valor se emplearon dos metodologías. En la primera fue empleado un analizador halógeno de humedad (Metler Toledo HR73) con el que se aplica un escalón de temperatura y se registra el peso de la muestra a lo largo del tiempo hasta conseguir una pesada constante.

El segundo método consiste en mantener la membrana en agua o en una estufa de vacío a 60 °C durante 24 horas y registrar el peso del polímero transcurrido ese tiempo. El ciclo secado-mojado se repite 3 veces con el fin de obtener una buena medida.

El porcentaje de agua en la membrana se obtiene a partir de la Ecuación 4.1:

$$\%agua = \frac{W_1 - W_2}{W_2} 100 \quad (4.1)$$

donde W_1 (g) y W_2 (g) son los pesos de la membrana húmeda y seca. Una membrana comercial en forma potásica, tiene un 4,69 % de agua.

c) Coefficiente de hinchamiento (K_s).

El coeficiente de hinchamiento se calcula como la relación del espesor de la membrana antes y después de realizar el tratamiento correspondiente a la membrana. El coeficiente se determina mediante la Ecuación 4.2.

$$K_s = \frac{e_f - e_0}{e_0} 100 \quad (4.2)$$

donde e_0 y e_f son los espesores de la membrana antes y después del tratamiento. Estos valores varían según el método empleado.

Para la medida de las variaciones volumétricas de la membrana, fue diseñado un equipo que nos permite realizar un seguimiento continuo del espesor de la muestra durante los diferentes ciclos del acondicionamiento (Mijangos y Ortueta, 1998).

El equipo consiste en una bomba peristáltica que permite el flujo de las diferentes disoluciones a través de una célula de microscopía. Esta bomba peristáltica permite un control total del caudal de la disolución que se hace pasar a través de la célula. La célula de microscopía utilizada para este estudio, mostrada en la Figura 4.4, se ha construido con metacrilato y posee en su interior una cámara troncocónica donde se coloca de forma vertical la muestra de la membrana polimérica. Esta muestra entra en contacto con las disoluciones por el flujo que proporciona la bomba peristáltica. La disolución entra por la parte inferior de la cámara troncocónica y sale por su parte superior, de forma que con este flujo se consigue mantener la membrana en suspensión, logrando un contacto uniforme entre la disolución y la muestra a estudiar.

Esta célula va montada sobre un microscopio NIKON ALPHAPHOT-2 YS2 al que va conectada una cámara de vídeo SONY CCD-IRIS mediante la cual y junto con un ordenador se puede realizar el seguimiento continuo de las variaciones volumétricas de la muestra a analizar. Para la medida del espesor de las membranas en las diferentes imágenes obtenidas, se ha recurrido al procesador de imágenes comercial NIH Image (versión 1.61).

Una vez que la muestra se introducía en la célula, se realizaba la medida del espesor inicial de la membrana seca. A continuación, se comenzaba a introducir la disolución correspondiente y se tomaban las imágenes y las medidas del espesor.

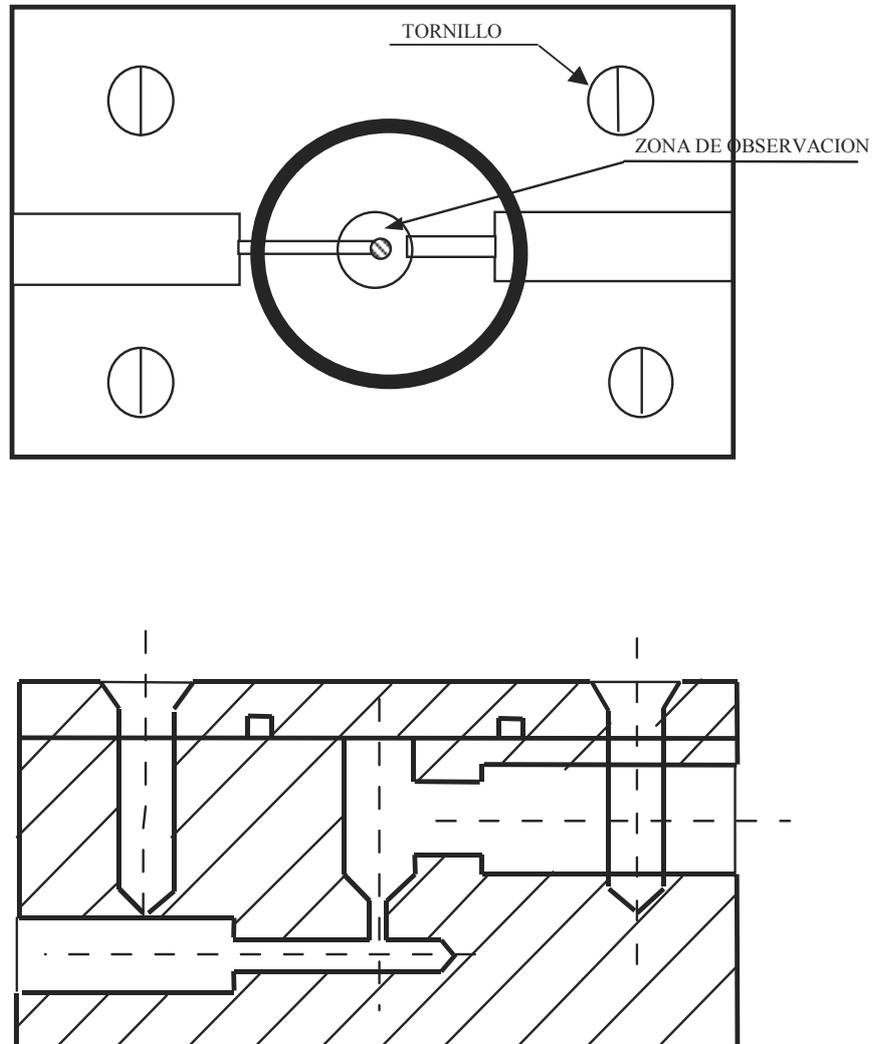


Figura 4.4. Esquema de la célula de microscopía.

d) Grado de hidratación de la membrana (n).

Esta característica de la membrana indica los moles de agua unidos al grupo funcional ácido de la membrana. Se calcula a partir de la siguiente expresión matemática:

$$n = n_0 + \Delta n = \frac{\left(m_0 + \frac{\Delta V}{V_w} \right)}{Q_a M_w} \quad (4.3)$$

donde Q_a es la capacidad de intercambio ácido/base, m_0 el contenido de agua de la muestra inicial, ΔV es el incremento en el volumen de la membrana tras el acondicionamiento, V_W el volumen parcial molar de agua y M_W su peso molecular.

e) Isoterma de adsorción de agua.

Para obtener la isoterma de la membrana polimérica Nafion[®], el contenido de agua de la membrana se mide como una función de la actividad del agua pesando las membranas equilibradas en soluciones acuosas salinas saturadas a diferentes temperaturas. Los experimentos se realizan en un termostato Novasina RTD-33. Las soluciones salinas saturadas utilizadas y las humedades que proporcionan a diferentes temperaturas se pueden observar en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Soluciones salinas saturadas y humedades proporcionadas.

COMPUESTO SALINO	TEMPERATURA (°C)	HUMEDAD (%)
H ₂ SO ₄	—	0
LiCl H ₂ O	30	11,3
	40	11,2
	50	11,1
C ₂ H ₃ O ₂ K	30	21,6
	40	21,6
	50	21,6
MgCl ₂ 6H ₂ O	30	32,4
	40	31,6
	50	30,5
Mg(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	30	51,4
	40	51,4
	50	51,4
NaCl	30	75,1
	40	74,7
	50	74,5
BaCl ₂ 2H ₂ O	30	89,9
	40	89,9
	50	89,9
K ₂ Cr ₂ O ₇	30	98
	40	98
	50	98
H ₂ O	—	100

4.2.2. ENSAYOS EN CÉLULA DE ELECTROMIGRACIÓN

4.2.2.1. Célula de electromigración

Para calcular el coeficiente de difusión se emplea una célula de difusión que consta de los siguientes elementos: un baño, un termostato, dos electrodos de referencia, dos electrodos de pH y dos agitadores magnéticos. Un esquema del sistema empleado se observa en la Figura 4.5.

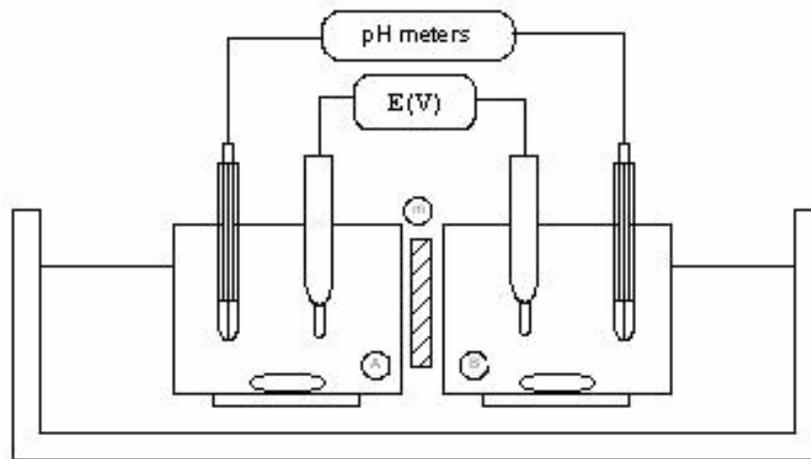


Figura 4.5. Esquema del sistema de electrodifusión de la célula de difusión.

Para mantener la temperatura de operación se emplea un baño de metacrilato de 20x30x50 cm³. Éste está dotado de un termostato Digiterm-100 que mantiene la temperatura de operación en un valor previamente fijado. El termostato tiene una precisión de 0,05 °C y permite variar la temperatura desde 5 °C hasta 100 °C mediante un circuito de refrigeración. El termostato consta de:

- Sensor de temperatura por termorresistencia de Pt 100.
- Elementos calefactores en acero inoxidable.
- Bomba de circulación con caudal regulable para agitación.
- Serpentín de refrigeración.

Con el fin de medir el cambio que se produce en el pH se utilizan unos electrodos Crison 52-21. Estos electrodos miden el pH de 0 a 12 en un intervalo de temperaturas de 0 a 60 °C. Para medir la diferencia de potencial se emplean electrodos de referencia,

Crison 52-40 que miden en un intervalo de temperatura de 0 a 100 °C. Estos electrodos están conectados cada uno a un pH-metro Crison GLP 22.

La célula de difusión está construida en metacrilato. Consta de dos compartimentos en los que se vierten las disoluciones necesarias para cada experimento y entre ellos se coloca la membrana polimérica a ensayar.

Un accesorio del sistema son los agitadores magnéticos VARIOMAG 40107 sumergibles en agua. La velocidad de agitación se controla a través de una unidad TELEMODUL que permite un intervalo de 130 a 1000 vueltas/min. En los experimentos realizados, las disoluciones son agitadas a una velocidad de 500 rpm.

4.2.2.2. Modo de operación

En este sistema se mide la difusión a través de las membranas. La célula de difusión fue colocada en el baño y fueron vertidas las dos disoluciones en la semi-celda correspondiente: KCl 0,1M y HCl 0,1M. Antes de colocar las disoluciones en la célula de difusión, fue medido su pH (pH_0). A continuación, fueron colocados los electrodos de tal manera que fuera posible la medida de cualquier cambio de esta variable o del potencial. Cada experimento tenía una duración de 6 horas y los datos fueron tomados cada minuto. La temperatura de operación se mantuvo constante a 22 °C.

4.3. PREPARACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS

4.3.1. REACTIVOS

La membrana Nafion[®]117 (NM-117) se ha utilizado en el estudio de la influencia del acondicionamiento en el funcionamiento de una célula de combustible. Ha sido suministrada por Quintech y fabricada por DuPont. Las características de este polímero se muestran en la Tabla 4.4.

Los reactivos utilizados para llevar a cabo los diferentes acondicionamientos se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.4. Propiedades de la membrana Nafion[®] 117 (NM-117) (Dupont).

Propiedad	Valor	Unidades
Espesor	183	μm
Peso	360	gr/m ²
Peso específico	1100	gr/eq de grupo sulfonilo
Conductividad	0,1	S/cm
Capacidad ácida disponible	0,9	meq/gr
Capacidad ácida total	0,95-1,01	meq/gr

Tabla 4.5. Reactivos utilizados en el acondicionamiento de membranas.

Compuesto	Nombre	Pureza	Suministrador
NaCl	Cloruro sódico	99,50%	Panreac Química S.A.
KCl	Cloruro potásico	99%	Panreac Química S.A.
HCl	Ácido clorhídrico	37%	Panreac Química S.A.
HNO ₃	Ácido nítrico	65%	Panreac Química S.A.
H ₂ O ₂	Péroxido de hidrógeno	30%	Panreac Química S.A.
HO(C ₂ H ₄ O) _n H	Polietilenglicol	Síntesis	Panreac Química S.A.

4.3.2. ACONDICIONAMIENTO

La membrana polimérica Nafion[®] se ha sometido a diferentes técnicas de acondicionamiento. Siguiendo la bibliografía, se han elaborado una serie de acondicionamientos en los que fueron establecidos tres estados finales de la membrana polimérica: estado sódico, potásico y protonado. De la misma manera se realizaron acondicionamientos a temperatura ambiente (no térmicos) y a alta temperatura (térmicos).

Para todos los acondicionamientos realizados se estableció un tiempo de contacto entre la disolución y la membrana de una hora con agitación continua. Entre los diferentes pasos de los acondicionamientos la membrana debe ser perfectamente lavada con agua destilada antes de pasar a la siguiente disolución con el fin de evitar el arrastre de impurezas.

Los acondicionamientos realizados se resumen en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Técnicas de acondicionamiento.

N° Acondicionamiento	Procedimiento	Estado final MEA
Temperatura ambiente		
(I)	$\text{RSO}_3\text{Na-K}^{\oplus} \rightarrow \text{NaCl } 2\text{M} \rightarrow \text{NaCl } 0,2\text{M} \rightarrow \text{NaCl } 0,06\text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{Na}$	Na^+
(II)	$\text{RSO}_3\text{Na-K}^{\oplus} \rightarrow \text{NaCl } 2\text{M} \rightarrow \text{NaCl } 0,2\text{M} \rightarrow \text{NaCl } 0,06\text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{Na} \rightarrow \text{HCl } 1\text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H}$	H^+
(III)	$\text{RSO}_3\text{Na-K}^{\oplus} \rightarrow \text{HCl } 0,03 \text{ M} \rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H}$	H^+
(IV)	$\text{RSO}_3\text{Na-K}^{\oplus} \rightarrow \text{KCl } 2\text{M} \rightarrow \text{KCl } 0,2\text{M} \rightarrow \text{KCl } 0,06\text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{K}$	K^+
(V)	$\text{RSO}_3\text{Na-K}^{\oplus} \rightarrow \text{KCl } 2\text{M} \rightarrow \text{KCl } 0,2\text{M} \rightarrow \text{KCl } 0,06\text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{K} \rightarrow \text{HCl } 1 \text{ M} \rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H}$	H^+
(VI)	$\text{RSO}_3\text{Na-K}^{\oplus} \rightarrow \text{HCl } 0,03\text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H} \rightarrow \text{NaCl } 2\text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{Na} \rightarrow \text{HCl } 1\text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H}$	H^+
(X)	$\text{RSO}_3\text{Na-K}^{\oplus} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Suministro
Temperatura alta		
(VII)	$\text{RSO}_3\text{Na-K}^{\oplus} \rightarrow \text{HNO}_3 \text{ 0,025M (100}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{H}_2\text{Od (100}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H}$	H^+
(VIII)	$\text{RSO}_3\text{K-Na}^{\oplus} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \text{ 3\% (100}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{HNO}_3 \text{ 0,5M (100}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{H}_2\text{Od (100}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H}$	H^+
(IX)	$\text{RSO}_3\text{Na-K}^{\oplus} \rightarrow \text{HNO}_3 \text{ 6M (60}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{lavar con H}_2\text{Od} \rightarrow \text{NaCl } 1\text{M (60}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{Estufa 1 día (100}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{Etilenglicol (60}^\circ\text{C)} \rightarrow \text{RSO}_3\text{Na}$	Na^+ (superextendido)

4.3.2.1. No térmico

En este grupo se incluyen todos los acondicionamientos realizados a temperatura ambiente.

Para los acondicionamientos cuyo estado final es el grupo funcional sódico o potásico (I, IV) se ha partido de la membrana comercial y se ha realizado un acondicionamiento salino. En ambos casos, se ha tratado la membrana en forma suministro con diferentes disoluciones de NaCl y KCl, respectivamente, a diferentes concentraciones, para asegurarnos de que la membrana se encuentra finalmente cargada en la forma catiónica deseada (Berezina y cols., 2002).

En los acondicionamientos cuyo estado final es protonado se han seguido 3 tipos de secuencias diferentes:

1. Secuencias en las que se alcanzan estados intermedios con carga iónica (Na^+ o K^+) (acondicionamientos II y V).
2. Tratamiento puramente ácido (acondicionamiento III).
3. Mezcla de las secuencias anteriores en la que los estados intermedios son protonado y sódico (acondicionamiento VI).

4.3.2.2. Térmico

Estas técnicas de acondicionamiento se llevaron a cabo a una temperatura de 100 °C. Para mantener constante la temperatura durante los diferentes acondicionamientos térmicos, se ha utilizado una placa calefactora con agitación mecánica, RCTbasic IKA WERKE, y un controlador de temperatura ETS-D4fuzzy IKA LABORTECHINK (-10-400 °C).

En este caso se realizaron dos tipos de acondicionamiento. En el primero (VII), la membrana se cargó en forma protonada tratándola con una disolución de ácido nítrico a 100 °C. En la segunda (VIII), se ha tratado la membrana con una disolución de peróxido de hidrógeno y posteriormente con HNO_3 . El H_2O_2 se utiliza para eliminar el color amarillento que las membranas adquieren en el proceso de fabricación debido a impurezas incrustadas en la matriz polimérica.

4.3.2.3. Súper-extendido

Existe un estado super-extendido que presentan las membranas catiónicas perfluoradas en presencia de etilenglicol a elevadas temperaturas y al producirse una hidrólisis alcalina. Para ello se ha seguido el acondicionamiento propuesto por Nemat-Nasse y Zamani en 2003, que se puede observar en la Tabla 4.6 (acondicionamiento IX).

4.3.3. MEMBRANAS NAFION[®] MODIFICADAS (SiO₂)

Algunas membranas poliméricas son modificadas con el fin de mejorar la gestión del agua y la humedad del polímero durante la operación de la célula. Por ello, se sintetizaron diferentes tipos de sílice con los que se conformaron diferentes MEAs.

4.3.3.1. Síntesis de sílice

La SiO₂ se ha preparado por hidrólisis del tetraetoxisilano (TEOS) en etanol, de acuerdo con los procedimientos estándar (Stöber y cols., 1968). Se ha observado que el tamaño de las partículas de sílice obtenidas es proporcional a la cantidad de agua y de NH₃ presentes en el medio durante el proceso de síntesis (Andreozzi y cols., 2007). Con el fin de observar el efecto de este parámetro se sintetizaron dos tamaños, 200nm y 20nm.

Para realizar la síntesis de partículas de sílice de 200 nm se mezclaron los siguientes reactivos: 600 mL de etanol 90 % (suministrado por Alfa Aesar), 32 mL de H₂O, 17 mL de TEOS 99,9 % (suministrado por Alfa Aesar) y 18 mL de amoníaco 30 % (suministrado por Alfa Aesar). Una vez añadido el amoníaco y transcurridos veinte minutos, se observa un aumento de la turbidez y la solución llega a ser ligeramente opalescente. Dos horas después, se añaden 4 mL de TEOS. La hidrólisis del TEOS tiene lugar durante 30 horas a temperatura ambiente y con una agitación suave. La dispersión de sílice final se borboteó con un flujo de nitrógeno para eliminar el amoníaco y a continuación, se centrifugó y se lavó con agua tres veces y una con etanol. Por último, se secó a 70 °C en una estufa a vacío (Andreozzi y cols., 2007).

Para la preparación de la sílice más pequeña se mezclaron 53 mL de H₂O, 16 mL de etanol y 16,7 mL de TEOS y se agitó en ultrasonidos durante 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se fue añadiendo, gota a gota, los 12 mL de amoníaco y se

dejó agitando. De la misma manera que en el procedimiento anterior, se borboteó N_2 y se lavó con agua y etanol. La mezcla resultante se secó en una estufa a vacío a $80\text{ }^\circ\text{C}$ hasta la completa evaporación de la fase líquida (Rahman y cols., 2007).

Otro tipo de sílice que se sintetizó en este trabajo es la sílice modificada con grupos tiol. El procedimiento experimental de esta síntesis (Lee y cols., 2007) es el siguiente. Se mezclaron 21,6 mL de NH_3 28 % con 250 mL de etanol 96 % y se dejó en agitación durante 20 minutos. A continuación, se añadieron 5 mL de TEOS el cual inicia la síntesis de las partículas de sílice. Transcurrida una hora, fue añadido 1 mL de 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS) 95 % (suministrado por Alfa Aesar), el cual, al hidrolizarse forma partículas de sílice con grupos tiol que se agregan a las partículas ya existentes. Esta suspensión se agitó magnéticamente durante 6 horas, se centrifugó y se lavó 3 veces con agua y una con etanol, como en los casos anteriores.

4.3.3.2. Conformación de las membranas modificadas

Para la preparación de las membranas modificadas con los diferentes tipos de sílice, se calculó la cantidad de polímero necesaria teniendo en cuenta la densidad de la disolución de Nafion[®] y el espesor de membrana deseado. Por cada 8 gramos de disolución de Nafion se añade un gramo de dimetilformamida (DMF) y se deja en agitación durante una hora. Una vez transcurrido este tiempo, se añade un 5 % en peso de la sílice deseada y se continúa agitando 24 horas con el fin de que parte del disolvente se evapore y se alcance una adecuada viscosidad.

Una vez se alcanza la viscosidad adecuada, la disolución fue colocada en una placa de vidrio templado de $9 \times 9\text{ cm}^2$ en una estufa a vacío Selecta, modelo Vaciotem-T nivelada. Sobre este vidrio, evitando que se desborde, se vertió la disolución de Nafion y sílice. Esta disolución se secó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas y a $140\text{ }^\circ\text{C}$ otras 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se dejó enfriar antes de introducir el vidrio en agua con el fin de despegar la lámina de polímero de la placa de vidrio.

La membrana obtenida fue prensada en caliente en la prensa Carver, modelo 3851 a $121\text{ }^\circ\text{C}$, 25 kg/cm^2 y 5 min con el fin de darle una mayor resistencia mecánica.

4.4. PREPARACIÓN DEL MEA

4.4.1. REACTIVOS

La membrana utilizada para conformar el conjunto membrana-electrodo es el polímero Nafion[®] 117 o una membrana conformada en el laboratorio a partir de Nafion líquido.

Los reactivos y materiales necesarios para fabricar los distintos MEAs se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.7. Reactivos empleados en la conformación de los MEAs.

	Pureza/Tipo	Suministrador
MEMBRANA		
Nafion [®] líquido	5%	Ion Power, Inc.
Dimetilformamida (DMF)	Análisis	Alfa Aesar
TINTA		
Pt al 20% en carbón activo	Vulcan XC-72R	Quintech
Pt al 20% en carbón activo	Vulcan XC-72R	Alfa Aesar
Pt al 40% en carbón activo	Vulcan XC-72R	Alfa Aesar
Nafion [®] líquido	5%	Ion Power
Isopropanol	99,50%	Acros Organics
Glicerol	99%	Sigma-Aldrich
Metanol	Análisis	Chromanorm [™]
ELECTRODOS		
Papel de carbón	P50T	Ballard
Papel de carbón	P50 AvCarb [™]	Ballard
Papel de carbón	GDL 10 BB	Sigracet
PRENSADO		
Lámina Teflón	50 mm	Proquinorte, S.A.
Lámina Teflón	25 mm	Proquinorte, S.A.

4.4.2. MODO DE OPERACIÓN

4.4.2.1. Preparación de membranas Nafion

A lo largo de este trabajo se utilizan diferentes tipos de MEA y membranas Nafion. Uno de ellos es un MEA comercial EC-MEA-C suministrado por Quintech y que tiene las características mostradas en la Tabla 4.8.

En otros casos, los conjuntos membrana-electrodo fueron fabricados en el laboratorio. Para la conformación de algunos de los conjuntos membrana-electrodo fue utilizada la membrana Nafion[®] 117 suministrada por Quintech y distribuida por Dupont. Las características de esta membrana se pueden observar en la Tabla 4.4.

Tabla 4.8. Características de la membrana comercial EC-MEA-C.

Membrana	Nafion [®] 117
Área específica	5 cm ²
Cátodo	1 mgPt/cm ²
Ánodo	1 mg Pt/cm ² y 0,5 mg Ru/cm ²
Difusores de gas	Papel de carbón Toray

Por el contrario, para otros de los MEAs conformados se fabrica la membrana en el laboratorio. Para ello se dispone de una disolución de Nafion[®] 5 % suministrada por Ion Power, Inc. El espesor de estas membranas es de alrededor de 40 μm y un área de 9x9 cm². En un vaso de precipitados se vertió la cantidad necesaria de Nafion[®] y de dimetilformamida (1 gramo por cada 8 gramos de disolución del polímero) y se dejó en agitación durante 24 horas con el fin de que parte del disolvente se evaporase y se alcanzase una viscosidad adecuada.

A continuación, fue vertida sobre un vidrio plano de 9x9 cm² en una estufa a vacío Selecta Vaciotem-T donde se secó a 60 °C durante 3 horas y a 140 °C durante otras 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se sacó de la estufa, se dejó enfriar y se introdujo en agua para despegar el polímero. Para darle una mayor resistencia mecánica a la membrana se prensó en caliente a 121 °C, 25 kg/cm² y 5 min.

4.4.2.2. Preparación de los electrodos

La técnica de lámina fina para la preparación de los electrodos forma parte de los métodos convencionales de fabricación de los MEAs. Se caracteriza por una fina película de Nafion que actúa como unión de las partículas de catalizador soportadas sobre el carbón (Litster y McLean, 2004).

Más concretamente, para conformar los electrodos se sigue, con algunas modificaciones, la patente de Wilson (1993). El procedimiento experimental de dicha patente es el siguiente:

1. Preparar una mezcla de Nafion 5 % líquido con el catalizador soportado en una relación 1:3 (Nafion seco:Pt/C) en peso.
2. Añadir agua y glicerol en una relación 1:5:20 (Carbón:Agua:Glicerol) en peso.

3. Mezclar la solución mediante ultrasonidos hasta que el catalizador esté uniformemente distribuido y la mezcla tenga una viscosidad adecuada.
4. Aplicar la tinta carbón-agua-glicerol a un lado de la membrana.
5. Secar la membrana a vacío a una temperatura aproximada de 160 °C.
6. Repetir los pasos 4 y 5 para el otro lado de la membrana.
7. Colocar papeles de difusión de carbón en la lámina como láminas de difusión del gas.

La metodología seguida es la que se detalla a continuación. Para la preparación de la tinta de catalizador se mezclaron Nafion líquido y catalizador soportado sobre carbón en una relación 1:3 en peso, tal como indica la patente. Esta mezcla se agitó en ultrasonidos, Ultrasonic Steri-Cleaner, durante 10 minutos con el fin de conseguir una mezcla homogénea. A continuación, se añadió el agua y el disolvente (glicerol, isopropanol o metanol) en la relación indicada en la patente de Wilson.

Esta tinta se vertió sobre el depósito de un aerógrafo Holding AB119 y se aplicó sobre los difusores de gas o sobre un blanco de Teflon[®] que se encontraba sobre una fuente de calor para favorecer la evaporación del disolvente. Esta fuente de calor era o bien una manta calefactora o bien una lámpara de infrarrojos de 250W. Con el fin de conocer la carga de catalizador depositada, se iba comprobando el peso del soporte de pintado. Los electrodos preparados tienen una carga aproximada de 0,4 mgr Pt/cm². Es muy importante conseguir una buena dispersión de la tinta y del catalizador sobre el soporte con el fin de obtener un buen funcionamiento de la pila.

4.4.2.3. Conformación del conjunto membrana-electrodo

El último paso del proceso de fabricación del MEA, es el ensamblaje de los elementos mediante un proceso de prensado en caliente. Esta etapa define las características físico-químicas del MEA. Para realizar el prensado en caliente se utilizó una prensa Carver, modelo 3851 suministrada por Carver[®] que dispone de 2 placas calefactoras de 15x15 cm² que permiten alcanzar temperaturas de prensado de hasta 350 °C. La fuerza que puede alcanzar esta prensa es de 11 toneladas. Las condiciones de prensado se variaron según el estudio que se estaba realizando.

4.5. CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DEL MEA

Las diferentes herramientas de diagnóstico ayudan a distinguir las relaciones existentes entre la estructura, las propiedades y el funcionamiento de la célula de combustible y de sus componentes (Wu y cols., 2008). Los resultados obtenidos de los diagnósticos experimentales proporcionan datos de partida para la configuración de modelos matemáticos, los cuales permiten obtener gran información para la predicción, control y optimización de procesos de transporte y electroquímicos que ocurren en la célula de combustible.

Es importante examinar la operación de una célula de combustible PEM con una serie de técnicas adecuadas que permitan evaluar los parámetros y determinar la influencia de cada uno de ellos en el funcionamiento de la célula de combustible.

Entre las diferentes herramientas de diagnóstico se encuentran las medidas electroquímicas y las medidas físico-químicas (Wu y cols., 2008). En esta memoria, para caracterizar el sistema, se han utilizado herramientas electroquímicas tales como la curva de polarización, la espectroscopía de impedancia y las voltamperometría lineal y cíclica.

Algunos de los conjuntos membrana-electrodo, una vez son ensayados, se prepararon para realizar medidas en microscopía electrónica de barrido (SEM) con el objetivo de observar la estructura de los MEAs.

4.5.1. CURVA DE POLARIZACIÓN

La curva de polarización es una representación gráfica del potencial de la célula frente a la densidad de corriente generada bajo condiciones de operación constantes. Ésta es la técnica electroquímica estándar de caracterización del funcionamiento de la célula de combustible (Barbir, 2005; Li, 2006) que proporciona información de las pérdidas que se producen en el funcionamiento de la célula bajo unas determinadas condiciones de operación.

Como se puede observar en la Figura 4.6, la curva de polarización se caracteriza por tres regiones. A bajas densidades de corriente aparece la región de polarización por activación, en la que el potencial de la célula cae drásticamente debido a la lenta cinética de reducción del oxígeno. A densidades de corriente intermedias, se da la zona de polarización óhmica donde la pérdida de potencial esta causada por la resistencia óhmica, que se produce por la oposición al flujo de iones a través del electrolito y al flujo de electrones a través del electrodo. En esta región, el potencial de la célula disminuye linealmente con la densidad de corriente y la polarización por activación alcanza un valor prácticamente constante.

Por último, a altas densidades de corriente, se da la región de polarización por concentración donde los efectos de la transferencia de materia son dominantes. Este efecto se debe a que el proceso limitante es el transporte de los gases reactantes a través de la estructura porosa de la lámina difusora (GDL) y del electrodo (Ju y Wang., 2004).

En la Tabla 4.9 se muestran las ecuaciones de polarización características de cada una de las zonas de la curva de polarización, así como los parámetros que se obtienen a partir del ajuste al modelo planteado en el Apartado 2.6.1 del capítulo del fundamento teórico.

En la puesta en marcha de la célula de combustible se requiere un tiempo para obtener una respuesta estable del sistema. Para ello, una vez se establecen y alcanzan las condiciones de operación (temperaturas, caudales, presión, etc.), se deja funcionar el equipo a un potencial fijo (de 0,3 a 0,5 V) durante un tiempo adecuado hasta alcanzar la respuesta estable. Durante dicho tiempo, la membrana va humedeciéndose o deshidratándose hasta alcanzar un nivel de hidratación estacionario lo que hace que la densidad de corriente generada sea constante para un potencial fijo.

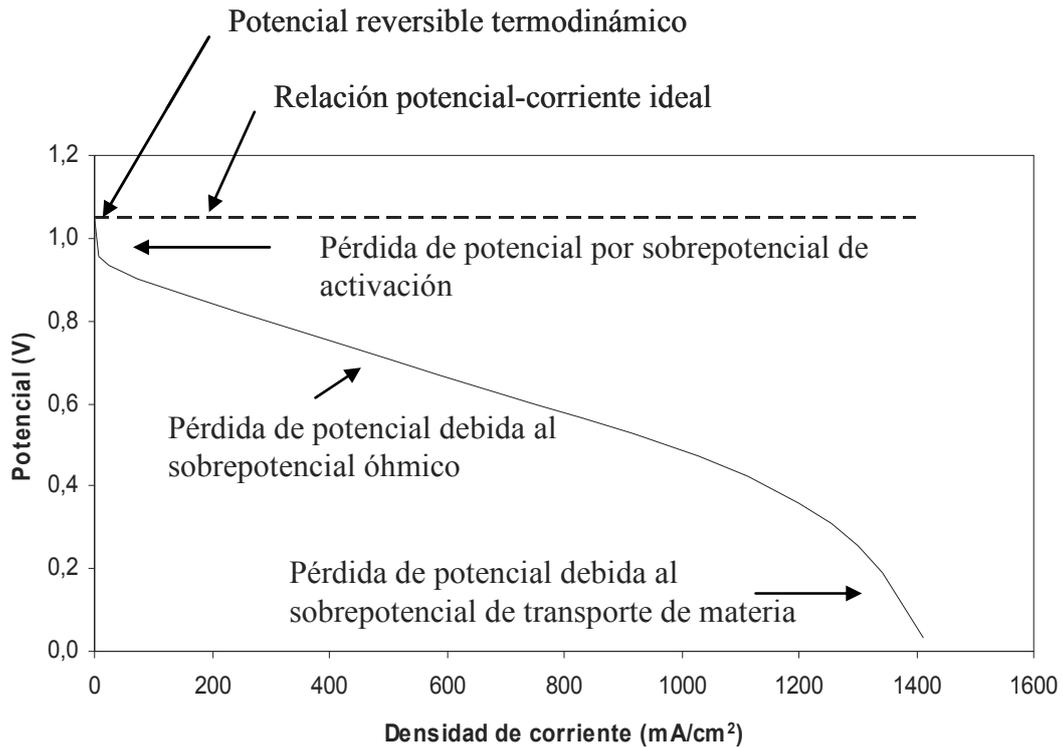


Figura 4.6. Esquema de una curva de polarización ideal y real con sus regiones de polarización.

Tabla 4.9. Ecuaciones de polarización y parámetros que se obtienen a partir del modelo matemático planteado.

ZONA	ECUACIÓN	PARÁMETROS
Activación	Ec. Tafel $\eta_{act} = \left(\frac{RT}{\alpha n F} \right) \ln \frac{i}{i_0}$ (4.4)	α, i_0
Óhmica	Ley de Ohm $\eta_{ohm} = i R_{MEA}$ (4.5)	R_{MEA}
Concentración	$\eta_{conc} = c \exp\left(\frac{i}{d}\right)$ (4.6)	c, d

Una vez se alcanza este comportamiento estacionario, se procede a la adquisición de datos bien con el potenciostato ECL-150TM o bien con la fuente de alimentación Agilent 6611C. En ambos casos, se ha ido variando la resistencia existente entre los bornes de la célula, con lo que se cambia el potencial, desde el valor mínimo hasta el potencial de circuito abierto, registrando la intensidad generada por la célula para cada voltaje aplicado.

Los gases utilizados para realizar estas curvas de polarización fueron hidrógeno (pureza 99,998 %) como combustible y aire puro u oxígeno (pureza 99,999 %) como gases oxidantes. Todos los gases fueron suministrados por Praxair.

4.5.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA

Fundamentalmente, la impedancia es una medida de la capacidad del sistema de dificultar el flujo de la corriente eléctrica, por lo tanto la técnica de espectroscopía de impedancia (EIS, acrónimo de inglés electrochemical impedance spectroscopy) es una técnica que puede identificar varias de las fuentes que provocan las pérdidas de polarización en un período de tiempo corto. La técnica de EIS actúa aplicando una pequeña perturbación de voltaje, o de intensidad, de amplitud y frecuencia conocida a la célula. La amplitud y fase de la señal resultante se mide como una función de la frecuencia.

El análisis de las células de combustible PEM mediante esta técnica se emplea en el estudio de la reacción de reducción del oxígeno (Parthasarathy y cols., 1992), en la caracterización de las pérdidas de transporte (Springer y cols., 1996; Saab y cols., 2003), en la evaluación de la resistencia óhmica y las propiedades del electrodo tales como la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble lámina (Cooper y cols., 2005), y en la evaluación y optimización del conjunto membrana-electrodo (Song y cols., 2001; Wagner, 2002).

El espectro de impedancia generalmente se representa mediante el diagrama de Bode y de Nyquist. En el diagrama de Bode, la amplitud y la fase de la impedancia se representan como una función de la frecuencia, mientras que en el diagrama de Nyquist la parte imaginaria de la impedancia se representa frente a la parte real para cada una de las frecuencias.

En el diagrama de Nyquist, el arco que aparece a altas frecuencias refleja la combinación de la capacitancia de la doble capa en la lámina de catalizador, la resistencia a la transferencia de carga efectiva y la resistencia óhmica. A bajas frecuencias, el arco siempre refleja la impedancia debida a las limitaciones del transporte de materia (Perry y cols., 1998).

Para realizar las medidas de espectroscopía de impedancia se utiliza el equipo Autolab® PGSTAT 30 y el registro de los datos se realiza mediante el programa Autolab FRA. Esta técnica de diagnóstico fue realizada después de la curva de polarización y de la estabilización del sistema a la densidad o potencial de medida. El potenciostato/galvanostato proporciona un potencial eléctrico sinusoidal con una amplitud conocida (20-50 mV), en un intervalo de frecuencias desde 1 kHz hasta 100 mHz. Las medidas tanto del desfase entre el potencial aplicado y la corriente de respuesta de la célula, como de la amplitud de la respuesta se realizaron por medio del mismo analizador de frecuencias.

Los resultados experimentales se ajustaron a los modelos que se muestran en la Figura 4.7. De este ajuste se obtienen los valores de las diferentes resistencias del sistema.

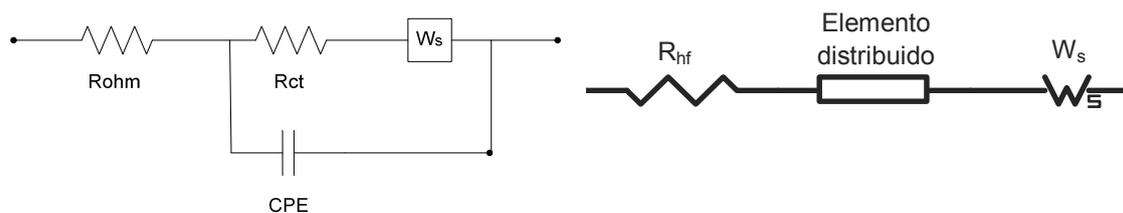


Figura 4.7. Circuito equivalente Randles-Ershler y circuito de elementos distribuidos planteados para el ajuste de las curvas de espectroscopía de impedancia experimentales.

A partir de la resistencia óhmica obtenida se ha calculado la movilidad protónica del polímero mediante la siguiente expresión matemática.

$$R_{ohm} = f(m_{H^+}) \rightarrow m_{H^+} = \frac{\sigma}{F C_{H^+} \rho} \quad (4.7)$$

donde R_{ohm} es la resistencia óhmica de la membrana, m_{H^+} la movilidad del protón, σ la conductividad de la membrana, F es la constante de Faraday, C_{H^+} la concentración de protones y ρ es la densidad del polímero.

Al igual que para realizar la curva de polarización, en las medidas de espectroscopía de impedancia se emplean hidrógeno (pureza 99,998 %) como combustible y aire puro u oxígeno (pureza 99,999 %) como gases oxidantes, suministrados por Praxair.

4.5.3. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La voltamperometría cíclica (CV) describe en detalle la actividad catalítica de la célula de combustible. Esta técnica ha demostrado ser una herramienta valiosa para establecer el área superficial electroquímica (ECA, acrónimo del inglés electrochemically active area) de los electrodos. La voltamperometría cíclica consiste en un barrido del potencial hacia delante y atrás entre dos valores mientras se registra la corriente generada.

En una CV normal se puede observar que al realizar el barrido existe un potencial que está relacionado con la reacción electroquímica, esto hace que aumente la corriente y se cree un pico. Después del primer pico, la corriente se estabiliza al consumirse totalmente los reactantes.

En la célula de combustible se alimenta hidrógeno en el lado que actúa como contra-electrodo y electrodo de referencia. En el otro lado, se alimenta nitrógeno y se conecta como electrodo de trabajo.

El ECA del electrodo se estima basándose en la relación entre el área superficial y la carga de H₂ absorbida en el electrodo, que se determina a través de la CV. El área catalíticamente activa se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$ECA = \frac{\text{Densidad de carga asociada a la reducción del H}_2}{\text{Carga reducción monocapa de H}^+ / \text{Cantidad Pt en electrodo}} \quad (4.8)$$

Suponiendo que la superficie del catalizador es de 100 m²/g Pt, se expresa la cantidad de catalizador útil en el MEA como el porcentaje correspondiente (Cooper y cols., 2005).

Una desventaja que tiene esta técnica de cálculo del ECA es que a la hora de calcular el soporte electrocatalítico, las características del carbón enmascaran la adsorción del hidrógeno. Para evitar que se produzca la oxidación del carbón, se trabaja a potenciales menores de 1V.

Esta técnica voltamperométrica, como ya se ha comentado, consiste en realizar barridos cíclicos de potencial y medir la intensidad producida a través del software Autolab GPES y el equipo Autolab® PGSTAT 30. Con el fin de obtener una medida reproducible se realizaron tres ciclos a una velocidad constante de 40 mV/s. El barrido se realizó en un intervalo de potenciales de 0V hasta 800 mV, ascendente y descendente. Una respuesta típica de esta herramienta de diagnóstico se muestra en la Figura 4.8.

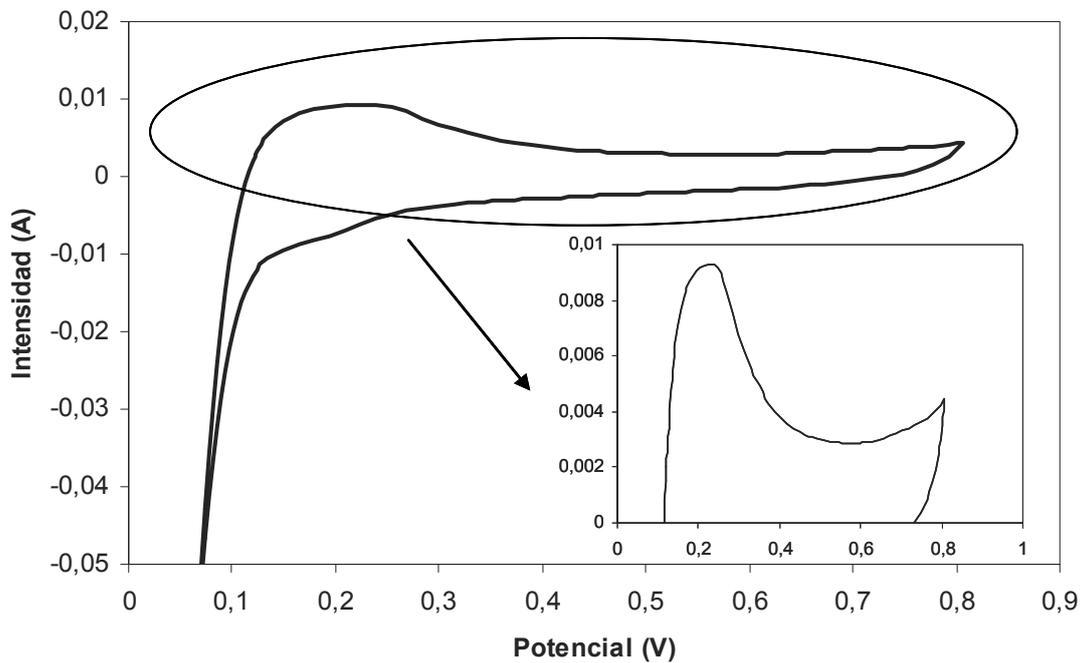


Figura 4.8. Voltamperometría cíclica típica.

En la Figura 4.8, se muestra una respuesta tipo donde se observa el máximo correspondiente a la reducción del hidrógeno. Esto hace que sea posible integrar el pico y conocer así el área electroquímica del platino en el electrodo.

Para la realización de esta medida se hace circular una gran caudal de nitrógeno (pureza 99,999 %) y 100 cm³/min de hidrógeno (pureza 99,998 %).

4.5.4. VOLTAMPEROMETRÍA LINEAL

La difusión de hidrógeno y oxígeno molecular a través de la membrana se considera uno de los fenómenos más negativos en las células de combustible, ya que provoca un mal

funcionamiento de la misma (Kocha y cols., 2006). El procedimiento experimental de la voltamperometría de barrido lineal (LSV) es similar a la metodología de la voltamperometría cíclica, con la principal diferencia de que es un escaneo no reversible, Figura 4.9.

Los gases que se alimentaron a la célula fueron hidrógeno y nitrógeno, al ánodo y al cátodo respectivamente. En este caso, el rango del potencial de barrido aplicado fue desde 0 hasta 0,8 V debido a que a potenciales mayores se produce la oxidación del carbón. El procedimiento experimental consiste en controlar el potencial del cátodo de la célula de combustible (electrodo de trabajo) y registrar cualquier actividad electroquímica que tenga lugar en forma de corriente. El nitrógeno es la única sustancia que se alimenta al cátodo, por lo que cualquier densidad de corriente generada se debe a la oxidación electroquímica del hidrógeno que pasa desde el ánodo a través de la membrana. La corriente generada debido a la permeación normalmente aumenta con el potencial y rápidamente alcanza un valor límite cuando el potencial es de 300 mV (Ramani y cols., 2004, 2005). A este valor del potencial, todo el hidrógeno que atraviesa la membrana es instantáneamente oxidado debido al alto potencial aplicado.

Basándose en la corriente límite, se puede calcular el flujo de hidrógeno que atraviesa la membrana gracias a la ley de Faraday (Ramani y cols., 2004, 2005). Esta técnica también puede ser usada para medir la degradación de la membrana con el tiempo (Liu y cols., 2001).

Al igual que en la voltamperometría cíclica, para realizar las medidas se alimentó un gran caudal de nitrógeno y un caudal de 100 cm³/min de hidrógeno. El cátodo fue sometido a un barrido de potencial de 0 hasta 800mV, con una pendiente de 2 mV/s y se midió la intensidad de la reacción de oxidación del hidrógeno a potenciales positivos mediante el software Autolab GPES y el equipo Autolab[®] PGSTAT 30.

La permeación del hidrógeno fue determinada a partir de la densidad de corriente límite considerando una generación estequiométrica de corriente con el consumo de hidrógeno, Ecuación 4.9.

$$N_{H_2} = \frac{i_L}{nF} \quad (4.9)$$

donde i_L es la densidad de corriente límite del barrido, n es el número de moles que intervienen en la reacción y F es la constante de Faraday.

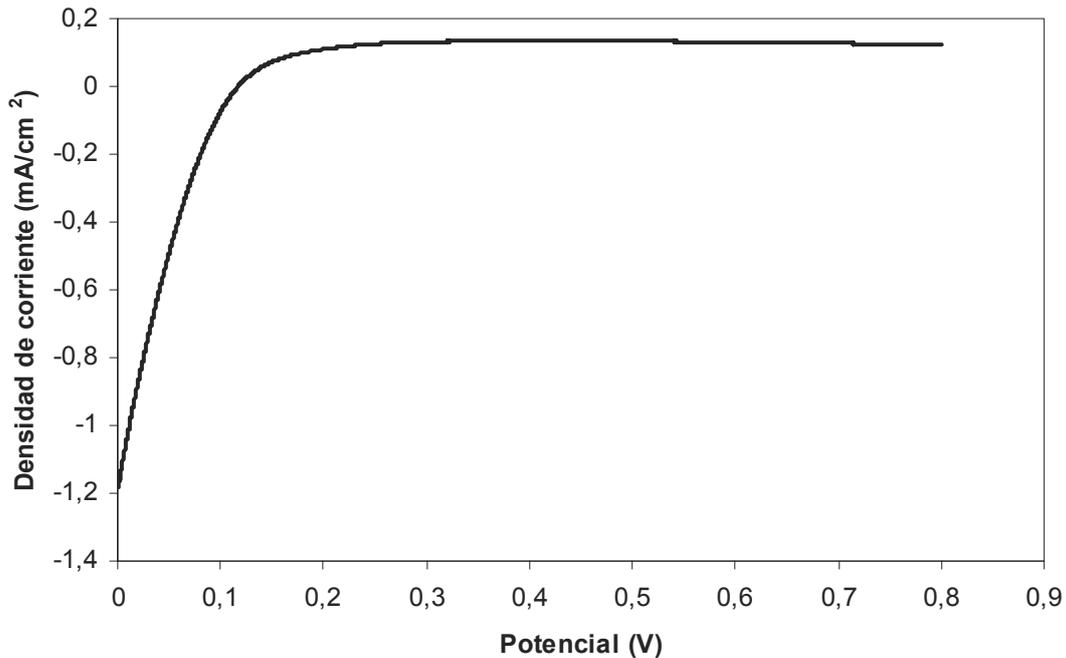


Figura 4.9. Voltamperometría lineal típica.

En la Figura 4.9 se muestra la respuesta típica de una voltamperometría lineal.

4.5.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Esta técnica de análisis se ha empleado para la observación de la microestructura interna de los conjuntos membrana-electrodo. Para realizar estas medidas, se han utilizado unos portas especiales de microscopía electrónica y se han seguido los procedimientos específicos para la preparación de las muestras antes de su introducción en el microscopio SEM para microfotografías. Previamente, ha sido necesario cortar los MEAs mediante un escalpelo quirúrgico y el recubrimiento de las muestras con oro-paladio y carbono. El potencial de trabajo durante el análisis fue de 20kV.

4.7. BIBLIOGRAFÍA

Andreozzi P., La Mesa C., Masci G., Suber L., *Formation and physicochemical characterization of silica-based blackberry-like nanoparticles capped by polysaccharides*, J. Phys. Chem. 111 (2007), 18004-18009.

Barbir F., *PEM fuel cells: Theory and Practice*, Elsevier, Academic Press, San Diego (2005).

Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A., *Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophilic and electrotransport properties*, J. Membr. Sci. 209 (2002), 509-518.

Cooper K.R., Ramani V., Fenton J.M., Knuz H.R., *Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells*, Southern Pines, NC: Scribner Associates Inc., 2005.

Ju H., Wang C.Y., *Experimental validation of a PEM fuel cell model by current distribution data*, J. Electrochem. Soc. (2004) 151 (11), A1954-A1960.

Kocha S.S., Yang J.D., Yi J.S., *Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells*, AIChE J., 52(5) (2006), 1916-1925.

Lee J.M., Kim D.W., Kim T.H., Oh S.G., *Facile route for preparation of silica-silver heterogeneous nanocomposite particles using alcohol reduction method*, Mater. Lett., 61 (2007), 1558-1562.

Li X., *Principle of fuel cells*, New York, Taylor & Francis, 2006.

Litster S., McLean G., *PEM fuel cell electrodes*, J. Power Sources 130 (1-2) (2004), 61-76.

Liu W., Singh A., Rusch G., Ruth K., *The membrane durability in PEM fuel cells*, J. New Mater. Electrochem. Syst. 4(4) (2001), 227-231.

Mijangos F., Ortueta M., *Célula óptica para observación y medida de partículas microscópicas de tamaño variable*, Patente española N° 9900160 (1998).

Nemat-Nasser S., Zamani S., *Experimental study of Nafion- and Flemion- based ionic polymer-metal composites (IPMCs) with ethylene glycol as solvent*, Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering. Smart Structures and Materials 5051 (2003), 233-244.

Parthasarathy A., Dave B., Srinivasan S., Appleby A.J., *The platinum microelectrode/Nafion interface: an electrochemical impedance spectroscopic analysis of oxygen reduction kinetics and Nafion characteristics*, J. Electrochem. Soc. (1992) 139 (6), 1634-1641.

Perry M.L., Newman J., Cairns E.J., *Mass transport in gas-diffusion electrodes: a diagnostic tool for fuel cell cathodes*, J. Electrochem. Soc. 145(1) (1998), 5-15.

Rahman I.A., Vejayakumaran P., Sipaut C.S., Ismail J., Abu Bakar M., Adnan R., Chee C.K., *An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles*, Colloids Surf., A 294 (2007), 102-110.

Ramani V., Knuz H.R., Fenton J.M., *Stabilized composite membranes and membrane electrode assemblies for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation*, J. Power Sources (2005), 182-188.

Ramani V., Kunz H.R., Fenton J.M., *Investigation of Nafion[®]/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation*, J. Membr. Sci., 232 (1-2) (2004), 31-44.

Saab P., Garzon F.H., Zawodzinski T.A., *The effect of processing conditions and chemical composition on electronic and ionic resistivities of fuel cell electrode composites*, J. Electrochem. Soc. (2003) 150 (2), A214-A218.

Song J.M., Cha S.Y., Lee W.M., *Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method*, J. Power Sources 94 (1) (2001), 78-84.

Springer T.E., Zawodzinski T.A., Wilson M.S., Gottesfeld S., *Characterization of polymer electrolyte fuel cell using AC impedance spectroscopy*, J. Electrochem. Soc. (1996) 143 (2) 587-599.

Stöber W., Fink A., Bohn E., *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, J. Colloid Interface Sci. 26(1) (1968), 62-69.

Wagner N., *Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy*, J. Appl. Electrochem. 2(8) (2002), 859-863.

Wilson M., *Membrane catalyst layer for fuel cells*, United States Patent 5211984 (1993).

Wu J., Yuan X.Z., Wang H., Blanco M., Martin J.J., Zhang J., *Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part II Physical/chemical methods*, Int. J. Hydrogen Energy 33 (2008), 1747-1757.

Wu J., Yuan X.Z., Wang H., Blanco M., Martin J.J., Zhang J., *Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques*, Int. J. Hydrogen Energy 33 (2008), 1735-1746.

CAPÍTULO 5
PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO.

5.1. PUESTA A PUNTO Y MONTAJE

Uno de los principales objetivos de este trabajo es el montaje y la puesta a punto de los equipos necesarios para realizar una completa caracterización del conjunto membrana-electrodo. Un aspecto fundamental es realizar una correcta conexión entre los diferentes elementos y conseguir un buen funcionamiento de todos ellos. El sistema experimental utilizado consta de 3 componentes conectados entre sí: una célula de combustible PEM, un módulo de control de la presión y caudal de los gases y de la temperatura de operación, y un potencióstato. A lo largo de la operación tanto el control del caudal de los gases alimentados, como el control de la presión y temperatura de operación se realiza con el módulo MTS-A-150TM suministrado por ElectroChem, Inc. Este aparato consta de 2 válvulas de control digital programables en un amplio rango, 2 medidores de caudal másico de gases, 2 reguladores de presión analógicos y un controlador de temperatura PID. Este controlador de caudal está programado para trabajar con diferentes gases, en los experimentos que se han realizado en este trabajo se ha utilizado hidrógeno como combustible y oxígeno puro o aire como oxidante.

La medida del potencial y de la intensidad correspondiente al funcionamiento de la célula se ha realizado con el potencióstato o carga electrónica ECL-150TM, también suministrado por ElectroChem, Inc. Este equipo posee una resistencia interna (o carga), la cual se puede ir variando de forma analógica mediante una carga manual y de esa manera variar la resistencia existente entre los bornes de la célula.

La forma en la que se conectaron estos equipos se puede observar en la Figura 5.1. Los gases entran en el módulo MTS-A-150TM y pasan por el medidor de caudal antes de entrar en la célula de combustible FC05-01SP. El hidrógeno entra en la zona anódica y el oxidante en la catódica, quedando cada uno de ellos en contacto con el catalizador correspondiente. Una vez se produce la reacción electroquímica, los gases que no han reaccionado vuelven al módulo MTS-A-150TM donde se regula la presión de los gases y de aquí, son liberados a la atmósfera.

La temperatura de operación de la célula de combustible se controla mediante un PID integrado en el módulo MTS-A-150TM a través de un termopar que mide directamente la temperatura en las proximidades del MEA y que actúa sobre dos mantas calefactoras.

Para evitar que el combustible que no reacciona sea liberado a la atmósfera, la válvula de salida del equipo MTS-A-150TM correspondiente a la línea del hidrógeno se coloca en la posición cerrada.

Con el objetivo de realizar una caracterización más detallada de los diferentes conjuntos membrana-electrodo, se ha acoplado al sistema un potencióstato/galvanostato Autolab PGSTAT 30. Este equipo se utiliza para realizar la espectroscopía de impedancia, la voltamperometría cíclica y la voltamperometría lineal, para lo cual es necesario el software Autolab FRA y GPES.

Uno de los aspectos que presenta gran importancia en las células de combustible es la gestión del agua. Por esta razón, la humedad de los gases alimentados tiene una gran influencia en la densidad de corriente que se genera. Los gases, antes de entrar en la célula, pasan a través de un módulo de humidificación consistente en unos bidones de agua que se encuentran a una determinada temperatura de donde los gases salen con la humedad deseada. Para el cálculo de la humedad relativa de los gases se utiliza la siguiente expresión matemática:

$$HR(\%) = \frac{p_T}{p_{T_{op}}^*} 100 \quad (5.1)$$

donde p_T es la presión de saturación a la temperatura de los recipientes y $p_{T_{op}}^*$ la presión de saturación de vapor de agua a la temperatura de operación de la célula de combustible.

Al mismo tiempo, también se instalaron dos tuberías con calefactores para que los gases alcancen la temperatura de operación antes de llegar a la célula de combustible y así evitar puntos de condensación.

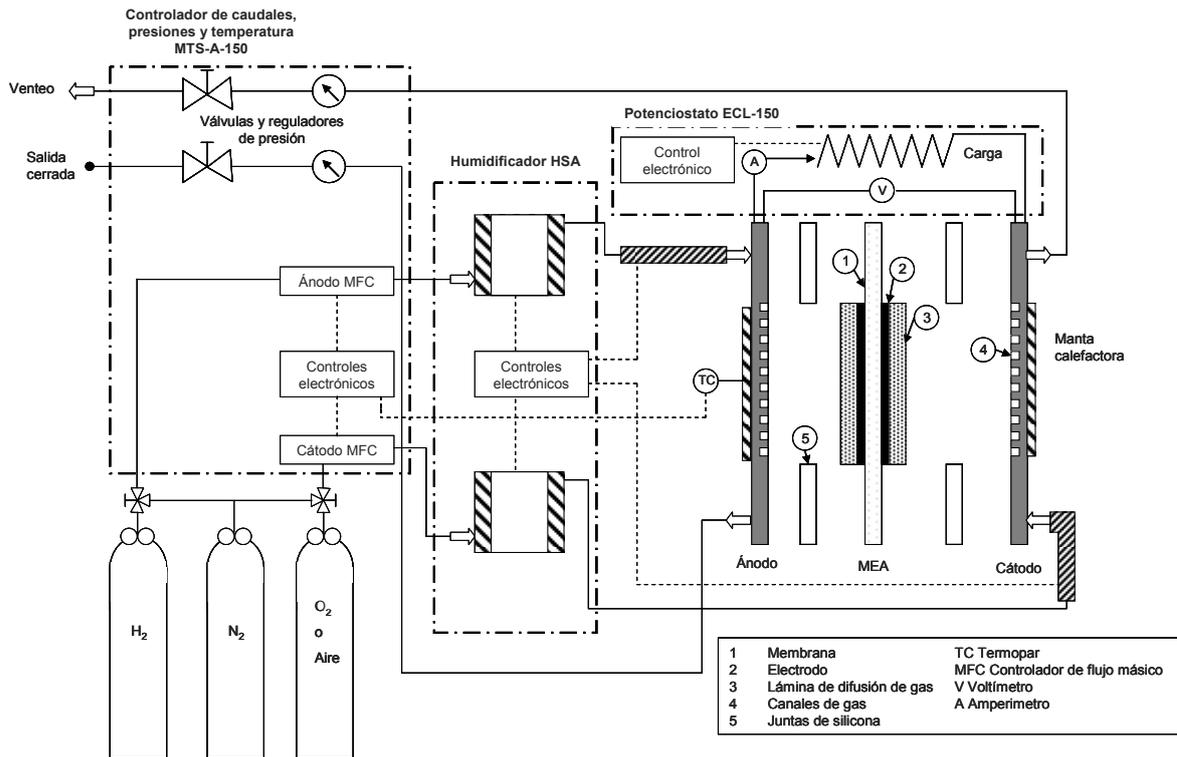


Figura 5.1. Esquema del equipo utilizado para realizar la caracterización de los conjuntos membrana-electrodo.

La célula de combustible de hidrógeno utilizada en esta memoria, cuyo diagrama se muestra en la Figura 5.1, permite un adecuado control de los gases alimentados a la célula: caudal, presión, temperatura y humedad con la que son alimentados. Por lo tanto, se obtiene una adecuada caracterización del conjunto membrana-electrodo mediante la curva de polarización, las voltamperometrías cíclica y lineal, y los ensayos de espectroscopía de impedancia a diferentes potenciales. Cabe indicar que el potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30 se conecta al sistema cuando se van a realizar las medidas, no siendo un elemento fijo del mismo.

5.2. EFECTO DE LOS PARÁMETROS OPERACIONALES

Se ha realizado el análisis del efecto de la temperatura de operación, de la presión de los gases, de la disposición del circuito de circulación de los gases, del caudal del gas oxidante, del gas oxidante utilizado (oxígeno o aire) y del estado de la membrana polimérica.

5.2.1. TEMPERATURA DE OPERACIÓN

Según la ecuación de Nernst, el potencial teórico de partida depende de la temperatura de operación; la cinética de la reacción química se ve favorecida a medida que aumenta la temperatura; la humedad de la membrana y la gestión de la misma dependen en gran medida de esta variable, etc. Por todo ello, se ha evaluado experimentalmente el efecto de la temperatura en el funcionamiento de una célula de combustible PEM.

Se han obtenido las curvas de polarización a diferentes temperaturas de operación, desde 30 hasta 100 °C, para un MEA comercial EC-MEA-C suministrado por Quintech. Este MEA comercial tiene las características que se muestran en la Tabla 4.8.

Los experimentos se realizaron alimentando a la célula 100 cm³/min de hidrógeno y 50 cm³/min de oxígeno. Estos gases se suministraron secos al sistema y su presión fue de 3,4 atm. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 5.2.

Según Yan y cols. (2006), la densidad de corriente generada por una célula de combustible PEM aumenta a medida que la temperatura de operación aumenta hasta 75 °C, si se aumenta hasta 80 °C permanece constante y comienza a disminuir a partir de 85 °C. Este efecto se observa con claridad en la Figura 5.2. La potencia generada por la célula de combustible aumenta al ir aumentando la temperatura de operación de 30 °C a 80 °C. Esto se debe a que la difusividad del gas y la conductividad de la membrana van aumentando a medida que aumenta la temperatura. A bajas temperaturas el agua condensa, inunda los electrodos y provoca una disminución de la difusividad en la lámina del catalizador y en la lámina de difusión del gas (GDL). A medida que la temperatura de operación va aumentando, la condensación de agua disminuye y por lo tanto la difusividad del gas de la célula de combustible aumenta así como la densidad de corriente generada por el sistema.

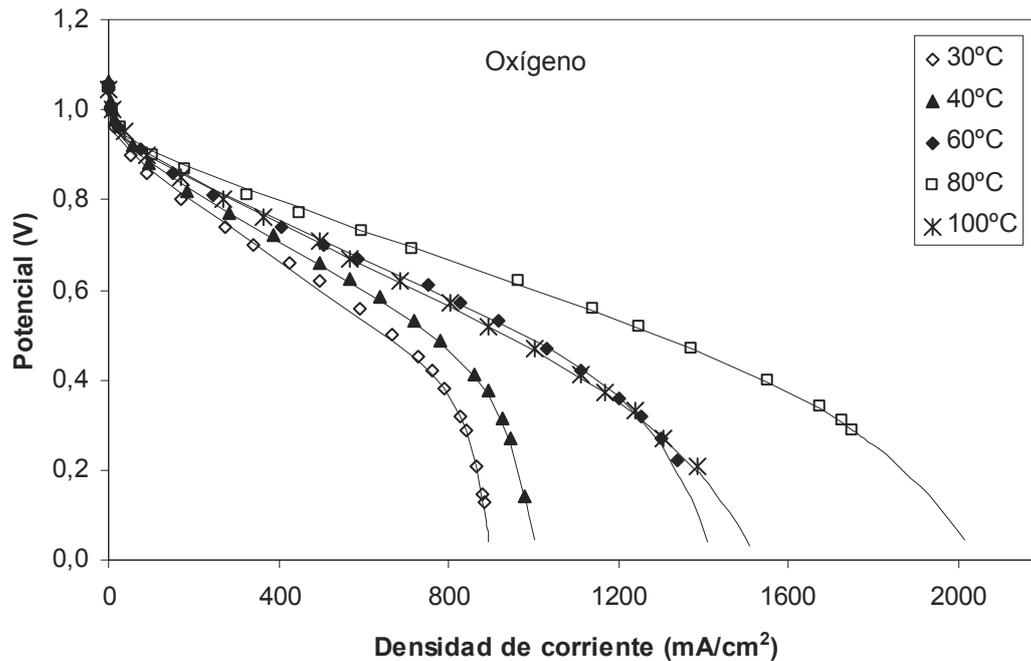


Figura 5.2. Efecto de la temperatura de operación en el rendimiento de la célula. Condiciones de operación: $P= 3,4 \text{ atm}$, $Q(\text{H}_2)= 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(\text{O}_2)= 50 \text{ cm}^3/\text{min}$, gases secos, membrana comercial.

Se puede ver que al aumentar la temperatura de operación a 100 °C, el funcionamiento de la célula de combustible empeora. Este deterioro sufrido por el sistema es debido a que cuando la temperatura de operación alcanza un valor límite donde la cantidad de agua evaporada excede de la cantidad producida, la membrana comienza a deshidratarse y su conductividad disminuye. Esto provoca que la potencia liberada por la célula comience a disminuir.

Los resultados obtenidos están de acuerdo con la bibliografía consultada donde la temperatura óptima de operación es de 80 °C (Berezina y cols., 2002; Evans y cols., 2006) debido a que a esta temperatura la célula de combustible PEM presenta las mayores potencias generadas. Observando los resultados experimentales y para un potencial de 0,5 V, al aumentar la temperatura de operación de 30 a 80 °C se obtiene una aumento del 45 % en la densidad de corriente generada.

A continuación se puede observar la potencia generada por la célula frente al voltaje, Figura 5.3. La potencia ha sido calculada como el producto de la densidad de corriente y el potencial según la siguiente ecuación:

$$P_e = i V \quad (5.2)$$

donde P_e es la potencia (mW/cm^2), i es la densidad de corriente (mA/cm^2) y V es el potencial (V).

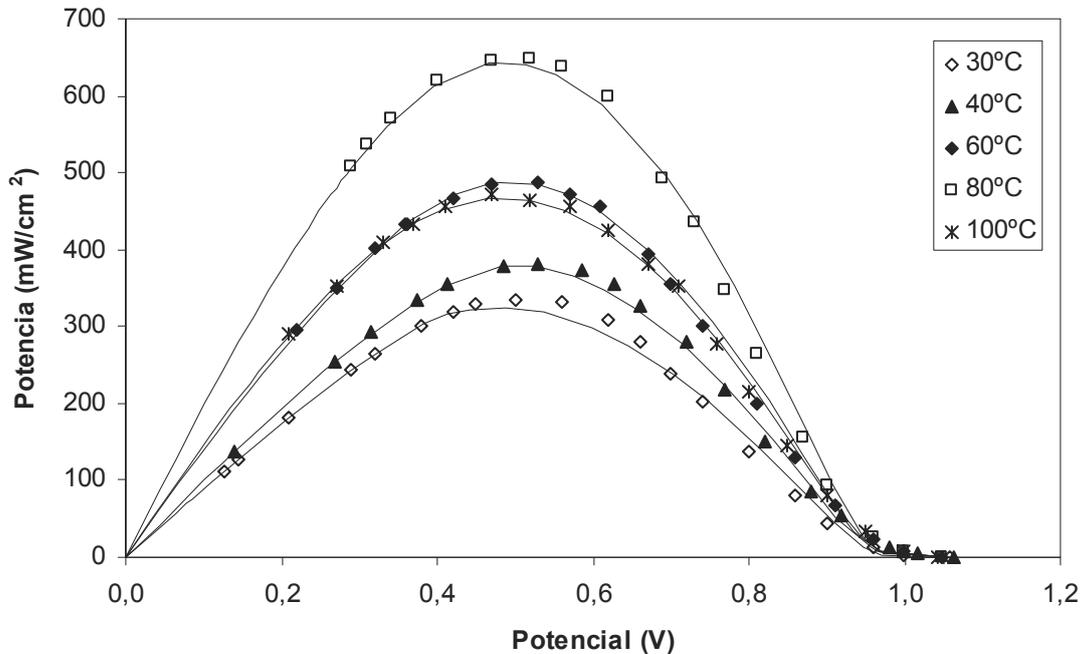


Figura 5.3. Potencia generada por la célula de combustible a diferentes temperaturas. Condiciones de operación: $P= 3,4 \text{ atm}$, $Q(\text{H}_2)= 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(\text{O}_2)= 50 \text{ cm}^3/\text{min}$, gases secos, membrana comercial.

Como es de esperar, la tendencia que presenta la potencia y la densidad de corriente generada es la misma. Al aumentar la temperatura de 30 a 80 °C la potencia generada por la célula de combustible también aumenta. No obstante, al seguir aumentando la temperatura el rendimiento del sistema se ve perjudicado. Como se puede observar la potencia generada, para cada una de las temperaturas, presenta un valor máximo para un potencial de 0,5 V, aproximadamente.

De la misma forma, se ha evaluado el efecto de la temperatura en el funcionamiento de la célula de combustible utilizando aire como gas oxidante.

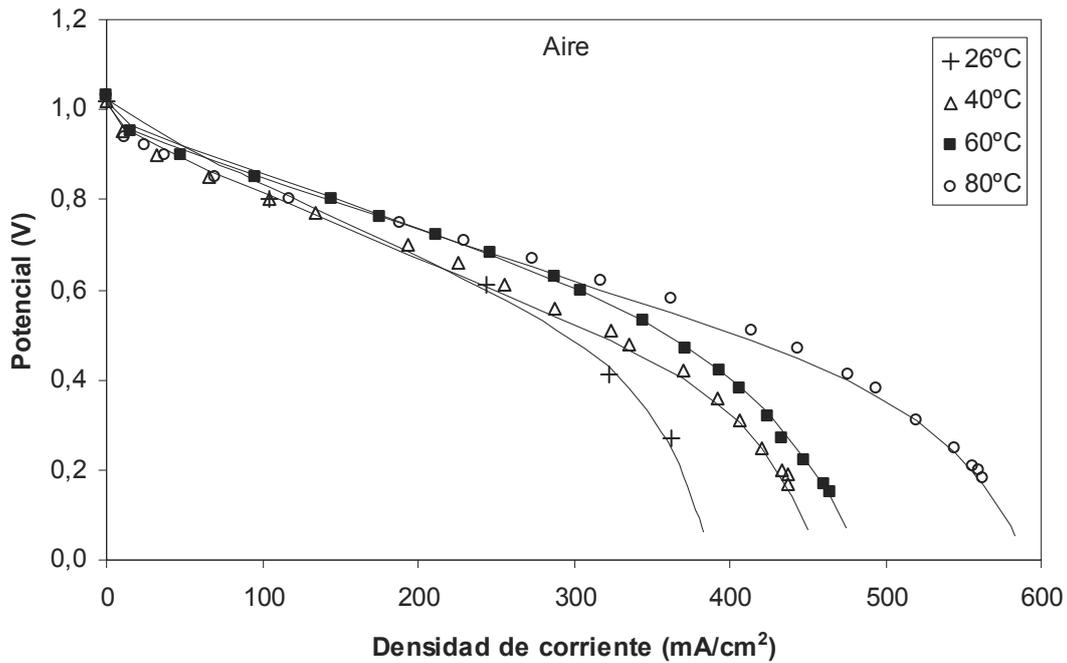


Figura 5.4. Efecto de la temperatura de operación en el rendimiento de la célula. Condiciones de operación: $P= 3,4 \text{ atm}$, $Q(H_2)= 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(\text{aire})= 250 \text{ cm}^3/\text{min}$, gases secos, membrana comercial.

Al igual que en la Figura 5.2, se observa que al aumentar la temperatura de operación la densidad de corriente generada por la célula de combustible también aumenta. En el caso de utilizar aire como gas oxidante se produce un efecto que no se presenta cuando se alimenta oxígeno, debido a los grandes caudales de aire que es necesario alimentar a la célula. En la región de bajas densidades de corriente de la curva de polarización, se puede ver que los potenciales obtenidos son menores a altas temperaturas. Esto se debe a que a altas temperaturas la membrana presente en la lámina de catalizador no se encuentra totalmente humidificada y genera una disminución del área electroquímicamente activa empeorando el funcionamiento del MEA. Al aumentar la densidad de corriente, la producción de agua aumenta proporcionalmente lo que mantiene el polímero de la lámina de catalizador con una mayor hidratación y por lo tanto, con un área electroquímicamente activa mayor y aumentando la potencia liberada por la célula PEM (Wang y cols., 2003).

En el caso de utilizar aire como gas oxidante la densidad de corriente generada aumenta en un 30 % al aumentar la temperatura de operación de 26 a 80 °C.

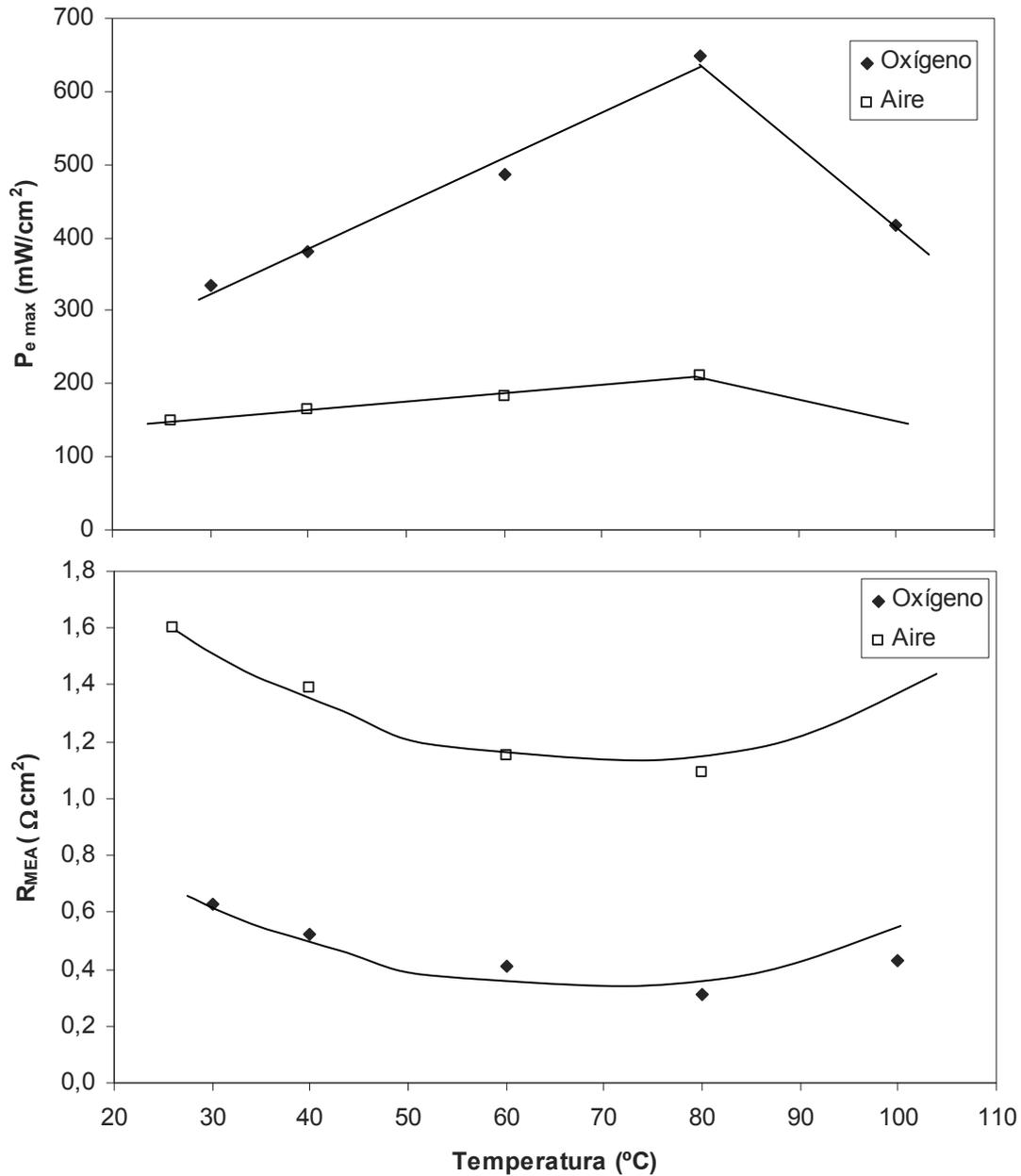


Figura 5.5. Representación gráfica de la potencia máxima generada y de la resistencia óhmica frente a la temperatura de operación para oxígeno o aire como gases oxidantes. Condiciones de operación: $0,5 \text{ V}$, $P = 3,4 \text{ atm}$, $Q(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(\text{O}_2) = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(\text{aire}) = 250 \text{ cm}^3/\text{min}$, gases secos, membrana comercial.

En la Figura 5.5 se puede observar la potencia máxima y la resistencia óhmica obtenidas para cada temperatura utilizando como gas oxidante oxígeno o aire. Anteriormente se ha comentado el efecto que tiene la temperatura de operación en la potencia liberada, este efecto se observa con mayor claridad en esta figura.

La resistencia óhmica, R_{MEA} , ha sido obtenida a partir del ajuste de los datos al modelo de polarizaciones planteado en el Apartado 2.6.1 de los Fundamentos Teóricos. Los datos experimentales son ajustados al modelo planteado de donde se obtienen las resistencias características del sistema.

La resistencia óhmica de la membrana presenta, como es lógico, una tendencia contraria a la de la potencia. A bajas temperaturas de operación, la cantidad de agua generada es mayor que la cantidad evaporada por lo que la humedad de la membrana va aumentando, de tal manera que el valor de la resistencia va disminuyendo. Al aumentar la temperatura, llega un momento en el que la cantidad de agua evaporada supera la cantidad generada provocando la deshidratación de la membrana y el aumento de la resistencia óhmica.

5.2.2. PRESIÓN DE OPERACIÓN

En principio, la presión de operación afecta a la densidad de corriente que genera la célula de combustible a través del potencial eléctrico. Un aumento en la presión de operación provoca un mayor potencial en la célula tal y como indica la ecuación de Nernst (Ecuación 2.12), lo que hace que la potencia liberada por la célula sea mayor (Wang y cols., 2003). Esta variable de operación también influye en la concentración de los gases reactantes en los electrodos. Para cuantificar la influencia de la presión en el funcionamiento de la célula, se han realizado varios experimentos en los que se mantienen constantes el caudal de oxígeno alimentado ($25 \text{ cm}^3/\text{min}$) y la temperatura de operación ($80 \text{ }^\circ\text{C}$).

Las curvas de polarización para presiones entre 1-3,4 atm se muestran en la Figura 5.6. A medida que aumenta la presión de los gases, la potencia generada por la célula de combustible aumenta. En este caso, para un potencial de 0,5 V, aumentando la presión de operación de 1 a 3,4 atm se consigue un 10 % más de potencia.

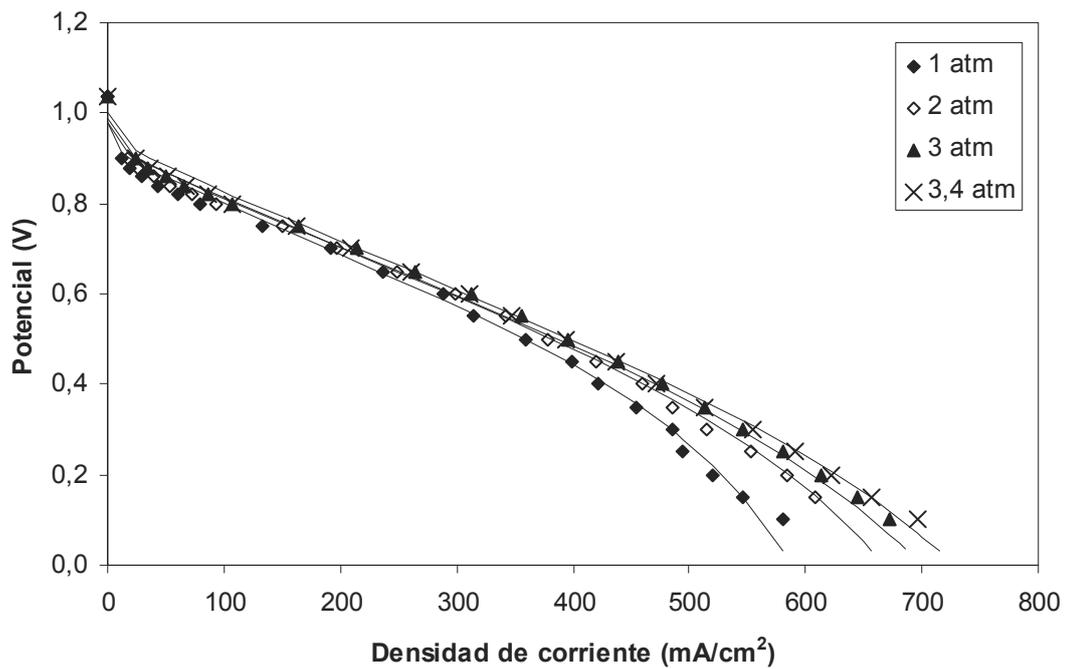


Figura 5.6. Efecto de la presión de operación en el rendimiento de la célula. Condiciones de operación: $Q(O_2) = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, gases secos, membrana comercial.

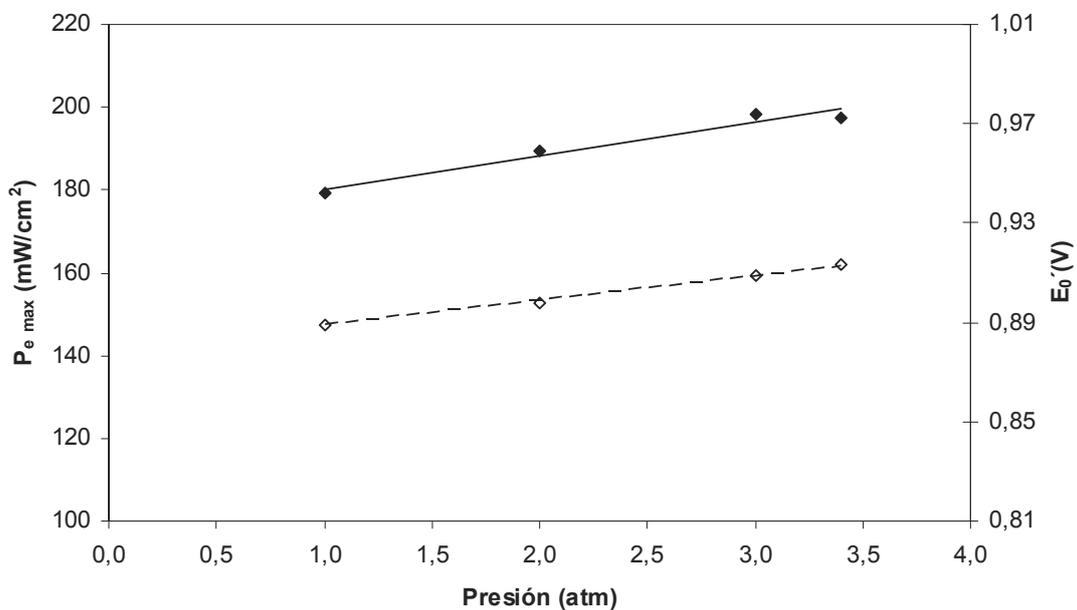


Figura 5.7. Representación gráfica de la potencia máxima generada (línea continua) y del potencial E_0' (línea a trazos) frente a la presión de operación. Condiciones de operación: $0,5 \text{ V}$, $Q(O_2) = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, gases secos, membrana comercial.

Tal y como se ha comentado en el apartado anterior, 5.2.1, se ha calculado la potencia máxima mediante la Ecuación 5.2. En la Figura 5.7 se representa la tendencia de esta variable. Se observa cómo la potencia máxima liberada aumenta linealmente al ir aumentando la presión de operación. En esta figura también está representado el término E_0' , potencial de corte con el eje de ordenadas de la zona óhmica de la curva, para cada una de las presiones ensayadas. Como se puede observar, este potencial inicial es mayor cuanto mayor es la presión de los gases, tal y como era de esperar según la ecuación de Nernst.

5.2.3. DISPOSICIÓN DEL CIRCUITO DE CIRCULACIÓN DE LOS GASES

Existen varias posibles disposiciones del sistema de circulación del hidrógeno. En el modo de flujo continuo el gas pasa a través de la célula de combustible a una determinada presión y el exceso de reactante se libera a la atmósfera (Figura 5.8a). Para evitar la pérdida de combustible existen dos posibles disposiciones. La primera es el modo ciego donde no se vierte nada de combustible a la atmósfera y se aprovecha al 100 % (Figura 5.8b). En la segunda, parte del combustible que no ha reaccionado se recircula, volviéndose a alimentar a la célula. Un esquema de esta disposición se puede observar en la Figura 5.8c (Barbir, 2005).

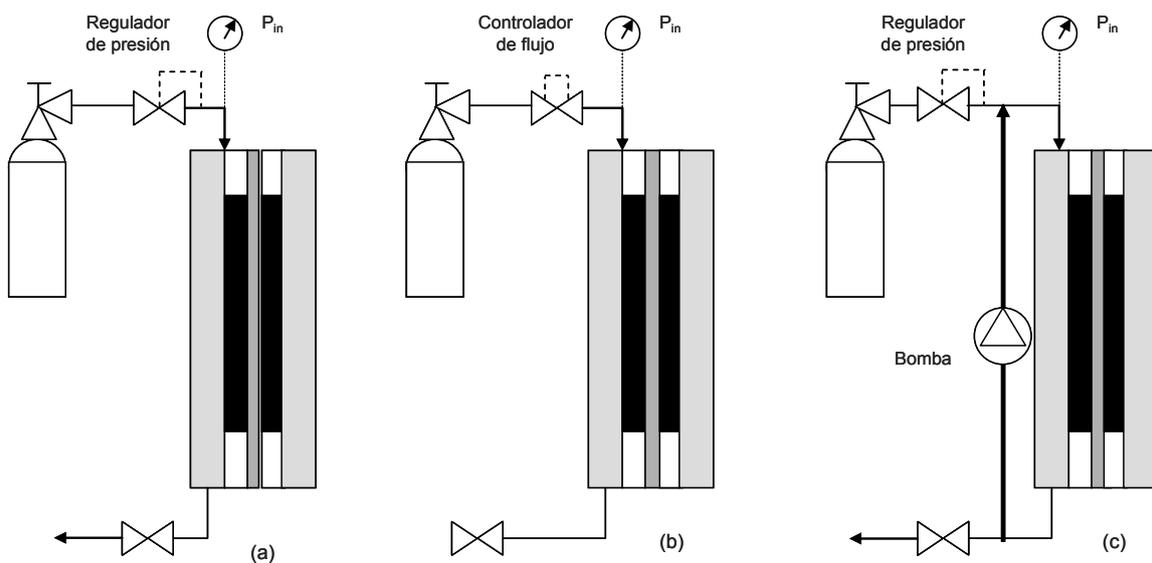


Figura 5.8. Modelos de disposición del sistema (a) Modo de flujo continuo, (b) Modo ciego, (c) Modo de recirculación.

Para ver cómo afectan estas disposiciones al funcionamiento de la célula de combustible se han realizado dos experimentos, en los cuales la única diferencia es el modo en que fue conectada la línea del hidrógeno. En concreto, se comparan el modo de flujo continuo y el modo ciego. En la Figura 5.9, se pueden observar las curvas de polarización obtenidas para ambos sistemas.

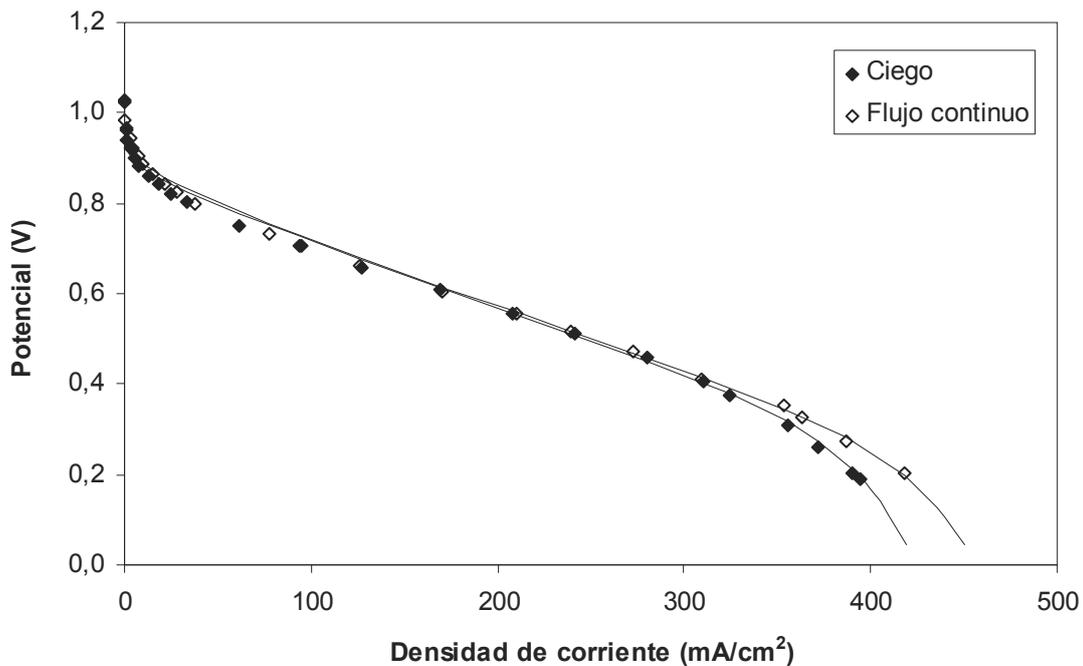


Figura 5.9. Efecto de la disposición del circuito de circulación de los gases en el rendimiento de la célula de combustible. Condiciones de operación: $\dot{Q}(O_2) = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 3,4 \text{ atm}$, gases secos, membrana ($133 \text{ }^\circ\text{C}$, $36,50 \text{ kg/cm}^2$, $2,33 \text{ min}$)

Tabla 5.1. Potencia máxima y parámetro de ajuste i_L para las diferentes disposiciones del circuito del combustible.

	$i_L \text{ (A/m}^2\text{)}$	$P_{e \text{ max}} \text{ (mW/cm}^2\text{)}$
Cerrado	300,00	128,58
Flujo continuo	327,01	128,50

Como se puede observar en la Figura 5.9, las curvas de polarización obtenidas únicamente se diferencian en la zona de polarización por concentración. Estas pérdidas se originan por la incapacidad para mantener la concentración inicial de fluido sobre la superficie del electrodo, por lo que se forma un gradiente de concentración. Al realizar el ensayo con una disposición del sistema en modo ciego la difusión del gas se hace más lenta lo que hace que la polarización por concentración sea mayor y por lo tanto, genere menores densidades de corriente en esta zona. La pérdida de potencia liberada es de un 2 % para un potencial de 0,3V.

En la Tabla 5.1 se observa cómo la potencia máxima generada por la célula de combustible es la misma con ambas disposiciones del circuito. En cambio, la densidad de corriente límite obtenida del ajuste de las curvas de polarización es ligeramente superior en el caso de emplear un flujo continuo de gas combustible.

5.2.4. CAUDAL DE OXIDANTE

Para observar el efecto del caudal del gas oxidante en el funcionamiento de la célula de combustible se realizaron experimentos con las siguientes condiciones de operación: 30 ó 80 °C de temperatura a 3,4 atm de presión. Los gases se alimentaron secos y la membrana utilizada es la membrana comercial anteriormente citada. El caudal de oxígeno se varió de 25 a 150 cm³/min y el de aire de 75 a 250 cm³/min.

Oxidante: Oxígeno puro.

Se ha estudiado el efecto del caudal del gas oxidante a 30 y a 80 °C. En la Figura 5.10 se muestran los resultados obtenidos para una temperatura de operación de 30 °C en los que se puede ver que a medida que aumenta el caudal del oxígeno alimentado, la potencia generada por la célula de combustible aumenta gradualmente. Se observa cómo el caudal presenta una mayor influencia en la zona de altas densidades de corriente donde la resistencia de la membrana y la transferencia de materia presentan una mayor predominancia.

El caudal de gas oxidante alimentado influye en la concentración del gas reactante en el electrodo y en la concentración de agua en la membrana. Si se alimenta un flujo de gas pequeño, la disponibilidad de oxígeno en el electrodo se ve limitada y se reduce la cantidad de agua arrastrada por el gas dificultando la llegada del oxígeno a la zona catalíticamente activa. Sin embargo, un caudal pequeño de gas, al no ser capaz de arrastrar gran cantidad de agua, favorece la humedad de la membrana reduciendo su resistencia y por lo tanto, mejorando el rendimiento de la célula de combustible.

Por el contrario, si el caudal de gas oxidante alimentado es alto, la concentración de oxígeno en el electrodo es mayor provocando que el funcionamiento de la célula sea mejor. Un caudal alto de gas presenta también un efecto contrario debido a que tiene una mayor velocidad de arrastre de agua, lo que provoca la deshidratación de la

membrana y el aumento de su resistencia.

Estos dos efectos mencionados hacen pensar que el caudal de gas oxidante alimentado puede presentar un valor óptimo en el que ambos efectos se compensan. Este valor óptimo no se ha encontrado dentro de los caudales que se han ensayado.

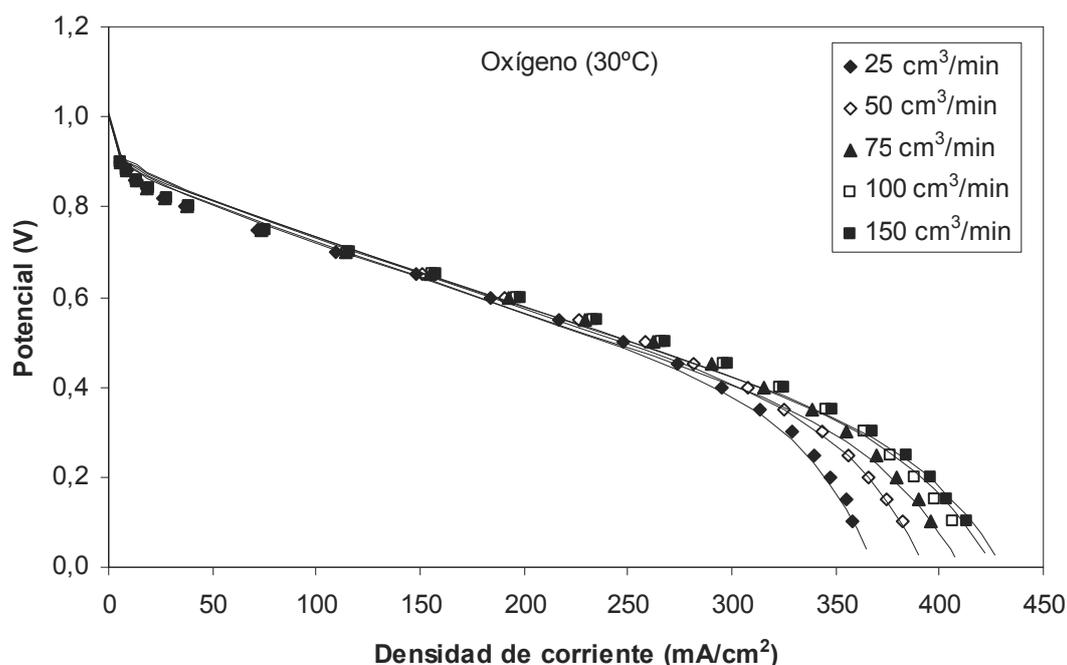


Figura 5.10. Efecto del caudal de oxígeno en el rendimiento de la célula de combustible, a 30 °C. Condiciones de operación: $T=30$ °C, $P=3,4$ atm, gases secos, membrana comercial.

Observando los resultados obtenidos, se ve que al aumentar el caudal de oxígeno alimentado de 25 a 150 cm³/min para una temperatura de operación de 30 °C, la densidad de corriente liberada por la célula aumenta en un 12 % a 0,3V.

Sin embargo, al realizar el mismo estudio a una temperatura de operación mayor, 80 °C, la tendencia observada anteriormente desaparece. El resultado obtenido para todos los caudales es prácticamente el mismo. A esta temperatura de operación la humedad de la membrana cobra gran importancia, más cuando los gases alimentados a la célula de combustible están secos, haciendo que el caudal tenga escasa incidencia. En otras palabras, a esta temperatura, la producción de agua es suficientemente elevada de manera que la humedad de la membrana no se ve afectada por el caudal de aire.

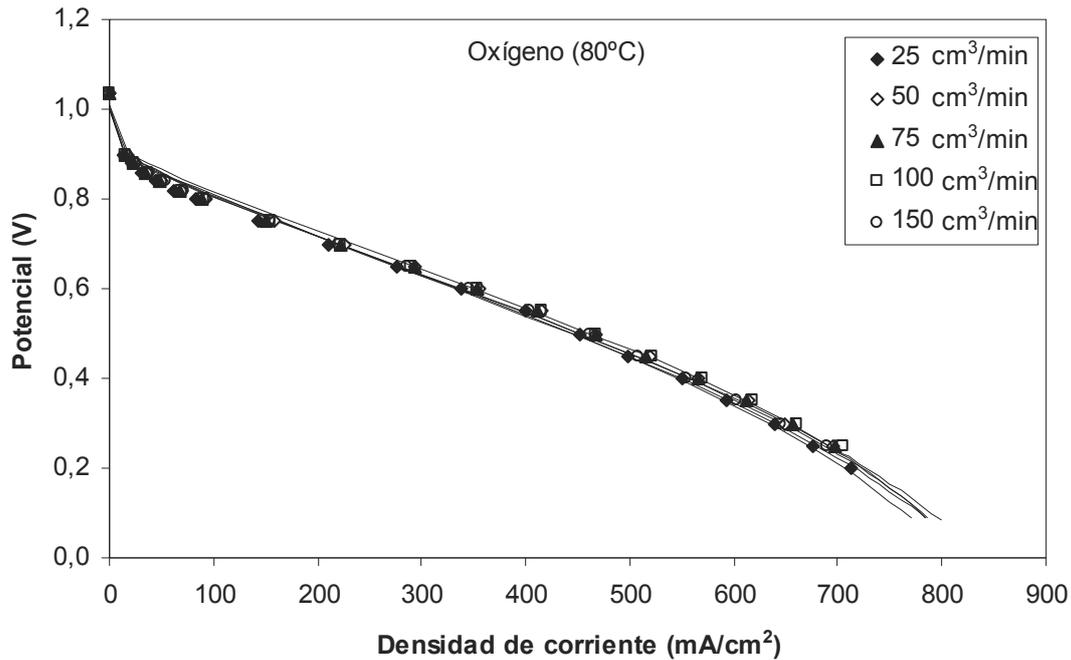


Figura 5.11. Efecto del caudal de oxígeno en el rendimiento de la célula de combustible, a 80 °C. Condiciones de operación: $T=80$ °C, $P= 3,4$ atm, gases secos, membrana comercial.

Oxidante: Aire.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el estudio del efecto del caudal del aire en el funcionamiento de la célula de combustible PEM, Figura 5.12 y 5.13.

Tal y como se observa para el oxígeno, cuando se emplea aire como gas oxidante al aumentar el caudal alimentado aumenta la densidad de corriente generada. Como se ha explicado anteriormente, al aumentar el caudal se producen dos efectos contrarios. Por un lado, se mejora la disponibilidad de oxígeno lo que mejora el rendimiento y, por otro lado, al aumentar el caudal de gas se aumenta la capacidad de arrastre del agua con lo que se favorece el proceso de deshidratación de la membrana, de tal manera que aumenta la resistencia del polímero. La presencia de estos dos efectos hace que sea coherente la existencia de un óptimo en el caudal de aire, que como en el caso anterior, para los valores ensayados no se ha encontrado. Al aumentar el caudal de 75 a 250 cm³/min se obtiene un aumento en la densidad de corriente generada del 10 % para un potencial de 0,3V.

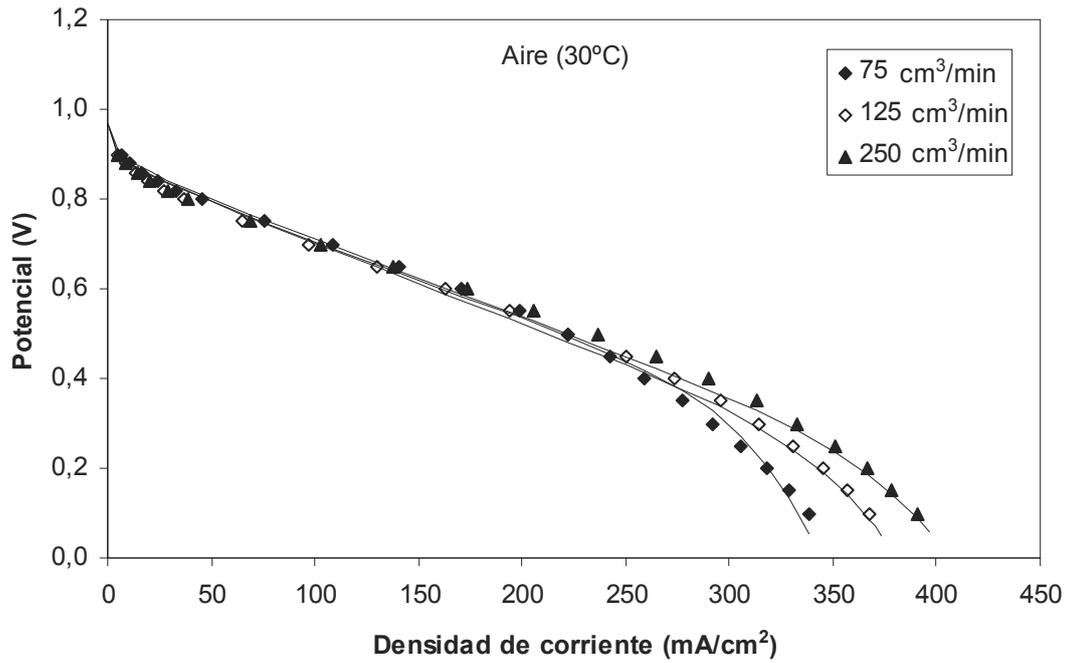


Figura 5.12. Efecto del caudal de aire en el rendimiento de la célula de combustible, a 30 °C. Condiciones de operación: $T=30$ °C, $P= 3,4$ atm, gases secos, membrana comercial.

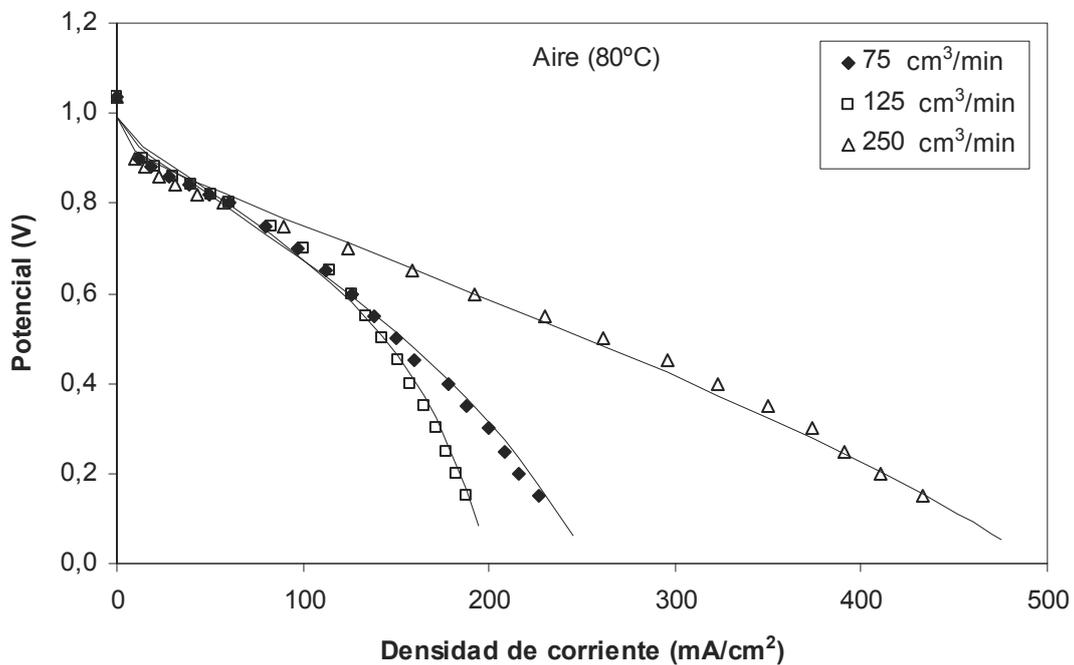


Figura 5.13. Efecto del caudal de aire en el rendimiento de la célula de combustible, a 80 °C. Condiciones de operación: $T=80$ °C, $P= 3,4$ atm, gases secos, membrana comercial.

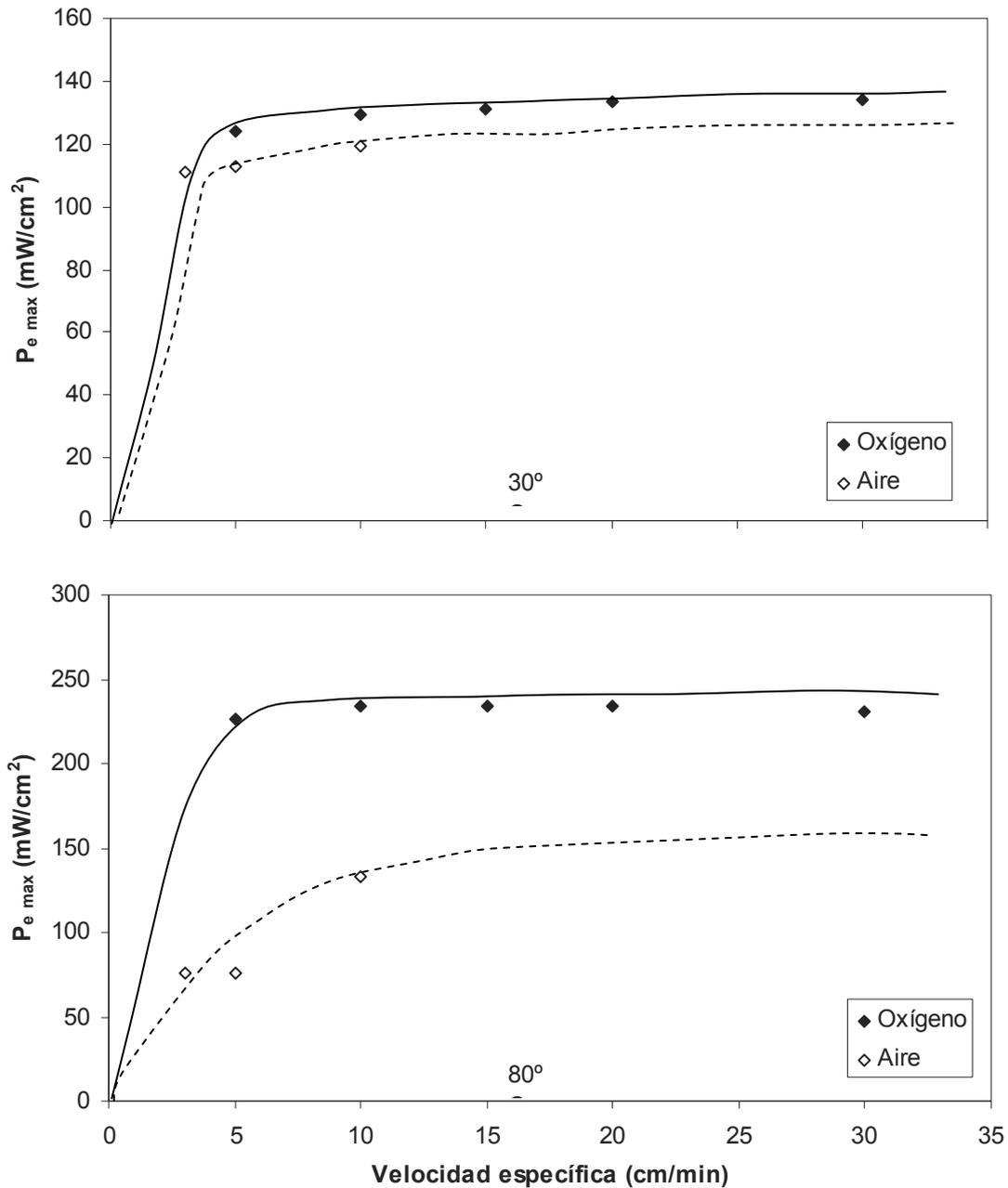


Figura 5.14. Representación gráfica de la potencia máxima generada por la célula de combustible para oxígeno y aire como gases oxidantes a 30 y 80 °C. Condiciones de operación: 0,5 V, P= 3,4 atm, gases secos, membrana comercial.

Al realizar los mismos experimentos pero a una temperatura superior, 80 °C, el efecto que se produce no es el mismo que ocurre con el oxígeno (Figura 5.13). En este caso, la membrana se deshidrata bien debido a la menor producción de agua, ya que se generan menores densidades de corriente, o bien debido a la alta temperatura de operación. Este proceso de deshidratación se ve incrementado por los altos caudales de aire que es necesario alimentar a la célula de combustible y que tienen una gran capacidad de arrastre de agua. Por este motivo, al realizar las curvas de polarización el nivel de

hidratación de la membrana es diferente para cada caudal y no se encuentra una correspondencia entre dichas curvas.

En la Figura 5.14 se muestran de forma resumida los resultados obtenidos para las diferentes velocidades específicas del gas oxidante que se han calculado como el cociente entre el caudal del gas y el área del electrodo. Se observa que con ambos gases y para ambas temperaturas de operación, hay una velocidad específica a partir de la cual la potencia máxima generada no se ve favorecida al aumentar la cantidad de gas alimentada.

Observando las curvas de polarización obtenidas (Figuras 5.10, 5.11 y 5.12), se puede ver que únicamente difieren en la zona de polarización por concentración. Observando la Tabla 4.7, se puede ver que los parámetros característicos de esta zona de la curva son los parámetros c y d que están relacionados con las limitaciones al transporte de materia. Estos parámetros han sido calculados mediante el ajuste de los datos experimentales al modelo planteado en el Apartado 2.6.1. En este trabajo se ha establecido una correlación entre el parámetro d y la densidad de corriente límite, i_L . A esta densidad de corriente la concentración de especies reactantes en la superficie del electrodo es cero. Esto ocurre debido a que la velocidad de consumo de los reactantes es mayor que la velocidad de difusión. En la Figura 5.15 se muestran los valores obtenidos para este parámetro.

Una célula de combustible no puede producir más densidad de corriente que la densidad límite debido a que ya no hay reactantes en la superficie del catalizador. Como se puede observar en la Figura 5.15, la tendencia que presenta la densidad de corriente límite es similar a la de la potencia máxima. Existe una velocidad específica de oxígeno a partir del cual ya no se observa ningún aumento en la densidad de corriente límite, es decir, al aumentar la cantidad de gas oxidante alimentado, la densidad de corriente límite no aumenta. Para velocidades específicas mayores a 10 cm/min de oxígeno no se observa ninguna mejora en la potencia máxima generada por la célula de combustible y en la máxima densidad de corriente que puede suministrar la célula.

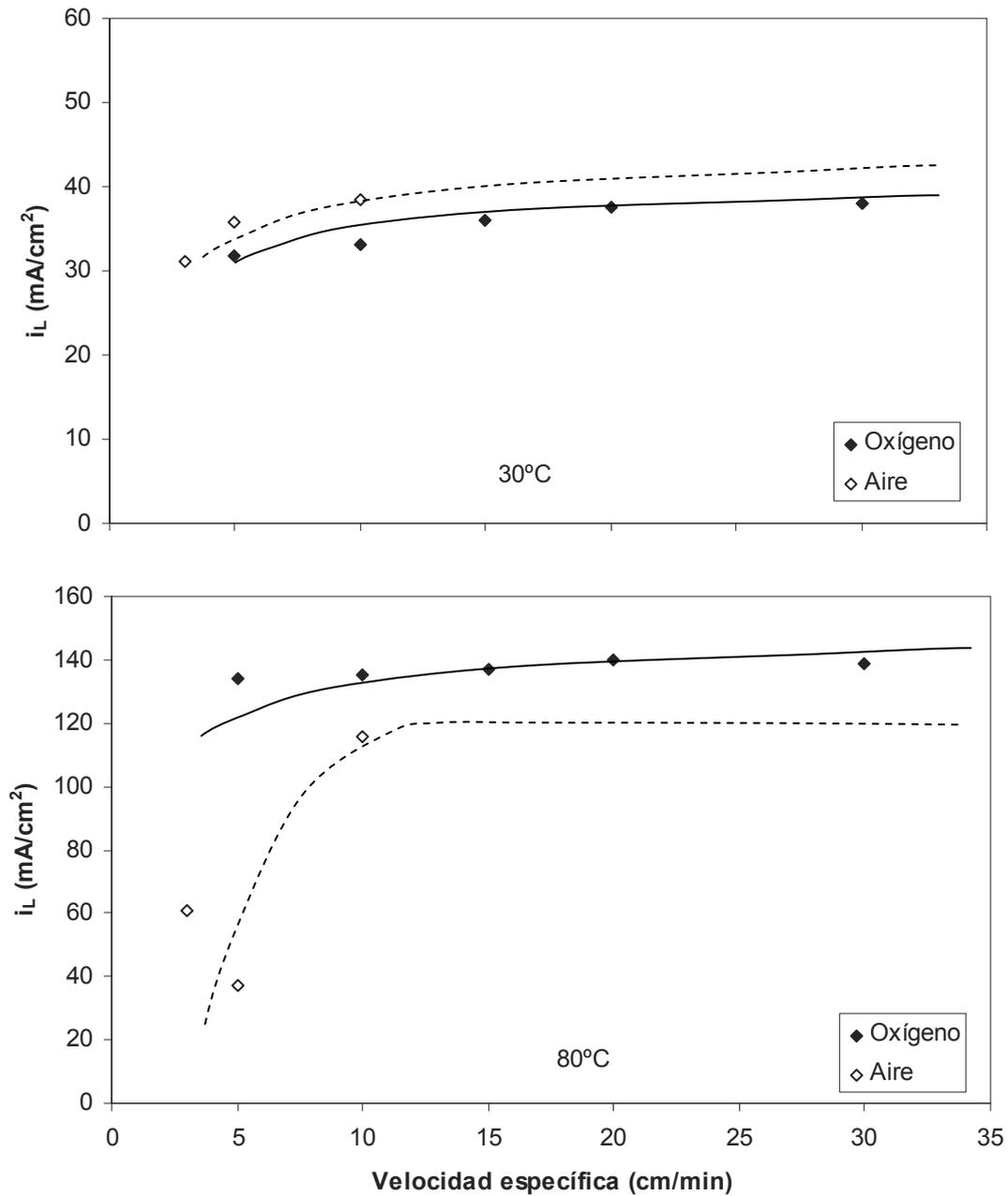


Figura 5.15. Representación gráfica del parámetro de ajuste i_L para los diferentes caudales de los gases oxidantes ensayados a 30 y 80 °C. Condiciones de operación: $P= 3,4 \text{ atm}$, gases secos, membrana comercial.

5.2.5. GAS OXIDANTE

Un efecto similar al de la presión de operación en el funcionamiento de la célula de combustible PEM ocurre con el gas oxidante alimentado. Los gases oxidantes que pueden ser alimentados a este tipo de célula de combustible son oxígeno y aire. En este apartado se estudia el efecto que tiene el gas oxidante empleado en el funcionamiento de

la célula. Las condiciones de operación a las que se han realizado los diferentes experimentos son las siguientes: una temperatura de 80 °C y una presión de 3,4 atm, un caudal de 100 cm³/min de hidrógeno y 50 cm³/min de oxígeno o 250 cm³/min de aire. Los gases se alimentaron secos a la célula donde la membrana que se empleó es una membrana suministrada comercialmente. Los resultados experimentales obtenidos se pueden observar en la Figura 5.16.

Como se puede observar, la densidad de corriente generada cuando se suministra oxígeno puro es mucho mayor en todo el rango de potenciales a la generada con aire como gas oxidante. Esta clara diferencia en el funcionamiento de la célula, se debe a que la presión parcial de oxígeno es mucho menor cuando se alimenta aire, esto provoca un menor flujo de gas hacia el electrodo y una menor disponibilidad del gas (Jordan y cols., 2000).

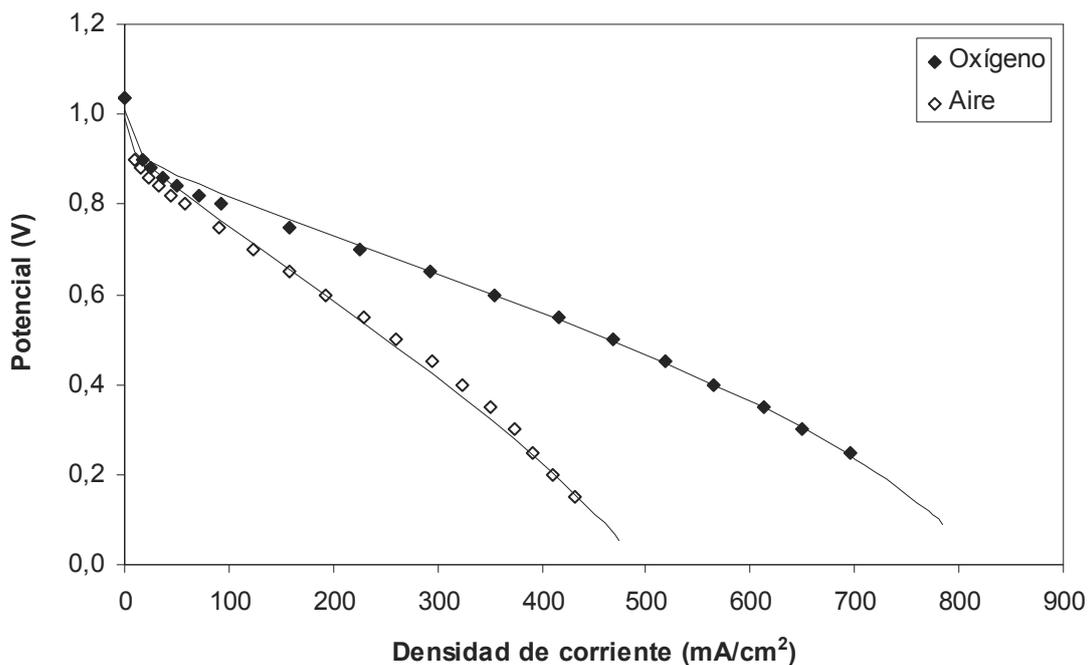


Figura 5.16. Efecto del gas oxidante alimentado en el rendimiento de la célula de combustible. Condiciones de operación: $T=80$ °C, $Q(H_2)=100$ cm³/min, $Q(O_2)=50$ cm³/min- $Q(\text{aire})=250$ cm³/min, $P=3,4$ atm, gases secos, membrana comercial.

En los resultados obtenidos se puede ver que al utilizar oxígeno como gas oxidante, la pendiente obtenida en la región lineal de la curva de polarización disminuye. El motivo por el que se produce este comportamiento es debido a que cuando se alimenta aire a la

célula de combustible las pérdidas producidas por el transporte de materia son mayores, lo que origina un menor rendimiento de la célula de combustible (Hoogers, 2003). Con oxígeno la potencia generada es más de tres veces la que se consigue empleando aire como gas oxidante.

5.2.6. MEMBRANA POLIMÉRICA

Un aspecto importante a la hora de la fabricación y del funcionamiento del conjunto membrana-electrodo en una célula de combustible es el estado en el que se encuentra la membrana polimérica y la técnica de acondicionamiento empleada. Las propiedades físicoquímicas del polímero de intercambio iónico dependen en gran medida del proceso de acondicionamiento al que hayan sido sometidas (Berezina y cols., 2002).

Por esta razón, se evalúa el efecto del proceso de acondicionamiento en el rendimiento de la célula de combustible. Para ver la influencia de este proceso se conformaron dos MEAs que únicamente difieren en el estado de la membrana Nafión[®]. Una de estas membranas se ha utilizado en su forma comercial mientras que la otra ha sufrido un proceso de acondicionamiento que permite modificar la movilidad protónica y el hinchamiento del polímero.

La membrana Nafión[®] en su forma comercial se encuentra en forma protonada con ciertas trazas de sodio y potasio. Tras el tratamiento de acondicionamiento realizado en este estudio, la membrana presenta un estado final en forma protonada, el cual es idóneo para el transporte de H⁺. El proceso de acondicionamiento empleado consta de tres etapas todas ellas llevadas a cabo en un baño de agua a temperatura de ebullición. En una primera etapa, la membrana fue sumergida en una disolución de H₂O₂ al 3 % durante una hora. A continuación y después de lavar el polímero, se puso en agua destilada donde se dejó 2 horas. Por último, se trató con una disolución de ácido nítrico 0,5 M durante dos horas.

En la Figura 5.17, se muestran las curvas de polarización obtenidas para varias temperaturas de operación: 30, 60 y 80 °C. La presión a la que se realizaron los experimentos es 3,4 atm y se alimentaron 50 y 100 cm³/min de oxígeno e hidrógeno, respectivamente. Estos gases se alimentaron secos a la célula de combustible.

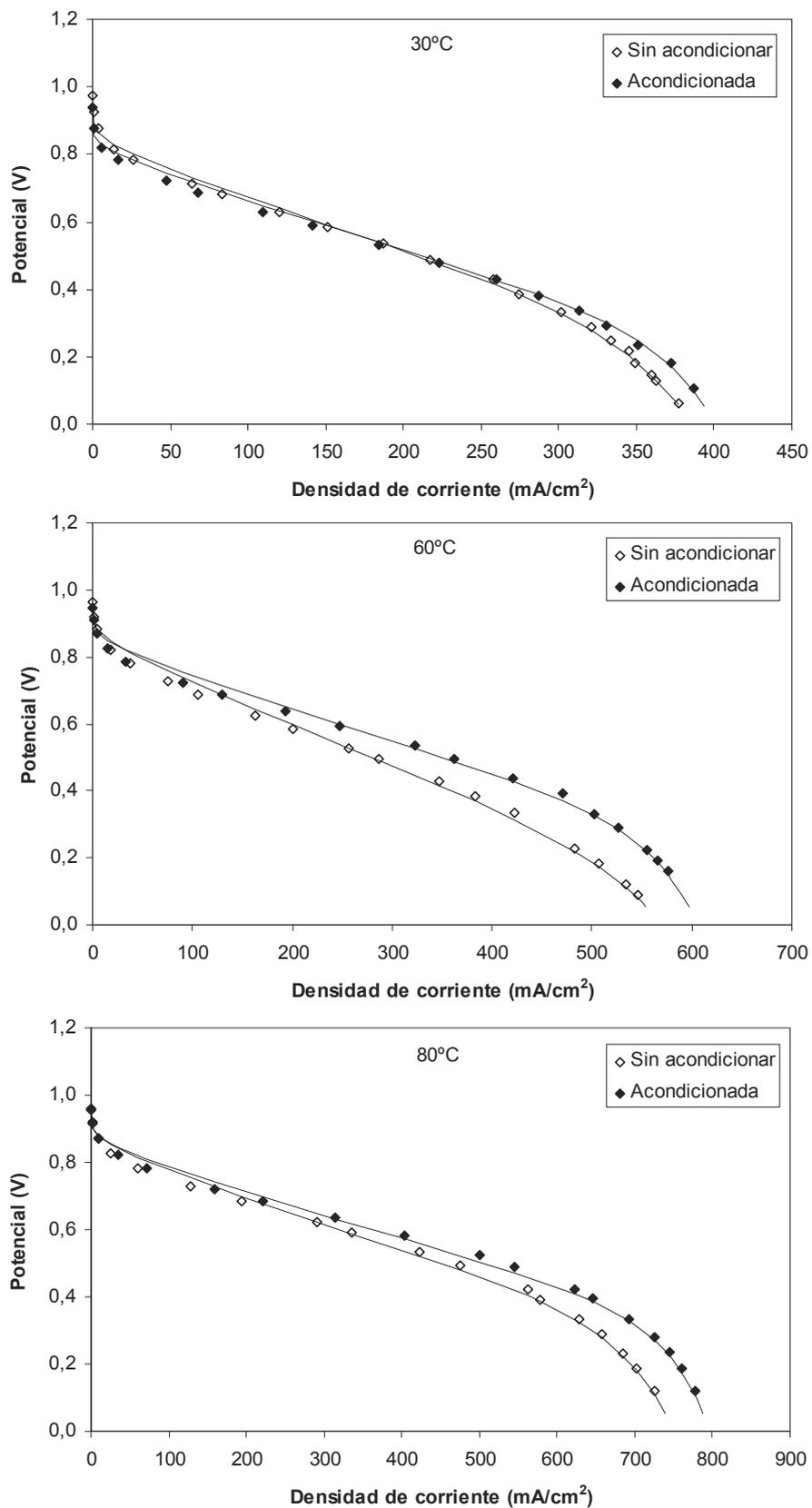


Figura 5.17. Efecto del proceso de acondicionamiento en el rendimiento de la célula de combustible a 30, 60 y 80 °C. Condiciones de operación: $P=3,4$ atm, $Q(H_2)=100$ cm³/min, $Q(O_2)=50$ cm³/min, gases secos, membrana (130 °C, 70kg/cm², 2 min).

La carga de catalizador de los electrodos es de 0,4 mg de Pt/cm² y las condiciones de prensado en caliente empleadas en la conformación del MEA fueron: una temperatura de 130 °C, una presión de 70 kg/cm² y un tiempo de prensado de 2 minutos.

En todas las temperaturas de operación ensayadas se observa que la potencia generada por la célula de combustible es mayor con el proceso de acondicionamiento haciéndose más notorio este efecto a temperaturas altas manteniéndose o tendiendo a la disminución. La mejora que se consigue es de un 3 % a 30 °C, un 15 % a 60 °C y un 10 % a 80 °C.

El tratamiento de acondicionamiento al que fue sometida la membrana, como se ha indicado anteriormente, modifica sus propiedades fisicoquímicas. En general, los tratamientos con ácidos y calor cambian las propiedades físicas de la matriz polimérica aumentando su capacidad de retención de agua (Parrondo y cols., 2007).

El tratamiento disminuye las fuerzas elásticas de la matriz, disminuyendo la presión de hinchamiento y, por lo tanto, aumentando el contenido de agua de la membrana de intercambio polimérico. Como se ha dicho, la movilidad de los protones del polímero depende en gran medida del nivel de hidratación que presente la membrana. Por lo tanto, cuanto mayor sea la capacidad de retención de agua, la membrana presentará un mejor funcionamiento en la célula de combustible al ser mayor la movilidad protónica.

En la Figura 5.18 se muestran la potencia máxima liberada por la célula de combustible para la membrana sin acondicionar y acondicionada a las tres temperaturas ensayadas. Como se ha indicado anteriormente, el conjunto membrana-electrodo conformado con el polímero acondicionado genera, a todas las temperaturas, mayor potencia máxima que el conformado con la membrana en forma comercial. Se observa que esta mejora es mayor a temperaturas altas, obteniéndose a 80 °C un 12 % más de potencia.

Representando gráficamente las resistencias óhmicas obtenidas a partir del ajuste de las curvas de polarización de cada uno de los conjuntos membrana-electrodo al modelo planteado, se obtiene la Figura 5.19.

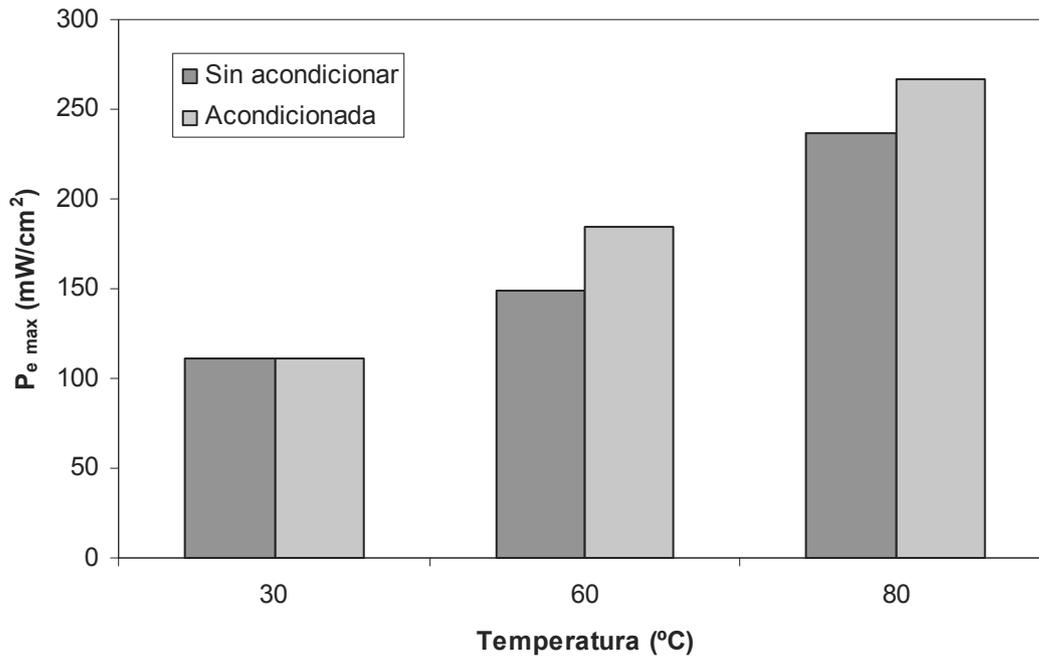


Figura 5.18. Representación gráfica de la potencia máxima obtenida para la membrana sin acondicionar y acondicionada para 30, 60 y 80 °C. Condiciones de operación: 0,4-0,5 V, $P=3,4$ atm, $Q(H_2)=100$ cm³/min, $Q(O_2)=50$ cm³/min, gases secos, membrana (130 °C, 70kg/cm², 2 min).

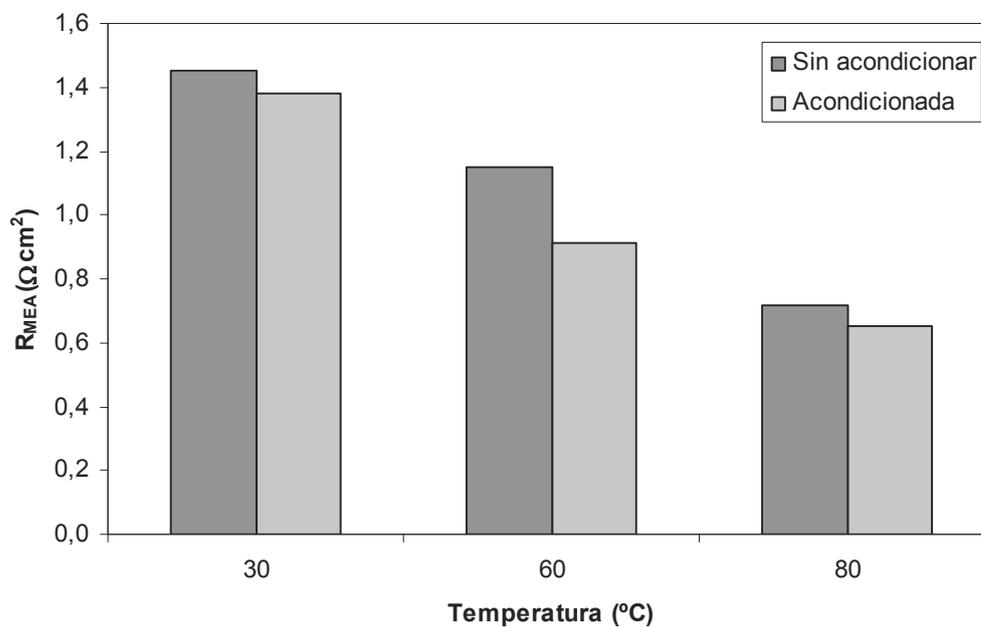


Figura 5.19. Representación gráfica de la resistencia óhmica para las membranas sin acondicionar y acondicionada a 30, 60 y 80 °C. Condiciones de operación: $P=3,4$ atm, $Q(H_2)=100$ cm³/min, $Q(O_2)=50$ cm³/min, gases secos, membrana (130 °C, 70 kg/cm², 2 min).

El proceso de acondicionamiento, a todas las temperaturas ensayadas, disminuye el valor de la resistencia óhmica. Como se ha indicado, los procesos de acondicionamiento alteran las propiedades físicas de la matriz polimérica haciendo que aumente la capacidad de retención de agua y disminuyendo así la resistencia óhmica.

5.3. PUESTA A PUNTO DE LAS TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DEL CONJUNTO MEMBRANA-ELECTRODO (MEA)

El diseño de los electrodos tiene una gran influencia en el funcionamiento de la célula de combustible. Un aspecto fundamental que hay que tener en cuenta en este proceso es conseguir una buena distribución de los diferentes componentes de la lámina de catalizador con el fin de reducir las pérdidas debidas al transporte de materia (Litster y McLean, 2004).

Para realizar la puesta a punto de las técnicas de preparación del conjunto membrana-electrodo se ensayaron diferentes métodos con el fin de evaluar su dificultad y los resultados que se obtienen. Estas técnicas son la deposición del catalizador directamente sobre el polímero, la polimerización in situ de pirrol y el método de lámina fina.

Deposición del catalizador sobre el polímero

La primera técnica analizada consiste en depositar el catalizador directamente sobre la membrana Nafion. La metodología seguida para la preparación de estas membranas catalíticamente activas se explica a continuación. El metal se ha cargado mediante procesos de intercambio iónico en forma de complejo catiónico (H_2PtCl_6) que posteriormente se ha reducido mediante un agente químico fuerte (NaBH_4). Este reductor facilita la expulsión del platino metálico hacia la superficie del polímero. Una vez se ha depositado el platino sobre la membrana, se ha realizado el conformado del MEA utilizando papel de carbón como difusor de los gases y se ha ensayado en la célula de combustible. Los resultados obtenidos con este conjunto membrana-electrodo no son satisfactorios ya que la potencia máxima generada por este conjunto membrana-electrodo es de $2,22 \text{ mW/cm}^2$.

Polimerización in situ de pirrol

Otra de las técnicas estudiadas es la polimerización in situ del pirrol en la membrana Nafion con un oxidante químico (Aldebert y cols., 1986; Sata y cols., 1996). El polipirrol (PPy) es un material que presenta una buena estabilidad ambiental, una alta conductividad y se sintetiza fácilmente. La polimerización química del pirrol se lleva a cabo de forma sencilla con un oxidante apropiado dando como resultado su polímero en su forma oxidada (Park y cols., 2004). Experimentalmente se ha intentado sintetizar el PPy mediante dos metodologías:

1. La primera de estas metodologías de síntesis del polipirrol consiste en sumergir la membrana Nafion[®] en una disolución de pirrol (Park y cols., 2008). A continuación, y después de permanecer en esta disolución el tiempo suficiente, se ha sumergido en el agente oxidante, en este caso $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Una vez terminado el proceso se observa que no se ha producido prácticamente polimerización del compuesto para el soporte del catalizador.
2. En la segunda metodología ensayada, la membrana se ha colocado en una célula de electromigración que consta de dos compartimentos (ver Figura 4.5). En uno de ellos se ha puesto una disolución de pirrol mientras que en el otro compartimento se vertió una disolución de H_2O_2 y HCl (Zhu y cols., 2006). Una vez que la membrana permanece el tiempo necesario en contacto con ambas disoluciones, se le dió la vuelta con el fin de depositar el polipirrol en ambos lados del polímero. Con esta metodología la cantidad de PPy depositado es suficiente para la posterior configuración de los electrodos. El método elegido para depositar el catalizador es el método de Takenaka-Torikai (Takenaka y cols., 1982). Este método consiste en sumergir la membrana en una disolución de H_2PtCl_6 y a continuación proceder a la reducción del metal mediante el compuesto NaBH_4 (Park y cols., 2004). Una vez depositado el catalizador, se conformó el MEA y se procedió a su ensayo en la célula de combustible. Este conjunto membrana-electrodo genera una potencia máxima de 15 mW/cm^2 , no dando buenos resultados.

Método de lámina fina

La última técnica ensayada forma parte de los métodos convencionales de preparación de los conjuntos membrana-electrodo. Las técnicas más empleadas dentro de este grupo

son la unión con PTFE y los electrodos de lámina fina (Litster y McLean, 2004). El método de lámina fina se caracteriza por una fina película de Nafion que tiene la función de unir las partículas de catalizador soportadas sobre carbón. Este polímero de Nafion sustituye al PTFE que actúa como enlazante en el método de unión con PTFE, lo cual representa una gran mejora. Existen otras técnicas emergentes en las cuales la lámina de catalizador se forma mediante electrodeposición y deposición a vacío (sputtering). Estas técnicas emergentes aunque presentan grandes ventajas son bastante complejas.

En esta última técnica estudiada se sigue la metodología indicada en la patente de Wilson (Wilson, 1993) para fabricar electrodos de lámina fina. Para ello, es necesario preparar una tinta con el catalizador Pt soportado sobre carbón, disolución de Nafion, agua y un disolvente. Esta tinta se deposita sobre la membrana o sobre los difusores de los gases hasta conseguir la carga de catalizador deseada. Por último, se prensa en caliente la membrana, los electrodos y los difusores de gas con el fin de obtener un buen contacto entre las diferentes fases.

Para realizar la puesta a punto de esta técnica se ha preparado una tinta con Pt/C y disolución de Nafion en una relación 1:3 (Nafion seco:Pt/C) a la que se le añade agua y glicerol o isopropanol en una relación con respecto al catalizador sobre carbón de 1:5:20 (Carbón:Agua:Glicerol).

Esta tinta preparada se ha depositado sobre los difusores de gas con la ayuda de un aerógrafo. Una vez prensados todos los elementos y conformado el MEA, se ha ensayado en la célula de combustible donde genera una potencia máxima de 74,6 mW/cm².

Debido a la sencillez y a los resultados obtenidos en los diferentes ensayos, se considera que la técnica de lámina fina es la más apropiada para realizar las futuras investigaciones.

5.4.- BIBLIOGRAFÍA

Aldebert P., Audebert P., Armand M., Bidan G., Pineri M., *New chemical synthesis of mixed conductivity polymers*, J. Chem. Soc. Commun. (1986) 1636-1638.

Barbir F., *PEM fuel cells: Theory and Practice*, Elsevier, Academic Press, San Diego (2005).

Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A., *Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophilic and electrotransport properties*, J. Membr. Sci. 209 (2002) 509-518.

Evans C.E., Noble R.D., Nazeri-Thompson S., Nazeri B., Koval C.A., *Role of conditioning on water uptake and hydraulic permeability on Nafion[®] membranes*, J. Membr. Sci. 279 (2006) 521-528.

Hoogers G., *Fuel cell technology handbook*, Ed. CRC Press, Nueva York, 2003.

Jordan L.R., Shukla A.K., Behrsing T., Avery N.R., Muddle B.C., Forsyth M., *Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance*, J. Power Sources 86 (2000) 250-254.

Litster S., McLean G., *PEM fuel cell electrodes*, J. Power Sources 130 (2004) 61-76.

Park H., Kim Y., Choi Y.S., Hong W.H., Jung D., *Surface chemistry and physical properties of Nafion/polypyrrole/Pt composite membrane prepared by chemical in situ polymerization for DMFC*, J. Power Sources 178 (2008) 610-619.

Park J.H., Kim J.H., Lee H.K., Lee T.H., Joe Y.I., *A novel direct deposition of Pt catalyst on Nafion impregnated with polypyrrole for PEMFC*, Electrochim. Acta 50 (2004) 769-775.

Parrondo J., Ortueta M., Mijangos F., *Swelling behaviour of PEMFC during conditioning*, Braz. J. Chem. Eng. 24 (3) (2007) 411-419.

Sata T., Funakoshi T., Akai K., *Preparation and transport properties of composite membranes composed of cation Exchange membranes and polypyrrole*, *Macromolecules* 29 (11) (1996) 4029-4035.

Takenaka H., Torikai E., Kawani Y., Wakabayashi N., *Solid polymer electrolyte water electrolysis*, *Int. J. Hydrogen Energy* 7 (5) (1982) 397-403.

Wang L., Husar A., Zhou T., Liu H., *A parametric study of PEM fuel cell performances*, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 1263-1272.

Wilson S., *Membrane catalyst layer for fuel cells*, United States Patent 5211984 (1993).

Yan Q., Toghiani H., Causey H., *Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes*, *J. Power Sources* 161 (2006) 492-502.

Zhu J., Sattler R. R., Garsuch A., Yopez O., Pickup P. G., *Optimisation of polypyrrole/Nafion composite membranes for direct methanol fuel cells*, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4052-4060.

CAPÍTULO 6
ACONDICIONAMIENTO DE LA MEMBRANA
POLIMÉRICA. MODIFICACIONES Y MEJORAS.

6.1. MEMBRANA DE INTERCAMBIO IÓNICO

El origen de las membranas de intercambio iónico es bastante reciente, sin embargo las teorías a cerca de ellas se encuentran más avanzadas que las referentes a otros sistemas de intercambio. Este hecho junto con el gran número de investigaciones y publicaciones existentes sobre las membranas de intercambio iónico refleja el enorme interés que este campo ha recibido en la química física, química fisiológica y química industrial.

Este gran interés en las membranas de intercambio iónico es debido fundamentalmente a sus excepcionales propiedades electroquímicas. En la tecnología química, las investigaciones en la preparación de membranas resistentes química y mecánicamente han abierto puertas a nuevos procesos que presentan un gran futuro.

La definición de membrana de intercambio iónico engloba todo material de intercambio iónico, independientemente de su geometría, que puede ser empleado como barrera de separación entre dos disoluciones.

La estructura básica de las membranas de intercambio iónico consiste en una matriz polimérica orgánica tridimensional e irregular donde están fijados los grupos iónicos que dan lugar a un intercambio catiónico. La unión entre cadenas la convierte en una única macromolécula, insoluble en agua pero elástica, por lo que el intercambio de iones solvatados está acompañado de variaciones volumétricas considerables, dependiendo de su tamaño e interacciones específicas.

La estabilidad química, térmica y mecánica, así como el comportamiento del intercambio iónico depende principalmente de la estructura y grado de entrecruzamiento de la matriz, y de la naturaleza y número de grupos iónicos fijos. El grado de entrecruzamiento determina la anchura de la red de la matriz, es decir, la estructura porosa interna de la membrana y, por tanto, también la capacidad de hinchamiento y la movilidad de los contraiones en su interior. Las membranas muy entrecruzadas son más duras y resistentes a la tracción y rotura mecánica. Por otro lado, la naturaleza de los grupos activos determina ampliamente el comportamiento de la misma.

Las membranas de intercambio iónico combinan la habilidad de actuar como barrera de separación entre dos disoluciones con las propiedades químicas y electroquímicas de los intercambiadores. Las más importantes son la diferencia en la permeabilidad para iones, coiones y moléculas neutras y la elevada conductividad eléctrica.

En contacto con una disolución electrolítica diluida, la membrana contiene una gran cantidad de contraiones mientras que la disolución exterior posee una gran cantidad de coiones (exclusión de Donnan). Los contraiones son aceptados por la membrana mientras que los coiones son excluidos, es decir, la membrana es permselectiva con los contraiones. La permselectividad refleja no sólo una diferencia en la permeabilidad sino también una diferencia de potencial eléctrico entre las dos disoluciones. Sin embargo, cuando la concentración de la disolución electrolítica aumenta, la exclusión de Donnan disminuye, con lo cual la permselectividad disminuye.

En función de la estructura y las técnicas de preparación las membranas de intercambio iónico se pueden clasificar en:

- Homogéneas.
- Heterogéneas.

Las membranas homogéneas consisten en un intercambiador tipo gel dentro del cual se encuentran los grupos ionogénicos. La estructura de las membranas heterogéneas está formada por un coloide de partículas intercambiadoras cargadas rodeadas de una fase inerte. En la Figura 6.1 se observa la estructura interna de estos dos tipos de membranas intercambiadoras.

Existen numerosas investigaciones en relación con la influencia que se da entre la no uniformidad de la estructura de las membranas de intercambio iónico con algunas de sus propiedades tales como, conductividad electrolítica, coeficientes de transporte y permeabilidad en el proceso de difusión.

Las membranas heterogéneas presentan una estabilidad mecánica superior, sin embargo, sus propiedades electroquímicas, su conductividad y su acción barrera no son tan buenas como en las homogéneas.

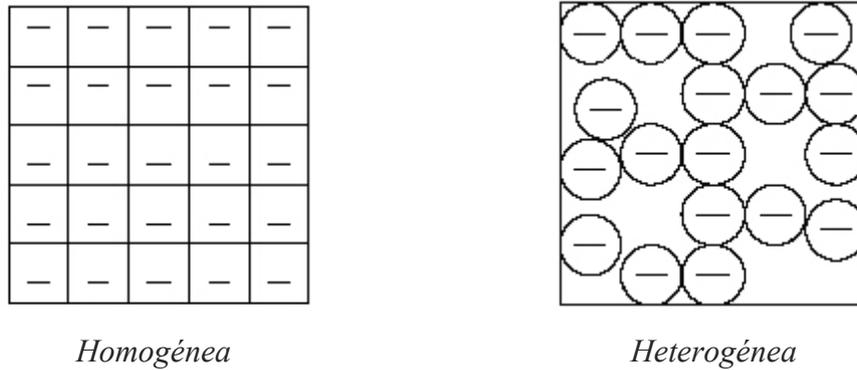


Figura 6.1. Estructura interna de una membrana de intercambio iónico homogénea y heterogénea.

La síntesis actual de membranas homogéneas o casi homogéneas con mejores características mecánicas, ha hecho que las membranas heterogéneas pierdan mucho de su interés. Otra de las razones que hacen que actualmente las membranas homogéneas sean las preferidas en las investigaciones científicas es su estructura uniforme.

En las membranas homogéneas los cationes se difunden a lo largo de ellas, pasando de una zona cargada a otra. En las membranas heterogéneas, las zonas inertes existentes ofrecen una resistencia al transporte de los iones. Este mecanismo de transporte ha sido confirmado en numerosos estudios realizados (Prakash, 2004).

6.2. PROPIEDADES DE LAS MEMBRANAS PARA CÉLULAS DE COMBUSTIBLE

La membrana es el componente central de las células de combustible PEM. Para lograr alcanzar una elevada eficiencia, las membranas deben caracterizarse por las siguientes propiedades:

- Alta conductividad protónica para mantener altas densidades de corriente con las mínimas pérdidas de resistencia y conductividad electrónica.
- Una adecuada fuerza y estabilidad mecánica.
- Estabilidad química y electroquímica bajo las condiciones de operación.
- Control de la humedad.

- Evitar al máximo posible la permeación de combustible u oxígeno con el fin de maximizar la eficiencia.
- Costes de producción compatibles con las aplicaciones deseadas.

Los avances en la síntesis y caracterización de los polímeros han dado como resultado mejoras en las propiedades térmicas y mecánicas de los mismos.

El nivel de hidratación y el espesor de las membranas juegan un papel importante en el correcto funcionamiento de las membranas en las células de combustible.

El buen funcionamiento de las membranas depende de la conductividad protónica, la cual a su vez viene determinada por el nivel de hidratación. Una conductividad alta sólo se puede mantener con elevados niveles de hidratación. Sin embargo, se puede producir la inundación del cátodo, disminuyendo la eficacia de la reacción de oxidación, debido al problema conocido como coeficiente de arrastre electro-osmótico. Este efecto fue estudiado en la membrana Nafion por Zawodzinski y cols. en 1995. Este coeficiente de arrastre está definido como el número de moléculas de agua transportadas por protón. Sus estudios demostraron que el efecto del arrastre es debido principalmente al contenido de agua y no al tipo de membrana empleado.

Una de las vías para evitar este arrastre de agua es reducir el espesor de la membrana, permitiendo así una mejora en el funcionamiento de las células de combustible. Otras ventajas que presenta la reducción del espesor de las membranas son: disminuir la resistencia de la membrana aumentando así la conductividad, disminuir los costes y obtener una hidratación más rápida. Sin embargo, existe un límite para esta reducción en el espesor motivado por problemas de durabilidad y permeación del combustible.

Una forma de equilibrar estos problemas consiste en establecer un control espacial de las regiones ácidas, realizando modificaciones en la superficie de las membranas para así obtener la cantidad de centros ácidos deseados. Otro método consiste en aumentar la densidad de carga, sintetizando la membrana con forma asimétrica o de fina lámina. Estas técnicas no sólo ayudan a disminuir el espesor de las membranas, sino que también provocan un aumento en la conductividad protónica de las mismas.

6.3. PRINCIPALES LIMITACIONES DE LAS MEMBRANAS PERFLUORADAS

Tanto el Nafion[®] como los demás polímeros citados continúan siendo estudiados con el fin de mejorar su funcionamiento en las células de combustible y de que presenten una elevada conductividad protónica y una estabilidad química combinadas con una larga vida de 60.000 horas a 80 °C.

Las principales desventajas que presentan las membranas poliméricas perfluoradas son las siguientes:

- Elevado coste de los materiales.
- Falta de seguridad durante su producción y empleo.
- Elevados requerimientos de los equipos de mantenimiento.
- Limitaciones que conlleva trabajar a altas temperaturas.

Los problemas en cuanto a seguridad surgen del posible desarrollo de gases tóxicos y corrosivos liberados cuando se trabajan a temperaturas elevadas (150 °C). Estos productos de descomposición pueden resultar problemáticos durante el proceso de fabricación, limitando las opciones de reciclado de las células de combustible.

Un problema condicionante es el aspecto económico, bien sea por el elevado coste de las membranas o bien por el coste de los equipos, no sólo de mantenimiento sino también de los sistemas de hidratación. Las membranas empleadas en la actualidad son caras y están disponibles en rangos limitados de espesor y conductividad iónica específica, por lo que se está investigando en membranas más baratas que presenten bajas resistividades.

Otro de los problemas es la limitación que presenta la temperatura, ya que a temperaturas elevadas (>80 °C), se produce la degradación de las propiedades de estas membranas, con la consecuente disminución de la eficacia de la célula de combustible. En la actualidad, se están llevando a cabo investigaciones para disminuir, en la medida de lo posible, todos estos inconvenientes. A pesar de ello, el Nafion[®] sigue siendo el electrolito más utilizado en las células de combustible.

6.4. EFECTO DEL ACONDICIONAMIENTO DE LA MEMBRANA

En este estudio fueron realizados una serie de acondicionamientos a temperatura ambiente y a temperatura alta (100 °C). Las secuencias de los acondicionamientos para ambas temperaturas se pueden observar en las Tabla 6.1 y 6.2.

Tabla 6.1. Secuencias de los acondicionamientos a temperatura ambiente.

Nº ACONDICIONAMIENTO	PROCEDIMIENTO	ESTADO FINAL MEA
(I)	RSO₃Na-K[®] → NaCl 2M → NaCl 0,2M → NaCl 0,06M → H ₂ O _d → RSO₃Na	Na ⁺
(II)	RSO₃Na-K[®] → NaCl 2M → NaCl 0,2M → NaCl 0,06M → H ₂ O _d → RSO₃Na → HCl 1M → H ₂ O _d → RSO₃H	H ⁺
(III)	RSO₃Na-K[®] → HCl 0,03 M → H ₂ O _d → RSO₃H	H ⁺
(IV)	RSO₃Na-K[®] → KCl 2M → KCl 0,2M → KCl 0,06M → H ₂ O _d → RSO₃K	K ⁺
(V)	RSO₃Na-K[®] → KCl 2M → KCl 0,2M → KCl 0,06M → H ₂ O _d → RSO₃K → HCl 1 M → H ₂ O _d → RSO₃H	H ⁺
(VI)	RSO₃Na-K[®] → HCl 0,03M → H ₂ O _d → RSO₃H → NaCl 2M → H ₂ O _d → RSO₃Na → HCl 1M → H ₂ O _d → RSO₃H	H ⁺
(X)	RSO₃Na-K[®] → H ₂ O	Suministro

Tabla 6.2. Secuencias de los acondicionamientos realizados a alta temperatura.

Nº ACONDICIONAMIENTO	PROCEDIMIENTO	ESTADO FINAL MEA
(VII)	RSO₃Na-K[®] → HNO ₃ 0,025M (100°C) → H ₂ O _d (100°C) → H ₂ O _d → RSO₃H	H ⁺
(VIII)	RSO₃K-Na[®] → H ₂ O ₂ 3% (100°C) → HNO ₃ 0,5M (100°C) → H ₂ O _d (100°C) → H ₂ O _d → RSO₃H	H ⁺
(IX)	RSO₃Na-K[®] → HNO ₃ 6M (60°C) → lavar con H ₂ O _d → NaCl 1M (60°C) → Estufa 1 día (100°C) → Etilenglicol (60°C) → RSO₃Na	Na ⁺ (superextendido)

Los electrodos se conformaron mediante la técnica de lámina fina que se detalla en el apartado de metodología experimental. Las condiciones de prensado en caliente para la construcción del MEA fueron establecidas en 140 °C, 238 kg/cm² (presión real) y 2 minutos (Barrio y cols., 2008). Como se observará en el capítulo posterior, estas condiciones proporcionan al conjunto membrana-electrodo las características más

adecuadas para su funcionamiento en la célula de combustible a una temperatura de operación de 30 °C.

La elección de la técnica de acondicionamiento para las membranas poliméricas perfluoradas es de vital importancia en relación con sus propiedades fisico-químicas y en términos de funcionamiento en la célula de combustible (Berezina y cols., 2002; Parrondo y cols., 2008; Barrio y cols., 2009). Las membranas homogéneas perfluoradas hacen referencia a polímeros sin enlaces entrecruzados con estructura de clúster. Debido a esto, su estructura y sus propiedades son muy sensibles a las condiciones del pre-tratamiento y almacenamiento. Este proceso de acondicionamiento sirve para mejorar las características químicas y físicas del polímero, así como para cambiar el contra-ión presente en el producto comercial (potasio).

Las membranas perfluoradas pueden presentarse en diferentes estados: estado normal que es típico del producto final, estado de contracción que se alcanza por ebullición en soluciones salinas, y estado de expansión que se obtiene después de la ebullición secuencial en un ácido y en agua destilada. Las membranas perfluoradas pueden presentar también un estado súper extendido al ser tratadas, tras una hidrólisis alcalina, con polietilenglicol a elevadas temperaturas (Nemat-Nasser y Zamani, 2003).

El contenido de agua de la membrana normalmente se define como la relación molar de agua a grupos funcionales. En el caso del estado súper-extendido, este valor puede ser superior a 36 mol H₂O/mol SO₃⁻, pero en el estado normal no excede de 16 mol H₂O/mol SO₃⁻.

6.4.1. MOVILIDAD DEL PROTÓN

En primer lugar, se estudia el efecto del acondicionamiento en el ensayo de diferentes membranas en una célula de difusión. Los acondicionamientos que se llevaron a cabo se observan en las Tablas 6.1 y 6.2, y se realizaron tanto a temperatura ambiente (25 °C) como a alta temperatura (100 °C). Los experimentos se llevaron a cabo en una celda de metacrilato con dos compartimentos en los cuales fueron vertidas una disolución de KCl 0,1 M y de HCl 0,1 M. A lo largo del experimento, que tuvo una duración de 6 horas, se midió el pH de cada una de las celdas a 22 °C así como la diferencia de potencial entre

ambos compartimentos de la celda de metacrilato. La velocidad de agitación que fue establecida como óptima fue de 500 vueltas/minuto.

A partir de los datos del pH, se pueden calcular las concentraciones de protones en ambas disoluciones y mediante el balance de materia aplicado a ambos compartimentos (Barrio y Mijangos, 2010), se conoce la evolución de la concentración de iones potasio en cada una de las disoluciones. Estos balances de materia son los siguientes:

$$\begin{aligned} \text{Subíndice I : Celda HCl} \quad C_T^I &= C_{H^+} + C_{K^+} \\ \text{Subíndice II : Celda KCl} \quad C_T^{II} &= C_{H^+} + C_{K^+} \end{aligned} \quad 6.1$$

Este balance únicamente se aplica a los cationes ya que la membrana es permselectiva y no permite el paso de los aniones, en este caso Cl^- . Además, el número de cationes y de aniones permanece constante en cada una de las disoluciones. A modo de ejemplo, en la Figura 6.2 se muestran las concentraciones de protones obtenidas para el acondicionamiento con cloruro sódico y ácido clorhídrico (Acondicionamiento II).

Con el fin de calcular la cantidad de protones e iones potasio presentes en la membrana en cada momento, se aplican los siguientes balances:

$$\begin{aligned} C_H^T &= C_I + C_M + C_{II} \\ C_K^T &= C_I + C_M + C_{II} \end{aligned} \quad 6.2$$

De acuerdo con este balance, la cantidad de protones y de iones potasio que se tiene inicialmente, a lo largo del tiempo, se reparten entre la membrana y los dos compartimentos de la celda de metacrilato.

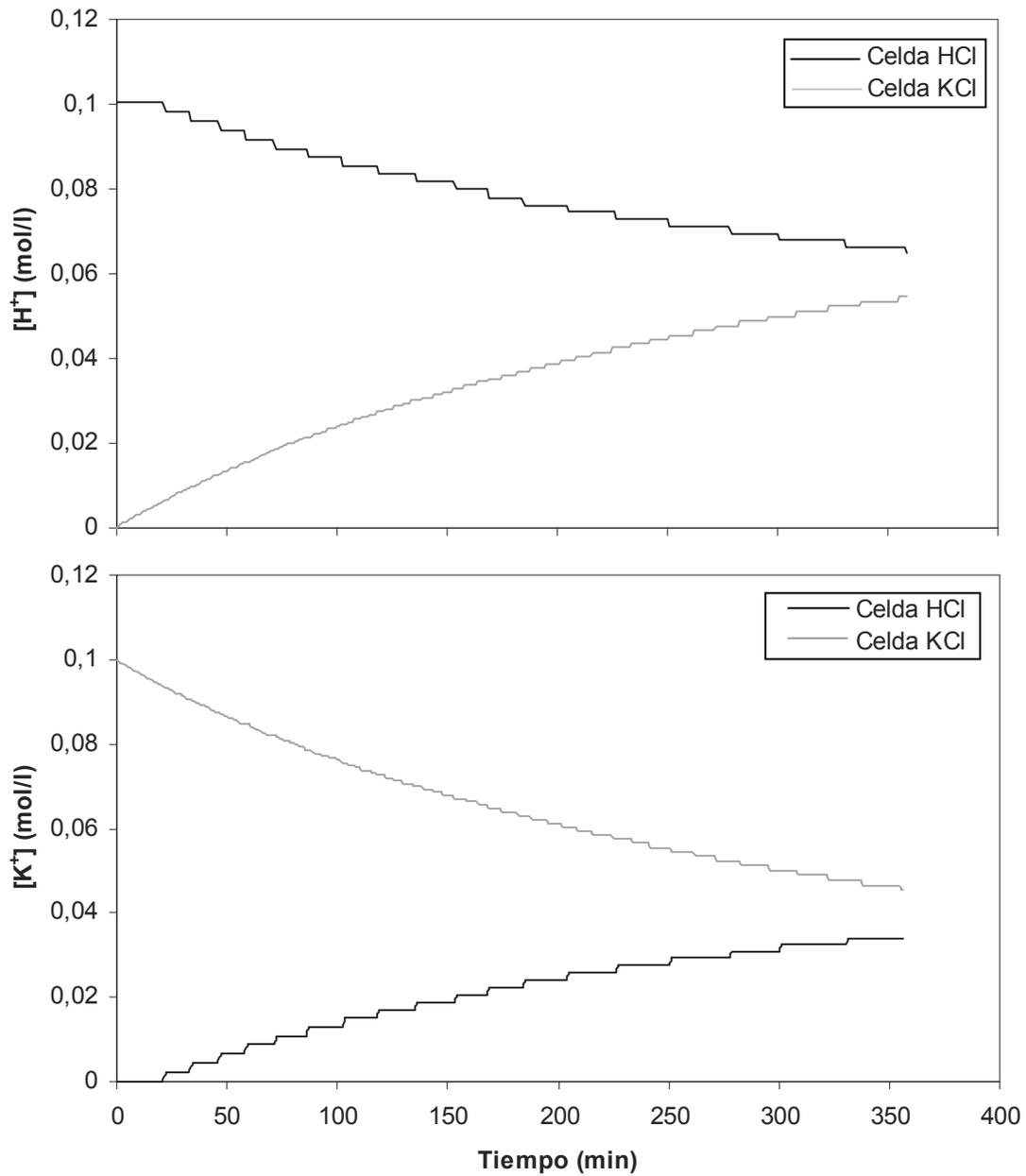


Figura 6.2. Evolución con el tiempo de la concentración de los cationes en ambas disoluciones obtenida para el Acondicionamiento II (NaCl y HCl).

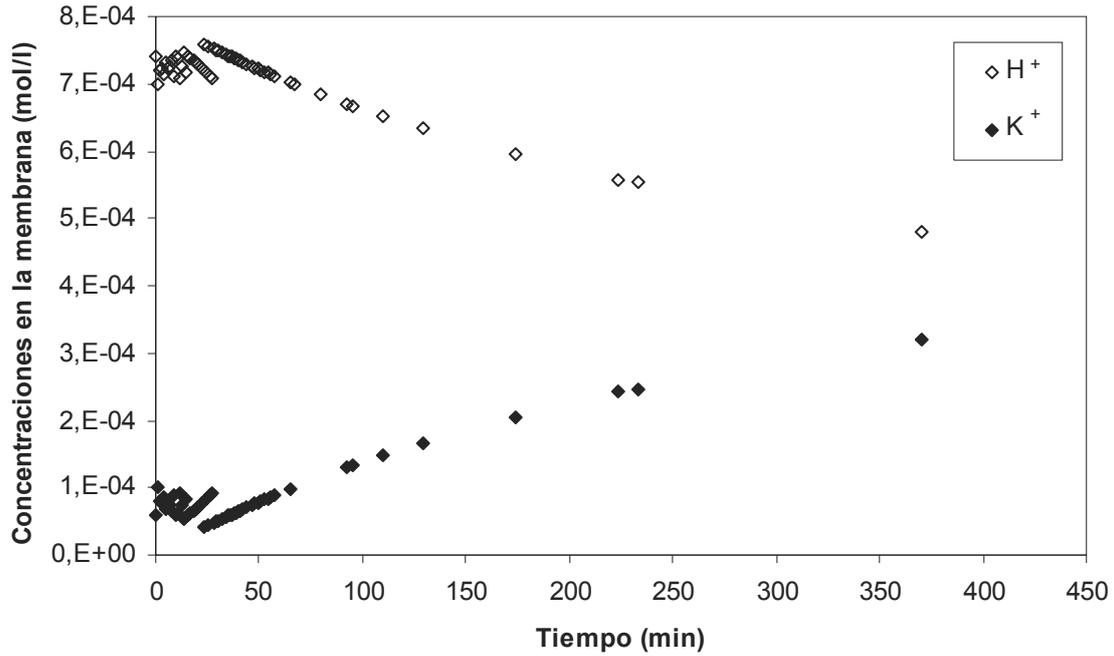


Figura 6.3. Evolución con el tiempo de la concentración de los cationes en la membrana obtenida para el Acondicionamiento II (NaCl y HCl).

El objetivo de estos cálculos es determinar el coeficiente de difusión de cada uno de los acondicionamientos realizados. Para calcular este coeficiente, se emplea la ecuación de Nernst-Planck, Ecuación 6.3.

$$J_i = (J_i)_{dif} + (J_i)_{el} = -D_i \left(\Delta C_i + z_i C_i \frac{F}{RT} \Delta \varphi \right) \quad 6.3$$

En esta sistema, el transporte por convección se puede despreciar y la influencia del coeficiente de actividad no se ha tenido en cuenta debido a que en todos los experimentos realizados se mantiene constante la concentración. La constante de electroneutralidad se mantiene, y por lo tanto, no existe otro campo eléctrico más que el que viene de la difusión (Barrio y Mijangos, 2010).

Para calcular el coeficiente de difusión es necesario conocer el flujo de protones, que se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$J \left(\text{mol} / \text{m}^2 \text{s} \right) = \frac{V}{s} \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad 6.4$$

El volumen que fue utilizado en cada experimento es de 250 mL y el área de la membrana es de 5 cm². A lo largo de los experimentos fue medida la diferencia de potencial. Teniendo en cuenta la Ecuación 6.3 y representando gráficamente el flujo de protones, J_{H^+} , frente al término $\left(\frac{dC}{dx} + zC \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx}\right)$ se obtiene una recta de cuya pendiente se obtiene el coeficiente de difusión correspondiente a cada membrana.

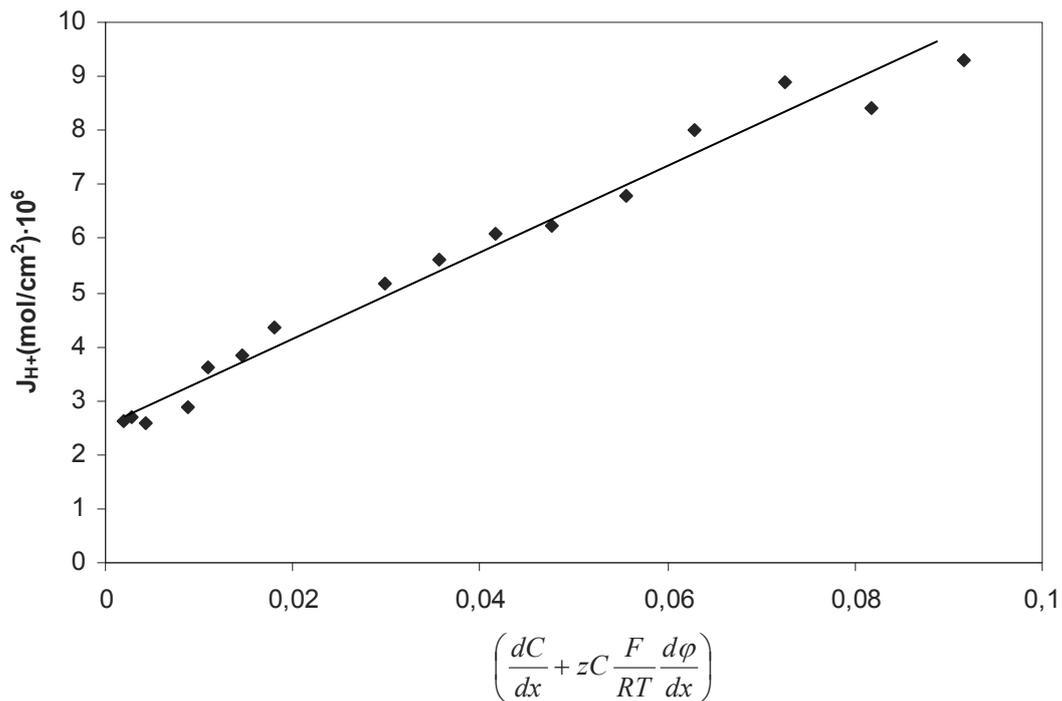


Figura 6.4. Representación gráfica del ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Nernst-Planck.

Tabla 6.3. Coeficientes de difusión de las membranas protonadas.

MEMBRANAS PROTONADAS	
Acondicionamiento	Coef. de difusión. 10^{10} (m ² /s)
Temperatura ambiente (25°C)	
II	1,300
III	0,591
V	0,856
VI	0,670
Temperatura alta (100°C)	
VII	0,710
VIII	0,585

En la Tabla 6.3 se pueden observar los coeficientes de difusión obtenidos para las membranas acondicionadas en forma protonada. Como se puede ver en la tabla, la membrana que presenta un mayor coeficiente de difusión es la membrana acondicionada siguiendo la secuencia II. El polímero acondicionado con cloruro potásico y ácido clorhídrico (V) también presenta un coeficiente de difusión alto, mientras que el resto son inferiores y bastante similares entre si. De esta manera, se observa cómo la temperatura a la que se realiza el proceso de acondicionamiento no influye en gran medida en el coeficiente de difusión.

En la Tabla 6.4 se muestran los resultados obtenidos con las membranas acondicionadas en forma sódica y potásica a temperatura ambiente y a una temperatura alta (estado superextendido).

Tabla 6.4. Coeficientes de difusión obtenidos para las membranas en forma sódica y potásica.

MEMBRANA SÓDICA Y POTÁSICA	
Acondicionamiento	Coef. de difusión. 10^{10} (m^2/s)
Temperatura ambiente (25°C)	
I (Na^+)	1,66
IV (K^+)	1,45
Temperatura alta (100°C)	
IX (Superext.)	-----

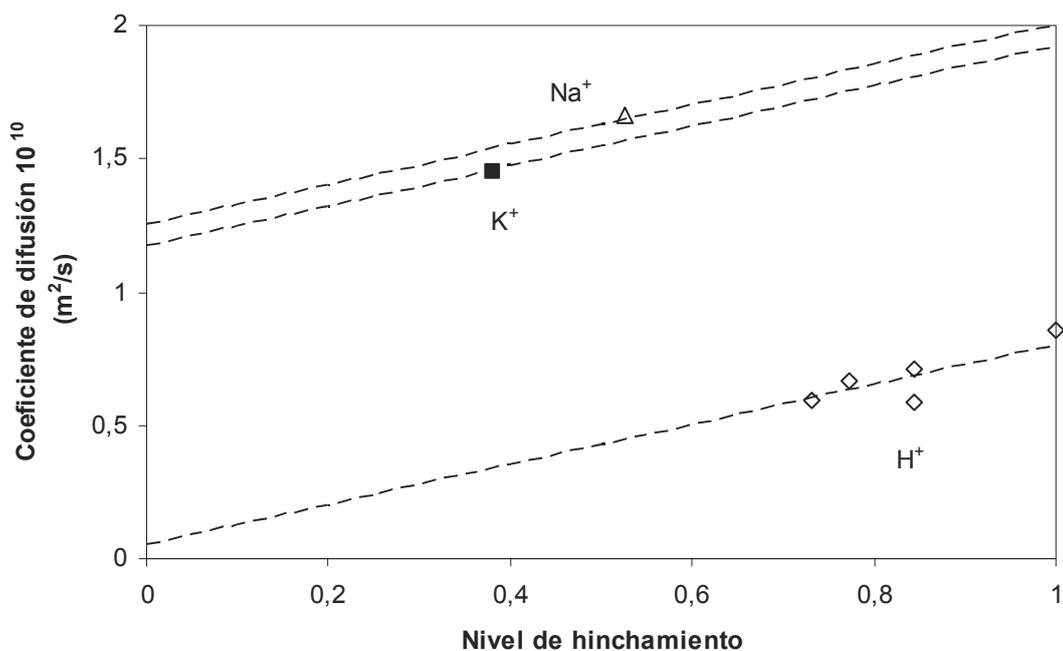


Figura 6.5. Coeficientes de difusión para cada nivel de hinchamiento.

Al comparar las dos tablas (6.3 y 6.4), se deduce que los coeficientes de difusión obtenidos para las membranas que presentan un ión en su estado final son superiores al de las membranas en estado protonado. Este efecto se ve con mayor claridad en la Figura 6.5.

En ella, se puede ver cómo la membrana acondicionada en forma sódica proporciona el mayor coeficiente de difusión, $1,66 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Por el contrario, los coeficientes de difusión obtenidos para las membranas protonadas son los más bajos, alrededor de $6-7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Al mismo tiempo cabe destacar que el aumento del nivel de hinchamiento de la membrana se traduce en una mejora del proceso difusional, proporcionando un mayor coeficiente de difusión.

6.4.2. RENDIMIENTO EN LA CÉLULA DE COMBUSTIBLE

Una vez se ha observado el comportamiento de estas membranas en una célula de difusión, estos polímeros se ensayan en una célula de combustible.

6.4.2.1. Membrana polimérica

Como se indica anteriormente, las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las membranas poliméricas dependen de la forma iónica cargada en la membrana y de la técnica de acondicionamiento empleada. En consecuencia, las propiedades más características son la capacidad de intercambio iónico (Q), el contenido en agua, el coeficiente de hinchamiento (K_S), y el grado de hidratación de la membrana (n).

Uno de los fenómenos que se observaron durante el acondicionamiento de las membranas fue el cambio de volumen (Parrondo y cols., 2007). Estas variaciones volumétricas, de hinchamiento o contracción, tienen lugar por el intercambio iónico establecido entre los iones del interior de la membrana y los iones de la disolución externa, y por el gradiente de actividad del agua que se establece entre la disolución exterior e interior.

En la Tabla 6.5, se muestran las variaciones volumétricas obtenidas experimentalmente.

Tabla 6.5. Espesores y variaciones volumétricas de las membranas poliméricas acondicionadas.

Acondicionamiento	Espesor (μm)	Coef. de hinchamiento K_S
Temperatura ambiente		
I	182	1,062
II	198	1,047
III	199	1,100
IV	179	1,006
V	199	1,095
Temperatura alta		
VII	202	1,123
VIII	200	1,118
IX	267	1,230

Observando los acondicionamientos realizados a temperatura ambiente, el mayor grado de hinchamiento se produce cuando el polímero se pone en contacto con una disolución de HCl 0,03M, es decir, cuando se lleva a cabo el acondicionamiento III. Este efecto se debe a que los cationes potasio, inicialmente presentes en la membrana comercial, son intercambiados por protones, los cuales presentan una tendencia a la solvatación superior a la de los iones sodio y a la de los iones potasio (Helfferich, 1962), provocando de esta manera un mayor hinchamiento en la membrana.

En la secuencia de acondicionamiento III se alcanza un grado de hinchamiento del 10 %, bastante similar al obtenido con el acondicionamiento V, 9,5 %. La secuencia que presenta el menor grado de hidratación es el IV en el que prácticamente no se observa variación en el espesor, 0,6 %.

En las dos secuencias de acondicionamiento realizadas a 100 °C, la membrana en alguna de las etapas se trata con ácido nítrico, debido a esto, en ambos acondicionamientos se obtiene un coeficiente de hinchamiento similar. En el acondicionamiento VII el grado de hinchamiento que alcanza la membrana es de un 12,3 % y en el acondicionamiento VIII este grado de hinchamiento es ligeramente inferior, 11,8 %. El acondicionamiento con etilenglicol confiere a la membrana su estado superextendido en el que se produce un grado de hinchamiento del 23 %.

Comparando los acondicionamientos realizados a temperatura ambiente y a alta temperatura, las secuencias que mayor grado de hinchamiento presentan son la III ($K_S=10$ %) y la VII ($K_S=12,3$ %), en los que la membrana es acondicionada con

disoluciones ácidas. La diferencia en el coeficiente de hinchamiento se debe a que al aumentar la temperatura, aumenta la capacidad de absorción de agua de la membrana sin alterar su estructura interna.

Otro de los parámetros estudiados es el grado de hidratación (n) de las membranas. En la Tabla 6.6 se muestran los valores de este parámetro junto con los resultados del contenido de agua (% H₂O) y de la electroconductividad ($\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$) de las membranas acondicionadas obtenidos por Berezina y cols. en el 2002.

Tabla 6.6. Grado de hidratación, contenido de agua y electroconductividad de las membranas.

Acondicionamiento	n (mol H₂O/mol SO₃²⁻)	Agua (%) (Berezina y col.)	$\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ (S/m) (Berezina y col.)
Temperatura ambiente			
I	8,8	15,97	0,664
II	-----	20,06	1,005
III	12,3	20,74	1,178
IV	5,5	12,65	0,505
V	-----	19,40	1,091
Temperatura alta			
VII	15,7	29,21	1,828
VIII	-----	-----	-----
IX	27,4	-----	-----

Comparando los grados de hidratación con los coeficientes de hinchamiento de la Tabla 6.5, se observa que al aumentar el coeficiente de hinchamiento se produce un incremento en el grado de hidratación de los grupos funcionales sulfónicos. Estos resultados están de acuerdo con estudios previos (Berezina y cols., 2002; Evans y cols., 2006) en los cuales los autores encontraron que las membranas acondicionadas a altas temperaturas presentan una mayor capacidad de hidratación.

En 2002, Berezina y cols. determinaron el contenido de agua y la electroconductividad de las membranas acondicionadas con algunas de estas secuencias. Al igual que el grado de hidratación, el contenido de agua es mayor para aquellas membranas en las que se da mayor nivel de hinchamiento. El mayor contenido de agua, se da como era de esperar, en la membrana acondicionada a alta temperatura.

La conductividad de la membrana Nafion en su forma comercial es de 0,1 S/m. Según los datos obtenidos por otros autores, para todos los ensayos realizados se obtuvieron

valores mayores a 0,1 de electroconductividad por lo que todos los procesos de acondicionamiento mejoran la conductividad. El menor valor de electroconductividad obtenido corresponde a la membrana con un estado final potásico. Esta membrana presenta el menor grado de hidratación y el menor nivel de hinchamiento. Por el contrario, la membrana que mayor electroconductividad presenta es la acondicionada a alta temperatura con ácido nítrico que presenta un alto grado de hinchamiento y de hidratación.

6.4.2.2. Conjunto membrana-electrodo

Como se ha indicado anteriormente, el objetivo principal de este estudio es la mejora de las propiedades de la membrana polimérica con el fin de obtener una mayor densidad de corriente liberada por la célula de combustible PEM.

Tal y como se explica en el capítulo de metodología experimental, las técnicas para la caracterización de los conjuntos membrana-electrodo son la curva de polarización, las curvas de espectroscopía de impedancia, las voltamperometría cíclica (área superficial electroquímicamente activa) y la voltamperometría lineal (permeación del combustible). Los datos experimentales obtenidos al realizar la curva de polarización y la curva de espectroscopía de impedancia se ajustaron a los modelos que se definen en el capítulo de fundamentos teóricos (Apartado 2.6). De esta manera, se puede establecer una relación entre la densidad de corriente, el potencial, el espesor y la potencia, además de determinar las características físicas y electroquímicas de cada uno de los conjunto membrana-electrodo preparados.

La técnica de voltamperometría lineal fue realizada con todos los MEAs conformados. Todos los valores de permeación obtenidos están alrededor de 10^{-6} mmol H₂/cm² s. El valor límite aceptado para la permeación de hidrógeno es el correspondiente a una intensidad de 1 mA. Este valor, en un sistema que trabaja aproximadamente a 400 mA/cm², corresponde a unas pérdidas del 0,25 % (Cooper y cols., 2005; Parrondo y cols., 2008; Barrio y cols., 2009). Todos los resultados obtenidos están dentro de los límites y, por lo tanto, se considera que los conjuntos membrana-electrodo preparados son aceptables.

Respecto a los resultados obtenidos de la voltamperometría cíclica, los valores obtenidos del área superficial electroquímicamente activa están alrededor del 10-15 %. Este porcentaje es bastante bajo y puede ser debido a que los gases se alimentaron con una humedad del 0 %, de tal manera que la accesibilidad de los mismos a los centros activos donde se encuentra el catalizador (Pt) se ve dificultada.

Acondicionamiento a temperatura ambiente

Los acondicionamientos que se realizaron a temperatura ambiente son los que se muestran en la Tabla 6.1.

Los ensayos se realizaron a 80 °C y a 3,4 atm. Como gas oxidante se alimentaron 25 cm³/min de oxígeno y la línea del combustible (hidrógeno) permaneció cerrada. Los diferentes conjuntos membrana-electrodo se conformaron mediante el método de lámina fina depositando el catalizador sobre los difusores de gas. Las condiciones a las que fue realizado el ensamblaje por prensado en caliente de los diferentes elementos son 140 °C, 238 kg/cm² y 2 minutos de tiempo.

Se observa que las membranas que presentan un estado final sódico y potásico no generan ninguna densidad de corriente en sus ensayos en la célula de combustible. Según otros autores, la conductividad eléctrica de estas membranas es la mitad de la conductividad que presentan las membranas acondicionadas en estado protonado. Esta puede ser una de las causas por las que al ensayar estos MEAs en la célula de combustible, la densidad de corriente generada es prácticamente nula. Debido a esto, en las siguientes figuras sólo aparecen los resultados obtenidos con los conjuntos membrana-electrodo en los que la membrana es acondicionada en forma protonada.

En las Figuras 6.6 y 6.8 se muestran las curvas de polarización y de espectroscopía de impedancia para los ensayos de los MEAs conformados con el polímero acondicionado de forma protonada a temperatura ambiente.

Observando las curvas de polarización obtenidas (Figura 6.6), el acondicionamiento número V (K/HCl 1 M), en el que la membrana es tratada en primer lugar con cloruro de potasio a diferentes concentraciones, y posteriormente con ácido clorhídrico 1M, es

el que presenta un mejor funcionamiento. La potencia liberada por el MEA conformado con la membrana acondicionada con este método (V) es de $231,38 \text{ mW/cm}^2$, un 34 % más que la potencia generada por la acondicionada con la técnica II (Na/HCl 1M) que presenta el peor funcionamiento de los acondicionamientos ensayados en la célula de combustible.

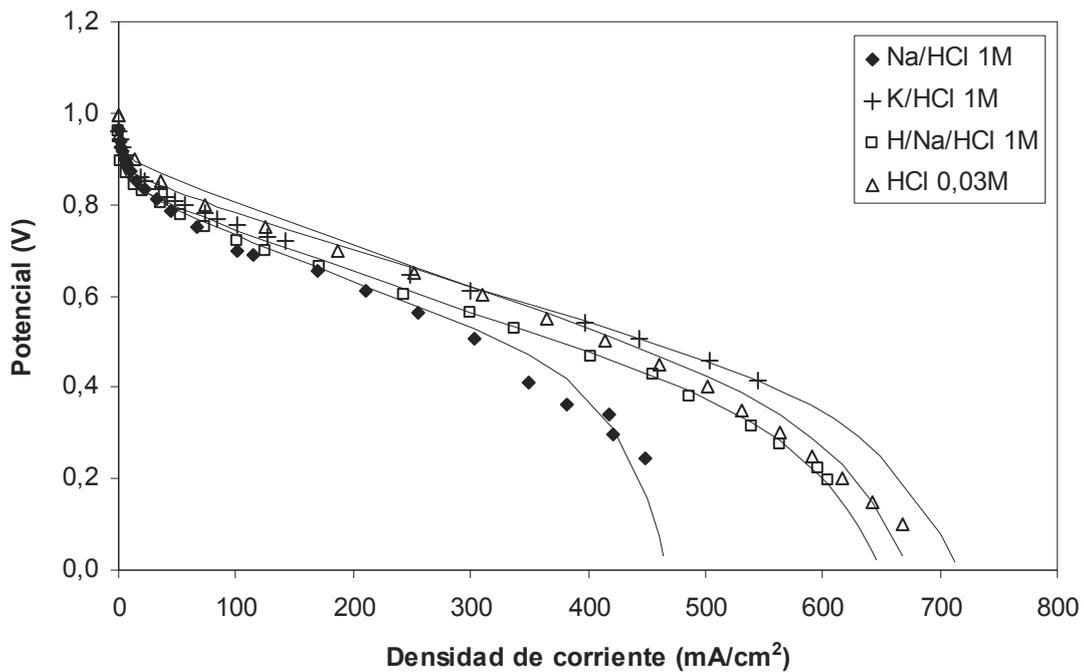


Figura 6.6. Curvas de polarización obtenidas para los acondicionamientos con estado final protonado a temperatura ambiente. Condiciones de operación: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $3,4 \text{ atm}$, gases secos, $Q(\text{O}_2) = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, válvula de hidrógeno cerrada.

Los espesores medidos de las membranas acondicionadas de forma protonada a temperatura ambiente, varían entre 198 y $211 \text{ }\mu\text{m}$. Las membranas que presentan mayores espesores son las acondicionadas con los métodos V y VI.

En la Tabla 6.7 se muestra la resistencia óhmica obtenida del ajuste de los datos experimentales al modelo de polarizaciones propuesto (Apartado 2.6.1).

Tabla 6.7. Resistencias obtenidas en el ajuste del modelo de curvas de polarización.

Acondicionamiento	$R_{\text{MEA}} (\Omega \text{ cm}^2)$	r^2
II	0,891	0,979
III	0,883	0,986
V	0,748	0,982
VI	0,824	0,997

Como se puede observar, la técnica de acondicionamiento en la que se emplea en primer lugar cloruro potásico y a continuación ácido clorhídrico (V) mejora los mecanismos de transporte ya que la resistencia obtenida para esta técnica es la menor.

En la Figura 6.7, se pueden observar las curvas de espectroscopía de impedancia para diferentes densidades de corriente obtenidas para el conjunto membrana-electrodo conformado con la membrana acondicionada mediante la técnica V (K/HCl 1M).

El punto de corte de las tres curvas con el eje real a altas frecuencias (parte izquierda de la curva, Figura 6.7) se da a unos valores bastante aproximados. Como se ha comentado en el apartado del fundamento teórico 2.6.2.3, este corte con el eje de abscisas se corresponde con la resistencia óhmica de la membrana, por lo que se puede decir que dicha resistencia es la misma para las tres curvas. Lo cual es lógico, ya que cada MEA conformado tiene una única resistencia independientemente de la densidad de corriente que se genera.

En capítulos anteriores se ha mencionado que el parámetro de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) en la interfase electrodo-electrolito, relacionado con la polarización por activación, se cuantifica por la distancia existente entre los dos puntos de corte del eje de abscisas para una misma curva de impedancia. En la Figura 6.7, se puede ver cómo a medida que la célula genera una mayor densidad de corriente la R_{ct} disminuye (Barsoukov y Macdonald, 2005). Este hecho ocurre debido a la dependencia existente entre la cinética de la reacción química y el sobrepotencial aplicado, o lo que es lo mismo, con la densidad de corriente generada. Esta dependencia se representa a través de la ley de Tafel y es mucho más significativa en la zona de bajas densidades de corriente, tal y como se observa en la Figura 6.7.

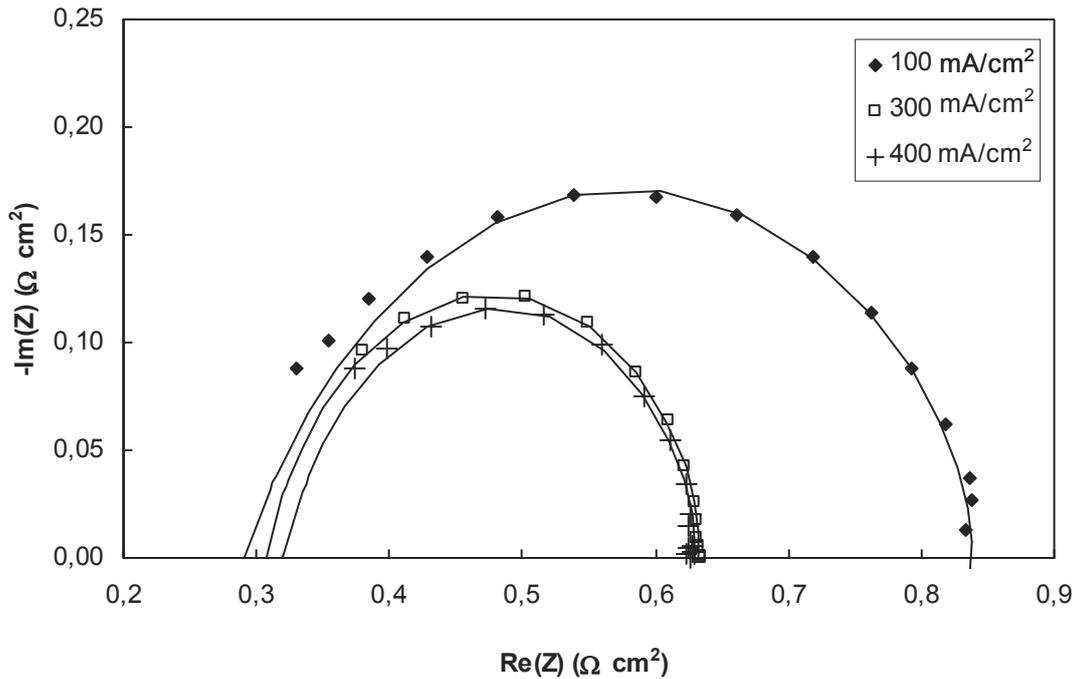


Figura 6.7. Curvas de espectroscopía de impedancia a diferentes densidades de corriente obtenidas en los ensayos del MEA conformado con la membrana acondicionada con cloruro de potasio y ácido clorhídrico 1M (V). Condiciones de operación: 80 °C, 3,4 atm, gases secos, $Q(O_2) = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, válvula de hidrógeno cerrada.

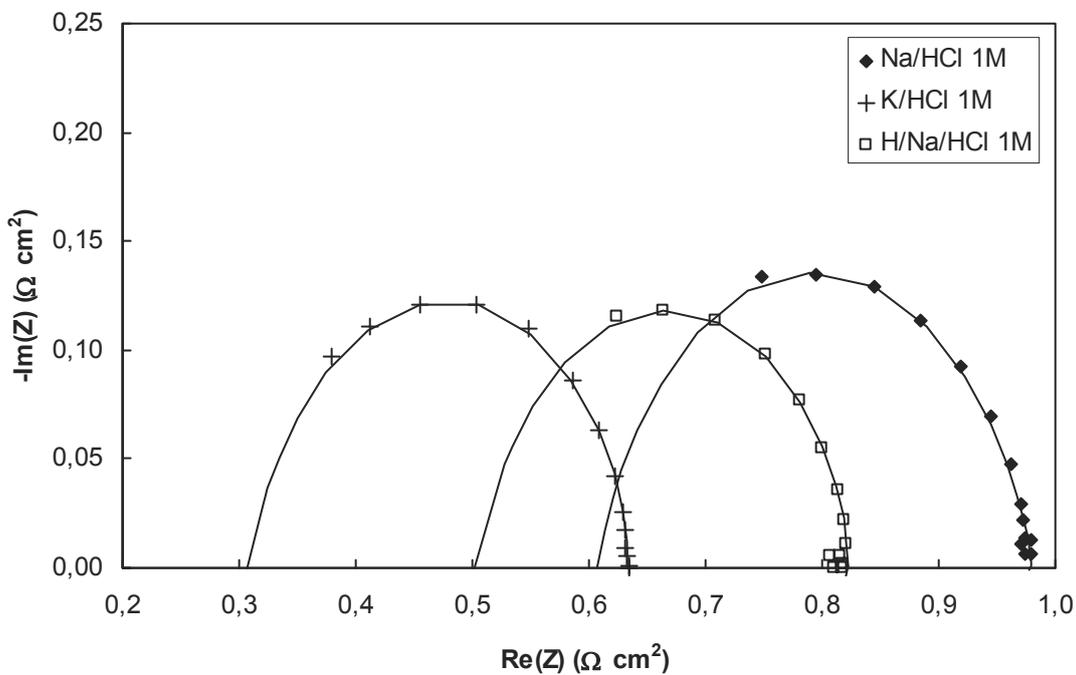


Figura 6.8. Curvas de espectroscopía de impedancia a $300 \text{ mA}/\text{cm}^2$ para los acondicionamientos con estado final protonado a temperatura ambiente. Condiciones de operación: 80 °C, 3,4 atm, gases secos, $Q(O_2) = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, válvula de hidrógeno cerrada.

Con el fin de comparar las curvas de espectroscopía de impedancia para los diferentes acondicionamientos ensayados, en la Figura 6.8 se representan los resultados obtenidos a una densidad de corriente correspondiente a la zona óhmica, 300 mA/cm^2 .

Observando las curvas de espectroscopía de impedancia obtenidas, se puede intuir cualitativamente que la resistencia a la transferencia de carga es similar para los tres conjuntos membrana-electrodo. Este hecho es de esperar ya que la técnica de preparación de los electrodos utilizada es la misma para los tres MEAs ensayados. Por el contrario, se observan grandes diferencias en el corte con el eje real a altas frecuencias.

En la Figura 6.8, se puede ver que el acondicionamiento a temperatura ambiente que presenta una menor resistencia óhmica y, por lo tanto, es de esperar que tenga mejores resultados es la secuencia V (K/HCl). Esta conclusión coincide con los resultados obtenidos a partir de las curvas de polarización.

Con el fin de realizar un análisis cuantitativo, en la Tabla 6.8 se muestran los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales a los dos circuitos teóricos planteados.

Tabla 6.8. Resistencias a 300 mA/cm^2 obtenidas en el ajuste de los circuitos equivalentes.

Acondicionamiento	CIRCUITO HOMÓGENEO			CIRCUITO DISTRIBUIDO			
	R_{ohm} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	r^2	R_{ohm} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$R_{\text{ohm,e}}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	r^2
II	0,607	0,376	0,988	0,606	0,0046	0,380	0,986
III	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
V	0,307	0,348	0,993	0,331	0,0031	0,310	0,995
VI	0,50	0,339	0,995	0,534	0,0230	0,291	0,978

La técnica de espectroscopía de impedancia permite diferenciar entre las resistencias que se dan en el conjunto membrana-electrodo (según Apartado 2.6.2). Observando los valores de los parámetros de ajuste obtenidos, se puede decir que la resistencia a la transferencia de carga que se produce en los electrodos, es bastante similar en los tres conjuntos membrana-electrodo conformados debido a que, como se ha indicado anteriormente, la técnica para conformar los electrodos es la misma.

No ocurre lo mismo con la resistencia óhmica en la membrana. Esta resistencia varía según sea la técnica de acondicionamiento empleada. Como era de esperar, el menor valor de la resistencia se obtiene para el acondicionamiento V, que en las curvas de polarización presentaba el mejor funcionamiento en la célula de combustible.

Observando los resultados de la Tabla 6.8, las resistencias óhmicas del electrodo son despreciables debido a que son un 4 % de las totales.

Acondicionamiento a temperatura alta

Los acondicionamientos realizados a alta temperatura son los que se observan en la Tabla 6.2.

Al igual que en los acondicionamientos realizados a temperatura ambiente, el acondicionamiento que presenta un estado final sódico no genera ninguna potencia en sus ensayos en la célula de combustible. Como se comenta anteriormente, la conductividad eléctrica de las membranas acondicionadas en este estado final es baja y esta puede ser una causa de la baja densidad de corriente liberada.

Los experimentos se realizaron en las mismas condiciones que los ensayos de los MEAs cuya membrana es acondicionada a temperatura ambiente: 80 °C, 3,4 atm de presión y un caudal de oxígeno de 25 cm³/min y la línea de hidrógeno cerrada. Las condiciones de prensado de los conjuntos membrana-electrodo, al igual que a temperatura ambiente, fueron 140 °C, 238 kg/cm² y 2 minutos de tiempo.

Las curvas de polarización obtenidas para estos MEAs son los que se observan en la Figura 6.9.

Como se puede observar en la figura, los dos conjuntos membrana-electrodo tienen un comportamiento similar. La potencia liberada por el MEA con la membrana acondicionada con el método VIII es de 275,57 mW/cm², un 0,6 % mayor que la liberada por el conjunto membrana-electrodo con la membrana acondicionada con la secuencia VII.

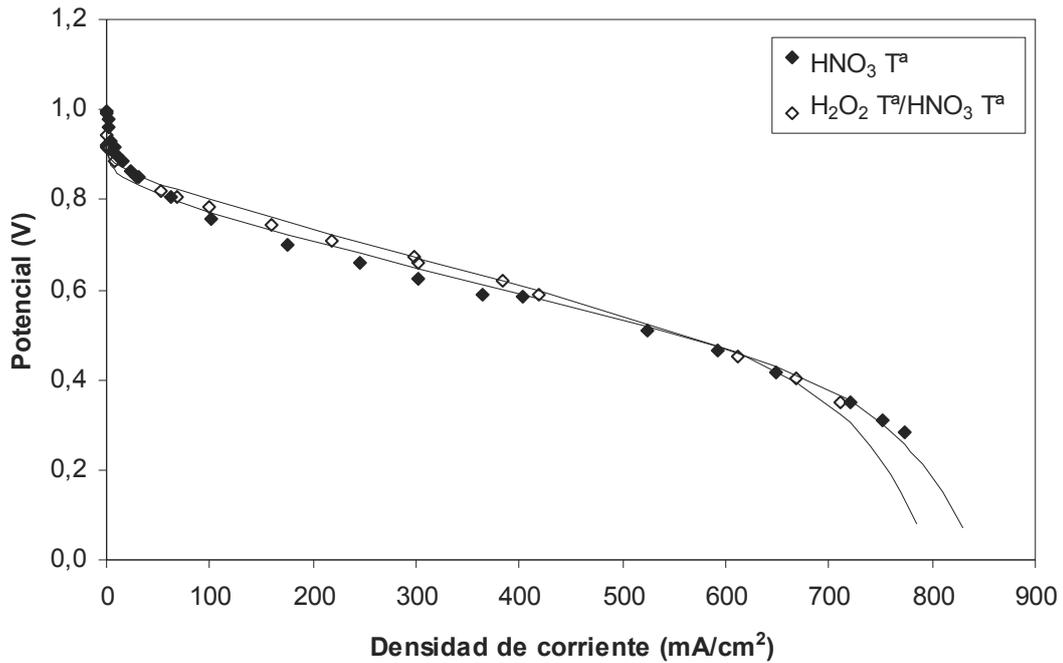


Figura 6.9. Curvas de polarización obtenidas para los acondicionamientos con estado final protonado a alta temperatura. Condiciones de operación: 80 °C, 3,4 atm, gases secos, $Q(O_2)=25\text{ cm}^3/\text{min}$, válvula de hidrógeno cerrada.

El espesor de estas dos membranas ronda las 200 μm , no se observa ninguna variación en esta variable como ocurre en las membranas acondicionadas a temperatura ambiente. Los parámetros obtenidos del ajuste a los circuitos teóricos se pueden observar en la siguiente tabla.

Tabla 6.9. Resistencias obtenidas en el ajuste del modelo de curvas de polarización.

Acondicionamiento	$R_{\text{MEA}} (\Omega\text{ cm}^2)$	r^2
VII	0,525	0,976
VIII	0,596	0,994

Se puede ver que las resistencias óhmicas obtenidas en el ajuste del modelo de la curva de polarización son muy similares. Esto ya se podía observar en la Figura 6.9, donde las curvas de polarización en la zona óhmica obtenidas son prácticamente iguales.

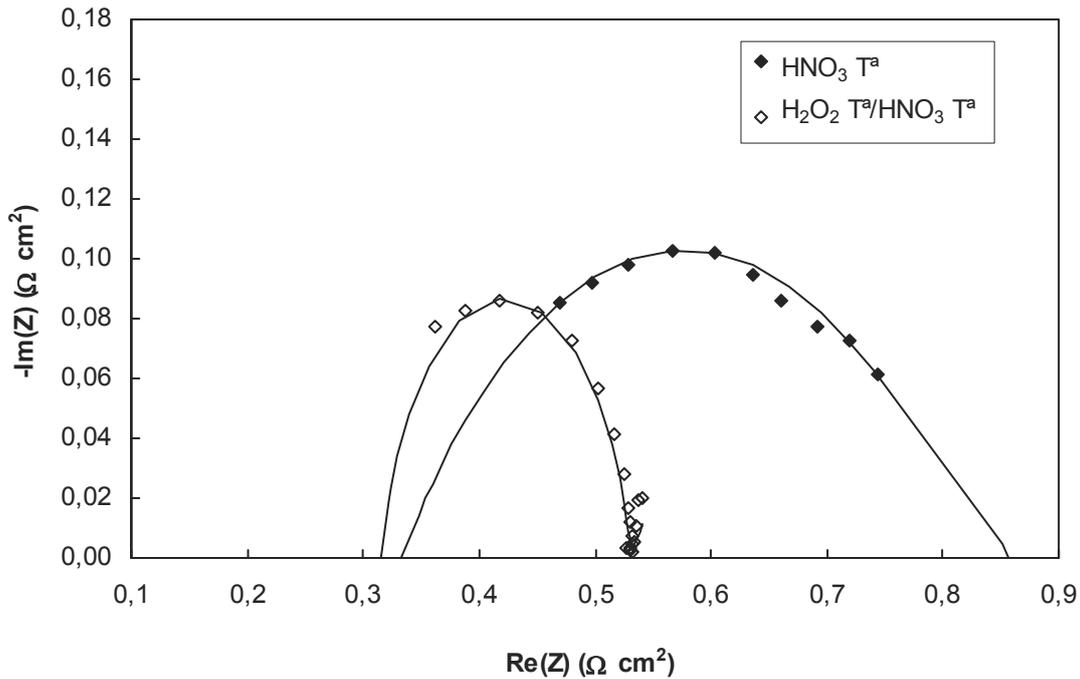


Figura 6.10. Curvas de espectroscopía de impedancia a 300 mA/cm^2 para los acondicionamientos con estado final protonado a alta temperatura. Condiciones de operación: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $3,4 \text{ atm}$, gases secos, $Q(\text{O}_2) = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, válvula de hidrógeno cerrada.

Observando las curvas de espectroscopía de impedancia obtenidas se observan grandes diferencias entre ellas. Como se puede ver, la resistencia óhmica de la membrana acondicionada con peróxido de hidrógeno y ácido nítrico a alta temperatura es menor que la de membrana acondicionada únicamente con ácido nítrico. Con más detalle se pueden observar los parámetros obtenidos en el ajuste de los datos experimentales en la Tabla 6.10.

Tabla 6.10. Resistencias obtenidas en el ajuste de los circuitos equivalentes utilizados a 300 mA/cm^2 .

Acondicionamiento	CIRCUITO EQUIVALENTE			CIRCUITO DISTRIBUIDO			
	R_{ohm} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	r^2	R_{ohm} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$R_{\text{ohm,e}}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	r^2
VII	0,333	0,485	0,967	0,322	0,0119	0,495	0,967
VIII	0,316	0,214	0,976	0,321	0,0060	0,206	0,969

Como se indica anteriormente, es de esperar que la resistencia asociada a la transferencia de carga en los electrodos sea similar debido a que se sigue la misma metodología experimental para la conformación de los mismos. En el caso de los acondicionamientos a alta temperatura, la resistencia a la transferencia de carga de

ambos MEAs no es tan similar como en el caso anterior. Esto puede ser debido a un deterioro de alguno de los electrodos conformados a lo largo de su manipulación y funcionamiento. o a que la interacción entre el polímero y la membrana polimérica es peor y hace que la resistencia sea mayor.

Tal y como se observa en el caso de la temperatura ambiente, las resistencias óhmicas del electrodo son despreciables ya que sus valores son el 3,5 % de las resistencias totales.

En lo referente a la resistencia óhmica de la membrana, al realizar el ajuste de las curvas de espectroscopía de impedancia obtenidas a los circuitos teóricos planteados se obtiene que la resistencia de la membrana acondicionada con la secuencia VIII presenta un valor menor tal y como se observa en la Figura 6.10 por lo que esta técnica le proporciona a la membrana unas propiedades más adecuadas para su aplicación en células de combustible PEM.

Influencia de la temperatura del acondicionamiento en el funcionamiento de la célula

Con el objetivo de ver si el tratamiento a temperatura tiene algún efecto en el funcionamiento de la membrana, se comparan los acondicionamientos que presentan las mayores densidades de corriente liberadas a cada temperatura (acondicionamientos V y VIII).

Tabla 6.11. Acondicionamientos con mejor funcionamiento en la célula de combustible a temperatura ambiente y alta temperatura.

Nº ACONDICIONAMIENTO	PROCEDIMIENTO	ESTADO FINAL MEA
(V)	$\text{RSO}_3\text{Na-K}^{\oplus} \rightarrow \text{KCl } 2\text{M} \rightarrow \text{KCl } 0,2\text{M} \rightarrow \text{KCl } 0,06\text{M}$ $\rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{K} \rightarrow \text{HCl } 1\text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H}$	H^+
(VIII)	$\text{RSO}_3\text{K-Na}^{\oplus} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2\ 3\% (100^\circ\text{C}) \rightarrow \text{HNO}_3\ 0,5\text{M}$ $(100^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{Od } (100^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{Od} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H}$	H^+

En la siguiente figura se pueden comparar las curvas de polarización obtenidas.

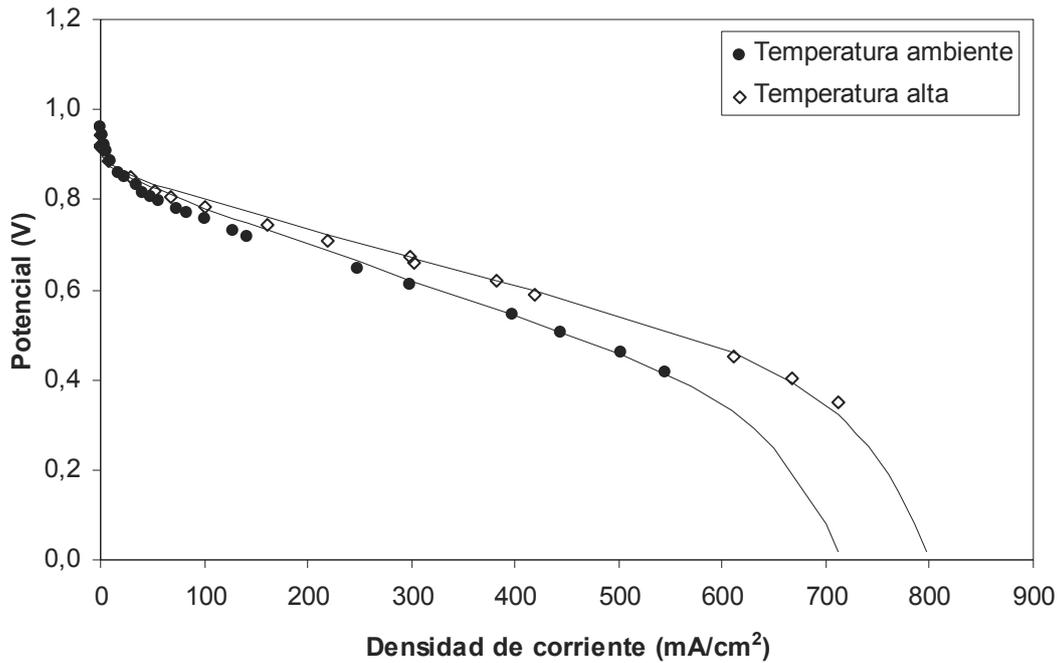


Figura 6.11. Comparativa de los acondicionamientos realizados a temperatura ambiente y a alta temperatura. Condiciones de operación: 80 °C, 3,4 atm, gases secos, $Q(O_2) = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, válvula de hidrógeno cerrada.

Se puede observar que el MEA conformado con la membrana acondicionada térmicamente presenta un mejor funcionamiento en la célula de combustible. Este conjunto membrana-electrodo genera un 16 % más de potencia que la acondicionada a temperatura ambiente. En la siguiente tabla se muestran los parámetros obtenidos del ajuste al modelo de curvas de polarización.

Tabla 6.12. Resistencias obtenidas en el ajuste del modelo de curvas de polarización.

Acondicionamiento	$R_{\text{MEA}} (\Omega \text{ cm}^2)$	r^2
V	0,748	0,982
VIII	0,596	0,994

La resistencia óhmica obtenida para el acondicionamiento a alta temperatura es un 20 % menor que la resistencia del acondicionamiento a temperatura ambiente.

En la Figura 6.12, se muestran las curvas de espectroscopía de impedancia para los acondicionamientos realizados a ambas temperaturas. Se puede observar que la

resistencia óhmica de la membrana acondicionada a alta temperatura es prácticamente la misma que la de la membrana acondicionada a temperatura ambiente.

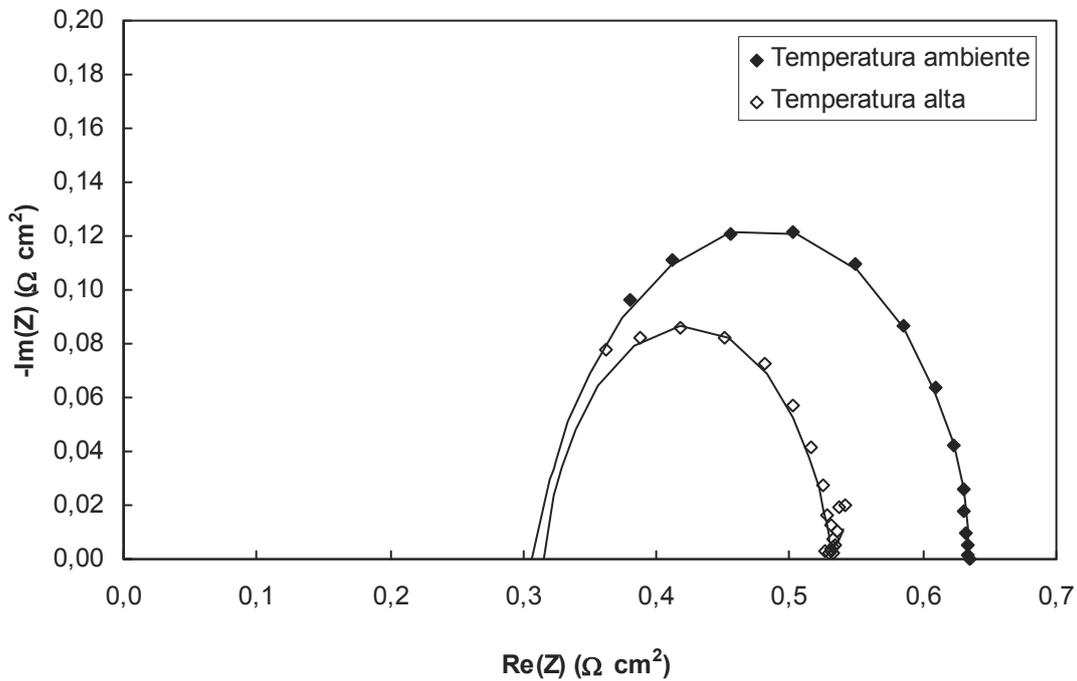


Figura 6.12. Curva de espectroscopía de impedancia a 300 mA/cm^2 para los acondicionamientos a temperatura ambiente (V) y alta temperatura (VIII). Condiciones de operación: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $3,4 \text{ atm}$, gases secos, $Q(\text{O}_2) = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, válvula de hidrógeno cerrada.

Tabla 6.13. Resistencias obtenidas en el ajuste de los circuitos equivalentes utilizados a 300 mA/cm^2 .

Acondicionamiento	CIRCUITO HOMÓGENEO			CIRCUITO DISTRIBUIDO			
	R_{ohm} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	r^2	R_{ohm} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$R_{\text{ohm,e}}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	r^2
V	0,307	0,348	0,993	0,331	0,0031	0,310	0,995
VIII	0,316	0,214	0,976	0,321	0,0060	0,206	0,969

Como se puede observar tanto en la Figura 6.12 como en la Tabla 6.13, la resistencia de la membrana obtenida es la misma. La diferencia entre estas membranas reside en la resistencia a la transferencia de carga. Esta diferencia provoca que el funcionamiento en la célula de combustible de la membrana acondicionada a temperatura alta sea ligeramente mejor.

Según los resultados experimentales obtenidos y los parámetros de los diferentes modelos de ajuste, la secuencia de acondicionamiento que proporciona a la membrana

de las mejores características físicas y electroquímicas para su uso en células de combustible PEM es el siguiente: **RSO₃K-Na[®]** → H₂O₂ 3 % (100 °C) → HNO₃ 0,5M (100 °C) → H₂O_d (100 °C) → H₂O_d → **RSO₃H**

6.4.2.3. Efecto del espesor de la membrana en el funcionamiento de la célula de combustible PEM

Después de realizar los diferentes acondicionamientos, se midió el espesor de cada una de las membranas en estado seco. Estos espesores se comparan con las máximas potencias liberadas por cada uno de los conjuntos membrana-electrodo conformados. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 6.13 y 6.14.

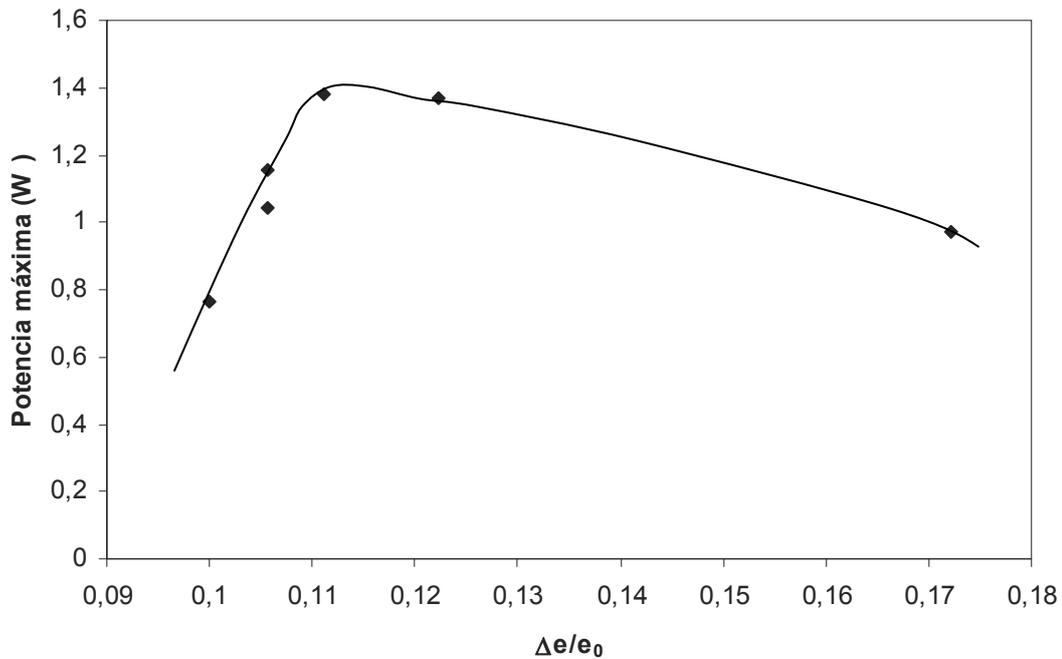


Figura 6.13. Relación entre el espesor de la membrana y la potencia máxima.

En la Figura 6.13, se puede observar que la potencia generada tiene un máximo que corresponde a un espesor de 200 μm. Tal y como se ha indicado, cuando el espesor aumenta, el tamaño del poro también aumenta, lo cual implica un mejor funcionamiento de la célula de combustible debido a un aumento del movimiento de los protones. Esto es verdad hasta un límite, en el que un aumento en el espesor de la membrana implica un aumento en la resistencia óhmica del conjunto membrana-electrodo. Este efecto al

hacerse más importante que el aumento del espesor da como resultado una disminución de la potencia máxima generada.

Los datos de la figura anterior se representan en la Figura 6.14 para observar el efecto del hinchamiento. Cuando el parámetro de hinchamiento es mayor del 12 % (espesor de 200 μ m) la potencia suministrada sufre una fuerte disminución.

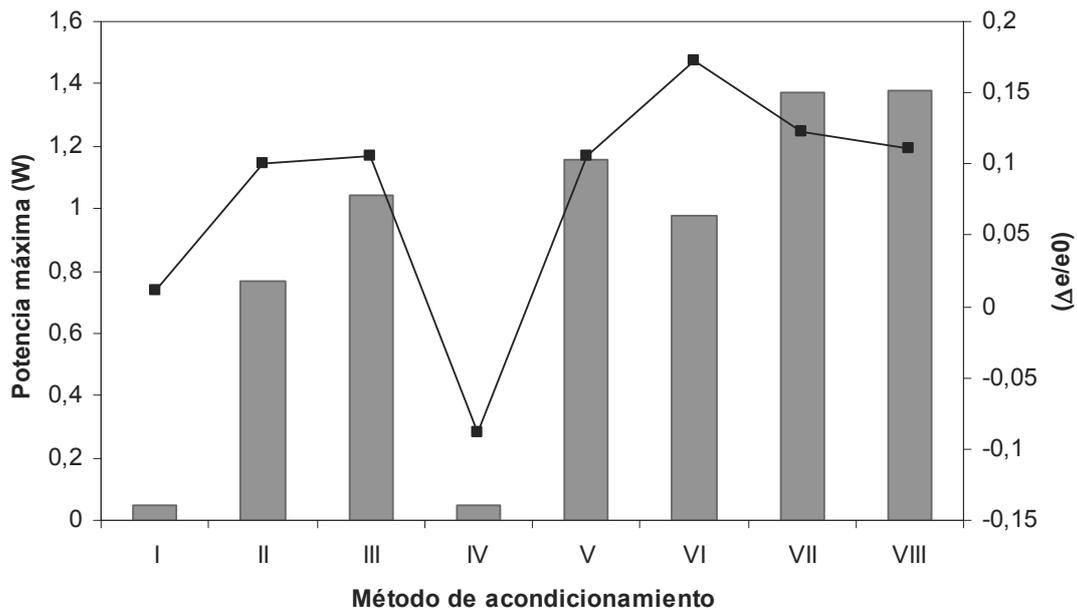


Figura 6.14. Relación entre el espesor de la membrana (línea) y la potencia máxima generada (barras) por cada una de las membranas acondicionadas.

Se debe alcanzar un equilibrio entre ambos efectos. Por un lado, es necesario obtener un gran tamaño de poro para garantizar un flujo adecuado de protones a través de la membrana. Por otro lado, es necesario conseguir un espesor de la membrana que proporcione bajas resistencias óhmicas. El acondicionamiento que proporciona los mejores resultados a este respecto es el acondicionamiento considerado como el mejor en el apartado anterior, el acondicionamiento VIII.

6.5. INFLUENCIA DE LA SiO₂ EN LA CÉLULA PEM

La operación de las células de combustible PEM a altas temperaturas y a bajas humedades relativas presenta varias ventajas. Por un lado mejora la tolerancia del catalizador al CO así como el transporte de materia. Además, aumenta la cinética de la

reacción y simplifica el sistema para la humidificación de los gases (Wang y cols., 2008). Las membranas de ácido perfluorosulfónico, como el Nafion, son las más usadas como membranas poliméricas en las células de combustible PEM debido a sus propiedades químicas y mecánicas, a su estabilidad térmica, así como a su alta conductividad protónica cuando están totalmente hidratadas (Costamagna y Srinivasan, 2001).

La conductividad protónica de la membrana Nafion depende fuertemente de la humedad relativa de los gases reactantes, ya que el polímero necesita mantenerse humedecido para suministrar una adecuada conductividad (Sone y cols., 1996; Paddison., 2003). Una de las desventajas que presentan estos polímeros, es que tienen una gran facilidad para deshidratarse cuando se opera a elevadas temperaturas o cuando se produce un cambio en la humedad relativa de los gases alimentados, lo cual provoca una disminución en la conductividad y, en algunos casos, cambios irreversibles en la microestructura de la membrana (Tang y Pan, 2008).

Uno de los campos en los que se está trabajando actualmente es en el desarrollo de membranas que presenten la capacidad de trabajar a elevadas temperaturas o a bajas humedades relativas de los gases reactantes. Por ello, se están llevando a cabo grandes esfuerzos en la modificación las membranas Nafion para su posterior aplicación bajo estas condiciones de operación. Uno de los avances más efectivos es la incorporación de partículas de óxidos metálicos higroscópicos (SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2) a la membrana polimérica o a la lámina del catalizador, con el fin de aumentar la estabilidad térmica y la retención de agua del conjunto membrana-electrodo.

Adjemian y cols. publicaron en el 2002 un estudio en el que las membranas modificadas con sílice como aditivo presentaban menores resistencias bajo condiciones de operación a bajas humedades relativas. De la misma manera, Watanabe y cols. en 1996 investigaron membranas modificadas con óxidos de silicio y titanio. Sus resultados indicaron que las membranas modificadas con silicio mostraban los mejores funcionamientos en la célula de combustible debido a la mayor capacidad de retención de agua del SiO_2 .

En este apartado, se presentan los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la presencia de SiO_2 en la membrana polimérica. Los factores estudiados son varios: la influencia del óxido de silicio en el polímero, la influencia del tamaño de partícula de sílice y la influencia del estado del SiO_2 .

Bi y cols. (2008) encontraron que el máximo rendimiento del conjunto membrana-electrodo se obtiene con una carga del 6 % de sílice. En nuestro caso, la carga de sílice para todas las membranas preparadas es similar, del 5 % de los diferentes óxidos de silicio preparados. Para realizar este estudio, se conformaron varios MEAs mediante el método de lámina fina en el que la tinta fue aplicada sobre un blanco de Teflon[®]. Los electrodos de estos conjuntos membrana-electrodo tienen una carga de catalizador de $0,4 \text{ mg Pt/cm}^2$ y un área de 5 cm^2 . Las condiciones de prensado para todos ellos fueron de $121 \text{ }^\circ\text{C}$, 25 kg/cm^2 y 5 minutos (Sambandam y Ramani, 2007).

En los experimentos realizados en la célula de combustible, fue alimentado un caudal de $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ de oxígeno mientras que la línea del hidrógeno permaneció cerrada. La caracterización de los MEAs se llevó a cabo a una temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y a una presión de $0,95 \text{ atm}$.

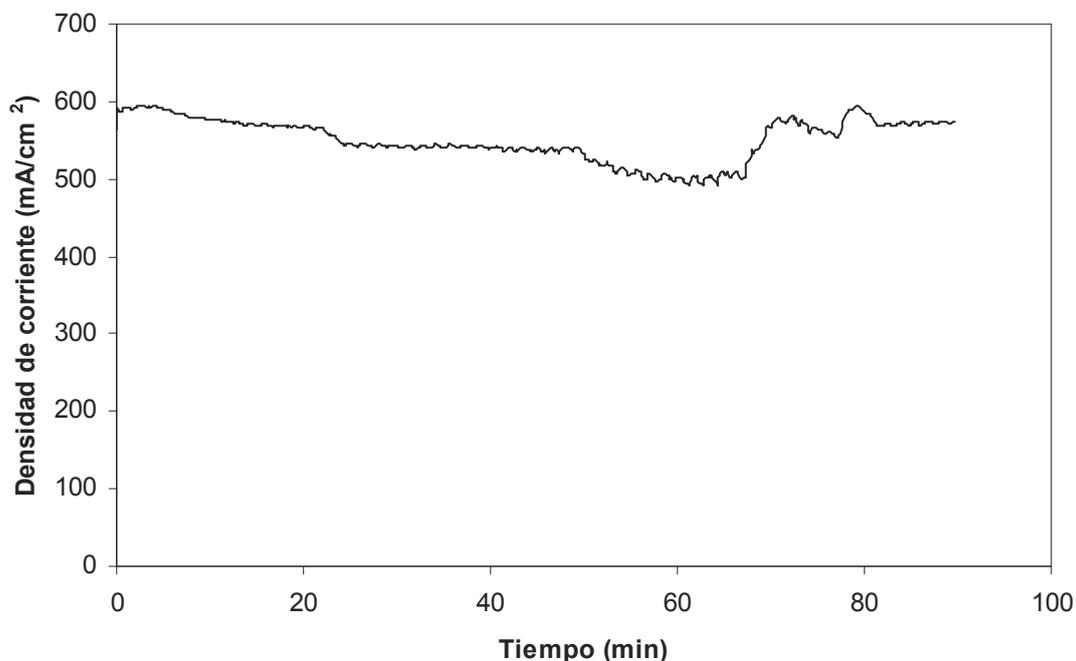


Figura 6.15. Densidad de corriente generada con el tiempo a $0,5V$. Condiciones de operación: MEA Nafion-5 % SiO_2 200nm (NS-200), $T_{op}=80 \text{ }^\circ\text{C}$, $P=0,95 \text{ atm}$, $Q(\text{O}_2)=25 \text{ cm}^3/\text{min}$, válvula de hidrógeno cerrada, $T_{hum}(\text{O}_2)=T_{hum}(\text{H}_2)=20 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 % de humedad).

Previamente a este estudio, se realizaron varios experimentos con el fin de observar las condiciones de humedad relativa de los gases en las que la célula de combustible presenta un funcionamiento estable. Se observa que para una humedad relativa de los gases del 5 % la respuesta del sistema es estable con el tiempo, tal y como se puede observar en la Figura 6.15. Por lo tanto, la caracterización de los diferentes MEAs modificados se realiza a dicha humedad.

6.5.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS PEM

Para caracterizar las membranas modificadas sintetizadas se realizaron varios ensayos. En primer lugar, los diferentes óxidos de silicio preparados se caracterizaron mediante microscopía electrónica (Scanning Electron Microscopy) y una vez conformados las membranas compuestas, se midió su espesor y su capacidad de retención de agua.

En la Figura 6.16, se muestran dos imágenes de las partículas de SiO_2 de 200 nm de diámetro sintetizadas mediante el procedimiento detallado por Andreozzi y cols (2007). En estas imágenes se puede observar que estas partículas, efectivamente, tienen el tamaño indicado y que, además, presentan un aspecto esférico y son bastante homogéneas.

La imagen obtenida por microscopía de las partículas de sílice de 20 nm, sintetizadas mediante el método descrito por Rahman y cols. (2007), se puede observar en la Figura 6.17. En esta imagen resulta difícil aislar una partícula debido a que su tamaño es bastante pequeño.

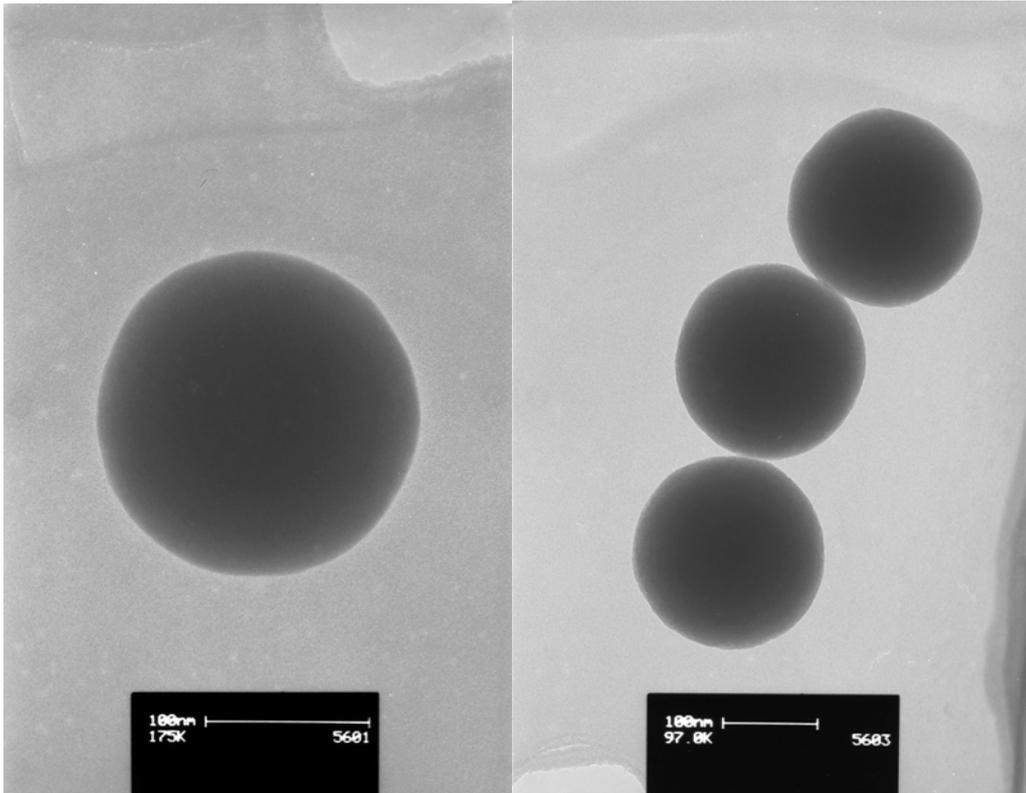


Figura 6.16. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica SEM de las partículas de SiO_2 de 200 nm de tamaño.

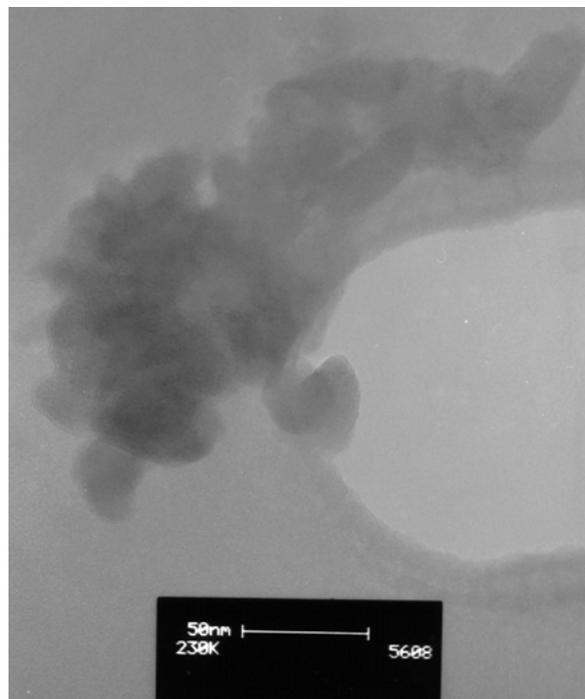


Figura 6.17. Imagen obtenida por microscopía electrónica SEM de las partículas de SiO_2 de 20 nm de tamaño.

Como se ha comentado anteriormente, una vez las membranas fueron conformadas se midió su espesor y se realizaron los ensayos necesarios para medir la capacidad de retención de agua. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.14.

Tabla 6.14. Datos obtenidos en la caracterización de las membranas modificadas.

Membrana polimérica	Retención H₂O % (gr H₂O/gr MS)	IEC (mol H₂O/mol SO₃)	Espesor (μm)
Nafion (N)	5,87	3,66	50,0
Nafion + 5% SiO ₂ 20 nm (NS-20)	28,48	17,78	30,5
Nafion + 5% SiO ₂ 200 nm (NS-200)	16,29	10,17	41,5
Nafion + 5% SiO ₂ tiol 200 nm (NST-200)	4,20	2,62	22,0

Observando los valores de las capacidades de retención de agua obtenidas, se puede ver que al añadir partículas de sílice al Nafion aumenta en gran medida la cantidad de agua que el polímero es capaz de retener, de tal manera que las partículas de óxido de silicio evitan que se produzca la deshidratación de la membrana polimérica. Este hecho se debe a que el óxido de silicio tiene una gran capacidad de absorción de agua a altas temperaturas (Aparicio y cols., 2005; Baglio y cols., 2006).

Respecto al espesor medido de las cuatro membranas modificadas, se observa una gran diferencia entre ellas. Esto puede ser debido a que no se obtiene un espesor homogéneo de los polímeros al ser conformadas en el laboratorio.

Con el fin de caracterizar los MEAs conformados, se realizaron varios ensayos con el fin de determinar la movilidad del protón (curvas de espectroscopía de impedancia), y la permeación de hidrógeno y el área catalíticamente activa (voltamperometrías lineal y cíclica). Otro de los ensayos realizados fueron las curvas de polarización, con las que se observa el comportamiento de los conjuntos membrana-electrodo en la célula de combustible PEM.

6.5.2. EFECTOS OBSERVADOS EN LAS MEMBRANAS DOPADAS CON SÍLICE

6.5.2.1. Mejora de la movilidad del protón

El primer efecto estudiado es la influencia que tiene la presencia de sílice dentro de la membrana polimérica en el funcionamiento del MEA en una célula de combustible PEM. Para observar este efecto, se comparan los resultados obtenidos con los conjuntos membrana-electrodo conformados a partir de Nafion líquido (N) y de Nafion líquido modificándolo con un 5 % de SiO_2 de 200 nm de diámetro (NS-200) como electrolitos.

Con el fin de caracterizar los MEAs, se realizan las curvas de espectroscopía de impedancia a un potencial de 0,75 V a diferentes temperaturas, de 30 °C a 90 °C. A modo de ejemplo, en la Figura 6.18 se muestran las curvas de espectroscopía de impedancia obtenidas para el MEA conformado con NS-200.

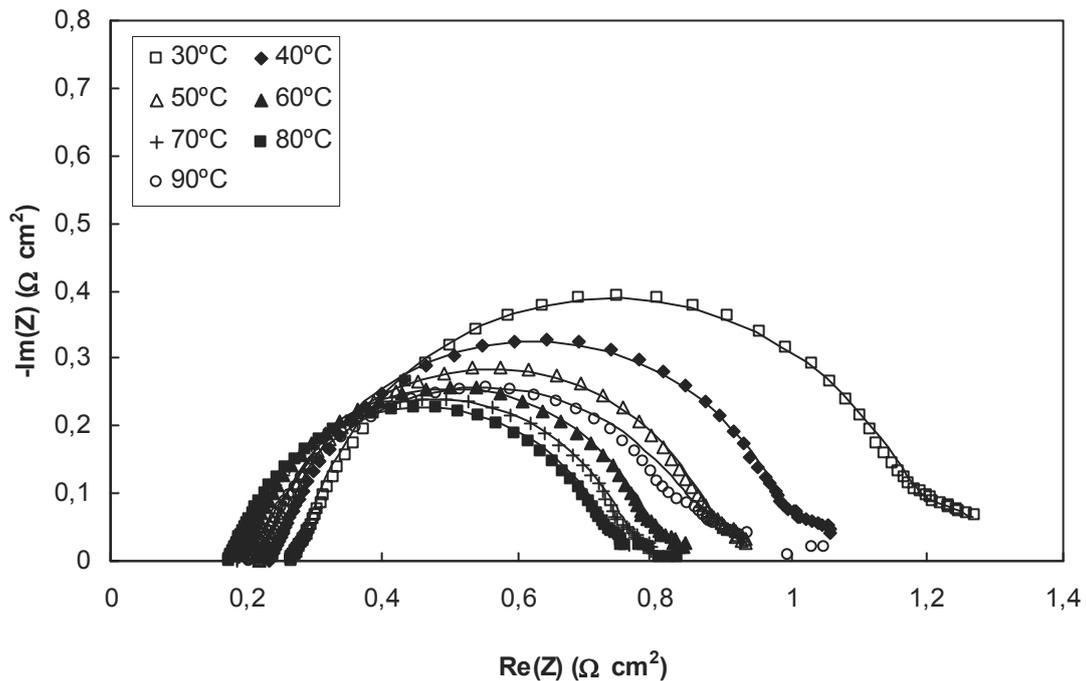


Figura 6.18. Curvas de espectroscopía de impedancia para el MEA conformado con la membrana de Nafion-5 % SiO_2 200nm (NS-200). Condiciones de operación: $T=30-90$ °C, $V=0,75$ V, $Q(\text{O}_2)=25$ cm^3/min , válvula de hidrógeno cerrada, $P=0,95$ atm y $T_{\text{hum}}(\text{O}_2)=T_{\text{hum}}(\text{H}_2)=20$ °C.

A partir de las resistencias óhmicas obtenidas del ajuste de los datos experimentales al circuito de Randles-Ershler, se calcula la conductividad protónica y la movilidad del protón mediante las siguientes expresiones:

$$\sigma = \frac{1}{R_{ohm}} \frac{e}{A} \quad 6.5$$

donde σ es la conductividad protónica de la membrana, R_{ohm} es la resistencia óhmica, e es el espesor de la membrana y A es el área del electrodo,

$$m_{H^+} = \frac{\sigma}{z F C_H} \quad 6.6$$

donde m_{H^+} es la movilidad del protón, z es la carga del ión, F es la constante de Faraday y C_H es la concentración de protones.

Considerando la humedad de la membrana, la Ecuación 6.6 se puede expresar de la siguiente manera:

$$m_{H^+} = \frac{\sigma}{z F m_R Q/V_W} \quad 6.7$$

donde Q es la capacidad de la membrana y V_W es el volumen de agua. Siendo

$$C_H \approx \frac{m_R Q}{V_W} = \frac{Q}{V_W/m_R} = \frac{Q}{x_W} \quad 6.8$$

donde m_R es la masa de la membrana y x_W es la humedad de la membrana ($kg H_2O/kg$ membrana seca). Teniendo en cuenta que:

$$x_W \approx k \frac{P_V}{P_V^0} \quad 6.9$$

donde k es constante, resulta que

$$m_{H^+}^0 = \frac{m_{H^+}}{P_V/P_V^0} \quad 6.10$$

Siendo $m_{H^+}^0$ la movilidad protónica cuando la membrana está totalmente hidratada.

De acuerdo con la ley de Arrhenius, la dependencia entre la temperatura y la movilidad protónica se puede asociar con un proceso de activación de la conducción protónica (Pereira y cols., 2008). La energía de activación se corresponde con la barrera de energía necesaria para transportar los protones de un sitio a otro y puede ser calculada a partir de la pendiente lineal de la gráfica $\ln [m_{H^+}/(P_V/P_V^0)]$ vs T^{-1} .

$$\ln \left(\frac{m_{H^+}}{P_V/P_V^0} \right) = \ln \left(\frac{m_{H^+}^0}{P_V/P_V^0} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad 6.11$$

donde E_a es la energía de activación del proceso, R es la constante de los gases, T es la temperatura y P_V y P_V^0 son las temperaturas de saturación a la temperatura de humidificación y de operación, respectivamente.

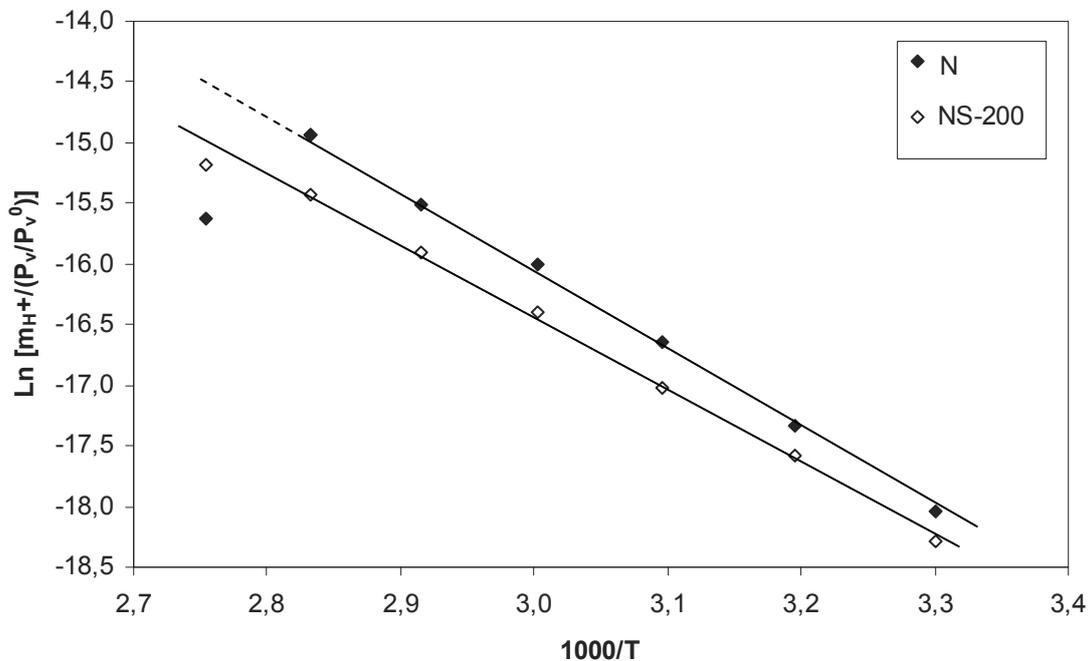


Figura 6.19. Comparativa de las movilidades del protón obtenidas para los MEAs Nafion (N) y Nafion-5 % SiO₂ 200 nm (NS-200). Condiciones operación: $T = 30-90$ °C, $P = 0,95$ atm, $Q(O_2) = 25$ cm³/min, válvula de hidrógeno cerrada, $T_{hum}(O_2) = T_{hum}(H_2) = 20$ °C, potencial 0,75V.

En la Figura 6.19, se muestran las movilidades obtenidas para las diferentes temperaturas ensayadas de los MEAs que tienen como electrolito N y NS-200.

Al comparar ambos MEAs, se puede ver que al introducir sílice en la matriz polimérica la movilidad del protón disminuye a todas las temperaturas. Esto se debe a que el óxido de silicio no es conductor protónico, por lo que, al incorporar al polímero un componente no conductor la resistencia a la difusión de protones aumenta (Bi y cols., 2008).

Cabe destacar, que al aumentar la temperatura de operación por encima de 80 °C, la movilidad protónica del conjunto membrana-electrodo conformado con Nafion como electrolito disminuye. Como se ha indicado anteriormente, la membrana polimérica Nafion a altas temperaturas de operación sufre una rápida deshidratación lo que conlleva a una disminución de la movilidad protónica.

Observando la Figura 6.19, se puede observar cómo esta deshidratación no se produce al introducir sílice en la matriz polimérica. Esto es debido a que los polímeros modificados con este óxido inorgánico tienen una mayor capacidad de retención de agua y, por lo tanto, presentan un mejor funcionamiento en la célula de combustible a altas temperaturas (Wang y cols., 2008). Al añadir óxido de silicio a la membrana se evita o se atenúa el proceso de deshidratación a altas temperaturas de operación o a bajas humedades relativas de los gases.

En la Figura 6.19, se puede ver que las pendientes de las rectas, es decir, las energías de activación características de cada uno de los MEAs son diferentes. En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos.

Tabla 6.15. Valores obtenidos de la energía de activación y de la movilidad protónica inicial del Nafion (N) y del Nafion-5 % SiO₂ 200nm (NS-200).

MEA	Ea (kJ/mol)	$\frac{m_{H^+}^0}{P_V/P_V^0}$ (m ² /Vs)
N	55,16	47,94
NS-200	48,25	2,56

Pereira y cols. (2008) también observaron este cambio en la energía de activación del proceso de transporte del protón. Atribuyeron esta variación a un cambio en el mecanismo predominante en el transporte. El transporte de protones en la membrana se produce mediante dos tipos de mecanismo: la migración de los protones hidratados y el de tipo Grotthuss (Jiang y cols., 2006). En el mecanismo de tipo Grotthuss, los protones se transportan de un grupo sulfónico a otro mediante un “salto” del protón. Al disminuir la humedad relativa de la membrana Nafion se reduce el contenido de agua y, por lo tanto, disminuye el número de protones hidratados que son los responsables del mecanismo de migración. Por esta razón, un bajo contenido de agua hace que el mecanismo de Grotthuss sea preferencial.

Por el contrario, en las membranas híbridas la presencia de sílice hace que la membrana presente mayor tendencia a la retención de agua y por lo tanto, se reduce la dependencia de la movilidad protónica y la hidratación. Debido a esto, la migración protónica en estas membranas modificadas parece tener lugar mediante un mecanismo de migración incluso a elevadas temperaturas.

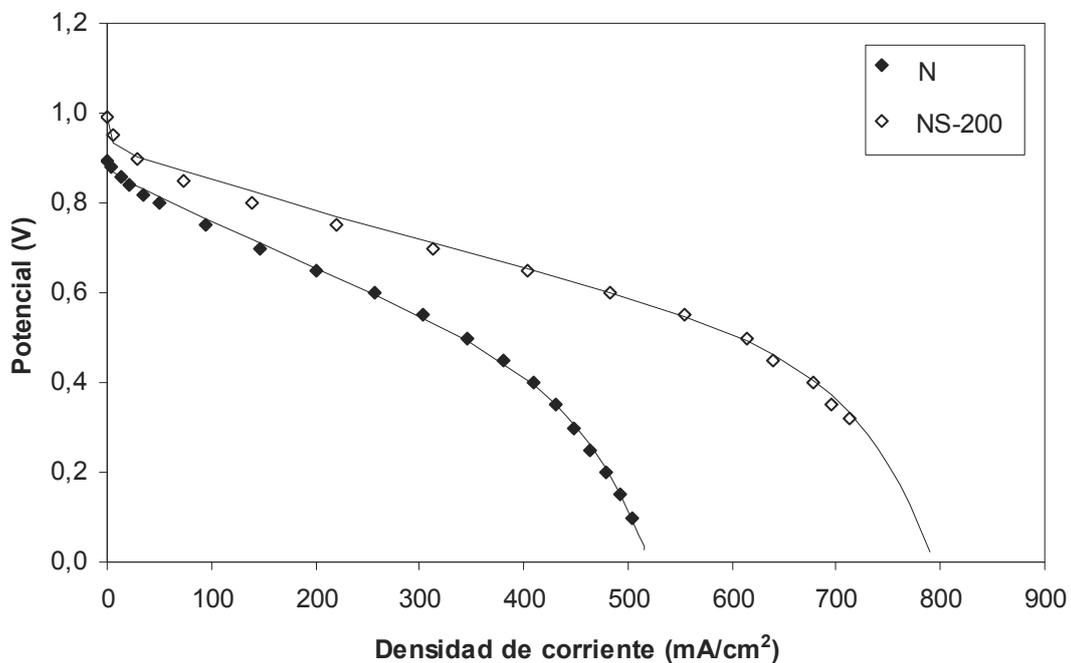


Figura 6.20. Curvas de polarización para los MEAs conformados con las membranas Nafion (N) y Nafion-5 % SiO₂ 200 nm (NS-200). Condiciones de operación: $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q(\text{O}_2) = 25\text{ cm}^3/\text{min}$, $P = 0,95\text{ atm}$, $T_{\text{hum}}(\text{O}_2) = T_{\text{hum}}(\text{H}_2) = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 % humedad relativa), válvula de hidrógeno cerrada.

En la Figura 6.20, se muestran las curvas de polarización obtenidas a 80 °C y a 0,95 atm.

Como se puede observar en la figura, el funcionamiento de la célula de combustible se ve significativamente mejorado al añadir óxido de silicio a la matriz polimérica. Esto era de esperar ya que confirma los resultados encontrados en bibliografía en los que el rendimiento de la célula de combustible con sílice en el MEA es mayor que con Nafion sin modificar (Wang y cols., 2008; Watanabe y cols., 1996; Pereira y cols., 2008).

Las condiciones de humedad a las que se realizaron los experimentos hacen que la gestión del agua sea importante. La presencia del compuesto inorgánico en el polímero confiere a la membrana una mayor capacidad para la retención de agua, mejorando así su nivel de hidratación (Wang y cols., 2002). Como se ha comentado anteriormente, el rendimiento de la célula de combustible está directamente relacionado con el nivel de hidratación de la membrana polimérica, por lo que al mejorar el nivel de hidratación de la membrana con la adición de SiO₂, se aumenta el rendimiento del sistema. Como se puede ver en la Figura 6.20, la densidad de corriente generada por el MEA modificado es un 43 % mayor que la generada por el conjunto membrana-electrodo conformado con una membrana Nafion.

En la siguiente tabla se muestran los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo de polarización planteado.

Tabla 6.16. Resistencias obtenidas en el ajuste al modelo de curvas de polarización.

MEA	$R_{\text{MEA}} (\Omega \text{ cm}^2)$	r^2
N	0,980	0,998
NS-200	0,604	0,995

Tal y como se observa en la Tabla 6.16, la resistencia óhmica del conjunto membrana-electrodo modificado es menor que la obtenida con el MEA conformado con polímero Nafion, concretamente, la resistencia del MEA NS-200 es un 38 % menor. Esto es debido a que la sílice mejora las condiciones de humedad de la membrana polimérica y de los electrodos mejorando el funcionamiento de la célula PEM.

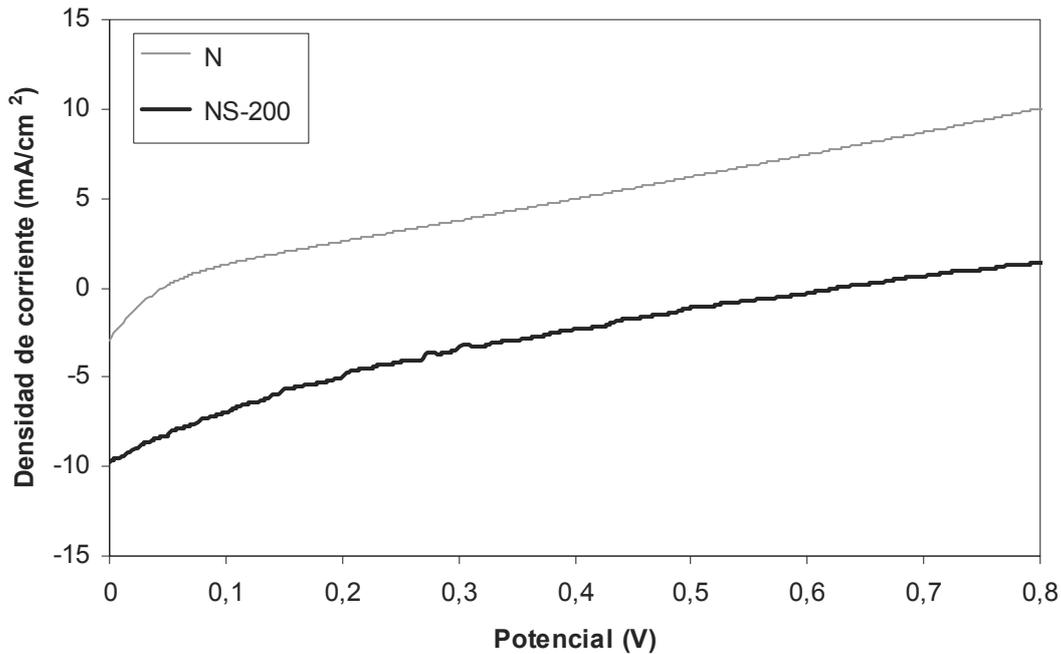


Figura 6.21. Curvas de espectroscopía de impedancia para los MEAs conformados con Nafion (N) y Nafion-5 % SiO₂ 200 nm (NS-200) como polímeros. Condiciones de operación: $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0,95\text{ atm}$, $Q(\text{H}_2) = 100\text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(\text{N}_2) = 2000\text{ cm}^3/\text{min}$, $T_{\text{hum}}(\text{N}_2) = T_{\text{hum}}(\text{O}_2) = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (humedad relativa del 7 %).

Los resultados obtenidos en la medida de la permeación de hidrógeno a través de las membranas, se muestran en la Figura 6.21. Como se puede observar, la cantidad de hidrógeno que permea a través de ambas membranas es elevada. Esta elevada permeación puede ser debida a que las membranas sintetizadas en el laboratorio son muy finas, tienen un espesor de 50 y 30,5 μm .

Comparando ambas curvas de permeación, se observa que al añadir óxido de silicio a la matriz polimérica no se reduce la cantidad de hidrógeno permeada hasta el límite establecido como adecuado, pero sí se ve reducida en un 75 %. Este fenómeno se ha observado en los diferentes estudios que se realizan con el fin de mejorar las células de combustible de metanol. En ellos, se ha establecido que las membranas modificadas con óxidos de metales higroscópicos presentan mayor resistencia a la permeación de metanol (Tang y Pan, 2008).

6.5.2.2. Tamaño de partículas de la sílice

En la modificación del polímero Nafion, el tamaño de las partículas podría afectar a las propiedades de la membrana y al funcionamiento de la célula de combustible PEM (Wang y cols., 2008).

Para determinar el efecto del tamaño de la partícula de sílice en el funcionamiento del conjunto membrana-electrodo en una célula de combustible PEM, se conformaron dos MEAs a partir de Nafion líquido modificándolo con un 5 % de SiO₂ con un diámetro de 200 nm (NS-200) y de 20 nm (NS-20).

Como se ha indicado anteriormente, para caracterizar los MEAs conformados se realizaron las curvas de espectroscopía de impedancia a un potencial de 0,75V a diferentes temperaturas (30-90 °C). A partir de las resistencias óhmicas obtenidas del ajuste de los datos al circuito teórico de Randles-Ershler planteado, se calcula la conductividad protónica y la movilidad del protón mediante las Ecuaciones 6.5 y 6.6. En la Figura 6.22 se muestran los resultados obtenidos, donde se ha representado la movilidad protónica corregida con la humedad relativa de la membrana según se indica en la Ecuación 6.11.

Como se puede observar en la Figura 6.22, el tamaño de partícula tiene una clara influencia sobre la movilidad protónica. Las membranas modificadas con partículas de sílice de 200 nm oponen mayor resistencia al paso de protones debido a la contribución específica de la sílice en la difusión transmembrana del protón. Gnana y cols. (2009) informaron que la movilidad del protón sobre las partículas de sílice es menor que en la membrana de Nafion puro. Este efecto se reduce a medida que disminuye el tamaño de partícula.

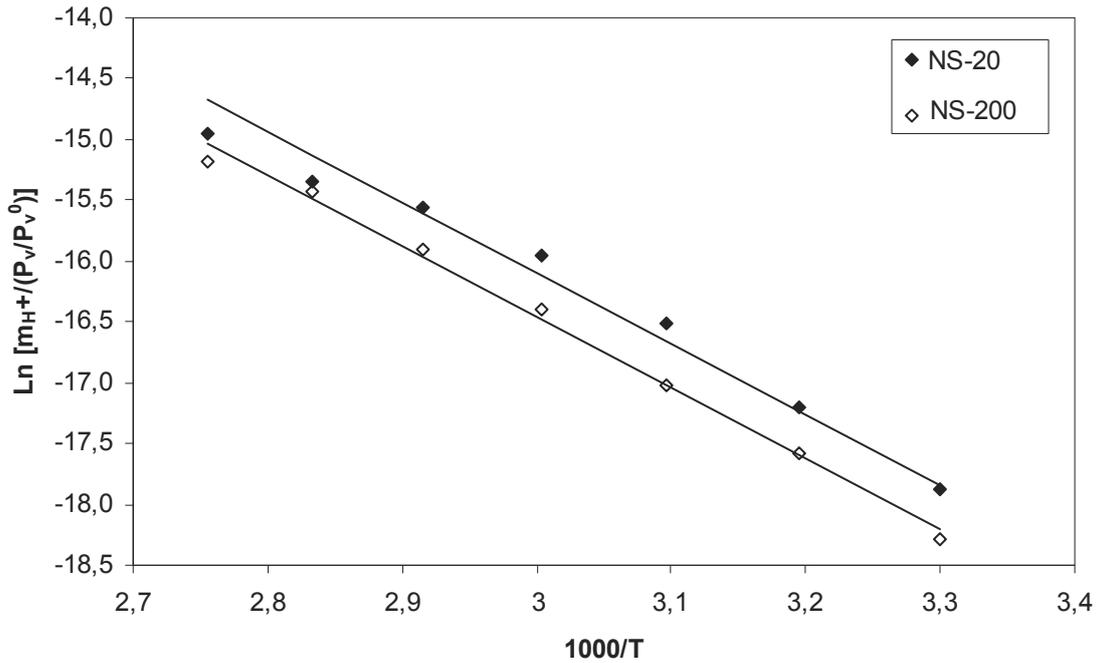


Figura 6.22. Comparativa de las movilidades del protón obtenidas para los MEAs Nafion-5 % SiO₂ 20 nm (NS-20) y Nafion-5 % SiO₂ 200nm (NS-200). Condiciones operación: T= 30-90 °C, P= 0,95 atm, Q(O₂)= 25 cm³/min, válvula de hidrógeno cerrada, T_{hum}(O₂)=T_{hum}(H₂)= 20 °C, potencial 0,75V.

En la Figura 6.22, se puede ver que las pendientes de las rectas obtenidas son iguales, y por lo tanto, también lo son las energías de activación del proceso de transporte. Los valores obtenidos en el ajuste a la ley de Arrhenius se observan en la Tabla 6.17.

Tabla 6.17. Valores obtenidos de la energía de activación y de la movilidad protónica inicial del Nafion-5 % SiO₂ 200 nm (NS-200) y del Nafion-5 % SiO₂ 20 nm (NS-20).

MEA	E _a (kJ/mol)	$\frac{m_{H^+}^0}{P_V/P_V^0}$ (m ² /Vs)
NS-200	48,25	2,56
NS-20	48,25	3,67

Teniendo en cuenta los datos obtenidos a partir de la ley de Arrhenius, es de esperar que no se produzca ningún cambio en el mecanismo de transporte de protones al ser iguales las energías de activación en ambas membranas modificadas. Por lo tanto, el mecanismo de transporte de los protones en las membranas modificadas no se ve afectado por el tamaño de las partículas de sílice presentes en la matriz polimérica.

A continuación, se muestran las curvas de polarización obtenidas a 80 °C y a 0,95 atm.

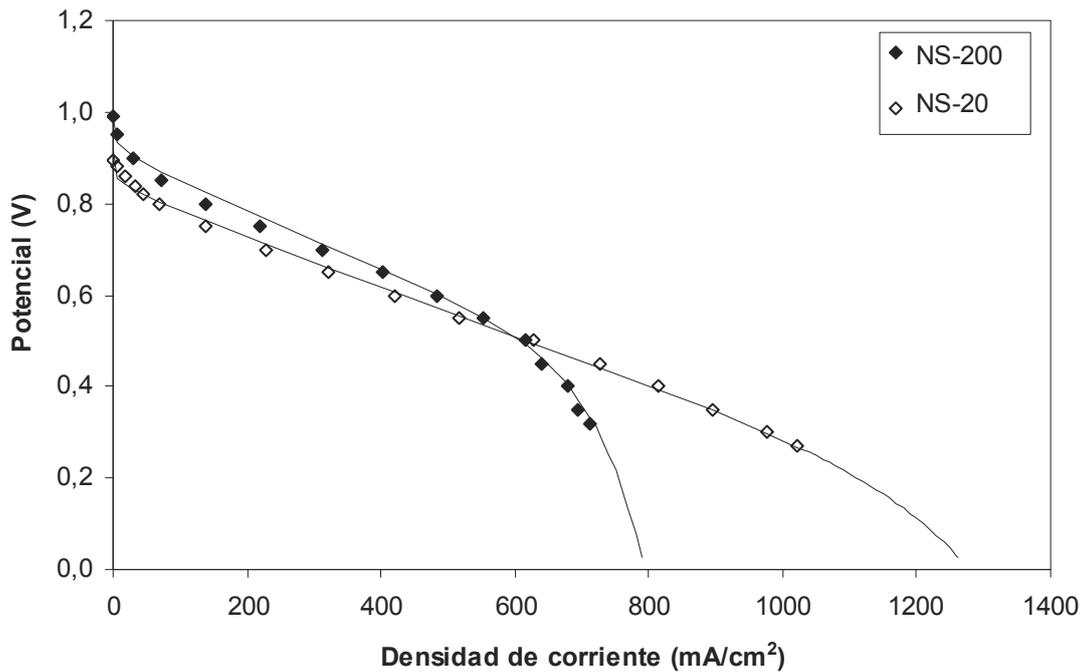


Figura 6.23. Curvas de polarización para los MEAs conformados con las membranas Nafion-5 % SiO₂ 200 nm (NS-200) y Nafion-5 % SiO₂ 20 nm (NS-20). Condiciones de operación: $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q(\text{O}_2) = 25\text{ cm}^3/\text{min}$, $P = 0,95\text{ atm}$, $T_{\text{hum}}(\text{O}_2) = T_{\text{hum}}(\text{H}_2) = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5% humedad relativa), válvula de hidrógeno cerrada.

Como se puede ver en la Figura 6.23, el funcionamiento de la célula de combustible para densidades de corriente bajas, menores $600\text{ mA}/\text{cm}^2$, prácticamente no se ve influenciado por el tamaño de las partículas de sílice. Por el contrario, para densidades de corriente altas, mayores de $600\text{ mA}/\text{cm}^2$, la densidad de corriente generada por la célula de combustible es claramente mayor para la membrana con las partículas de óxido pequeñas. Para un potencial de $0,3\text{ V}$, la célula genera un 26 % más de densidad de corriente al disminuir el tamaño de partícula de 200 a 20 nm. La potencia máxima generada por el sistema es un 6 % mayor al realizar la curva de polarización con el conjunto membrana-electrodo modificado con sílice de 20 nm de diámetro.

Las condiciones de humedad a las que se realizan los experimentos es bastante baja, del 5 %, por lo que la gestión del agua es de vital importancia en el funcionamiento de la célula, tal y como se ha indicado anteriormente. A altas densidades de corriente, se da la máxima producción de agua en la reacción química por lo que es de esperar que, bajo estas condiciones de operación, la membrana modificada aumente su humedad al poder absorber tanto el agua generada como la alimentada a través de los gases. Las partículas

de sílice de menor tamaño tienen una mayor superficie exterior lo cual hace que estas membranas modificadas presenten mayor capacidad de retención de agua tal y como se obtuvo en la caracterización de las membranas (Tabla 6.14).

En la Tabla 6.18 se muestran los parámetros obtenidos en el ajuste de los datos experimentales al modelo de polarización planteado.

Tabla 6.18. Resistencias obtenidas en el ajuste al modelo de polarización.

MEA	R_{MEA} (Ω cm ²)	r^2
NS-200	0,604	0,995
NS-20	0,516	0,996

Tal y como era de esperar, la resistencia óhmica de la membrana modificada Nafion-5 % SiO₂ 20 nm es inferior a la modificada con partículas de 200 nm. Concretamente, al disminuir el tamaño de partícula de 200 a 20 nm, la resistencia óhmica de la membrana modificada es un 15 % más baja. Esta disminución se debe a que la capacidad de retención de agua de la membrana NS-20 es mayor y la humedad de esta membrana en operación es de esperar que sea superior, con lo que se mejora el funcionamiento de la célula de combustible y se disminuye la resistencia de dicha membrana polimérica modificada.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos al realizar el análisis de voltamperometría lineal.

Como se puede ver en la Figura 6.24, la cantidad de hidrógeno permeada a través de ambas membranas es elevada, tal y como sucede con la membrana Nafion. Como se comentó en el apartado anterior, una de las posibles razones para esta elevada permeación puede ser el bajo espesor de la membrana, 30,5 μ m, para la modificada NS-200 y 41,5 μ m para la NS-20.

Con el fin de observar de forma más detallada el efecto de la sílice y del tamaño de la partícula en la membrana, se representa la densidad de corriente generada en el análisis de la permeación de hidrógeno a diferentes potenciales frente al tamaño de partícula, Figura 6.25.

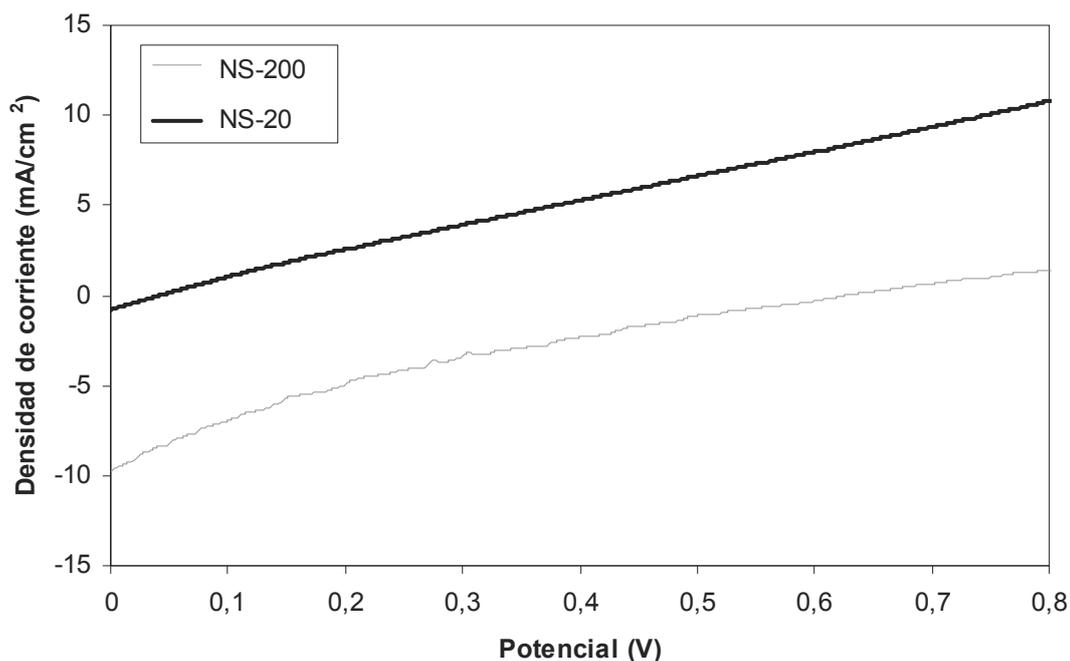


Figura 6.24. Curvas de espectroscopía de impedancia para los MEAs conformados con Nafion-5% SiO₂ 20 nm (NS-20) y Nafion-5% SiO₂ 200 nm (NS-200). Condiciones de operación: $T = 80^{\circ}\text{C}$, $P = 0,95 \text{ atm}$, $Q(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(\text{N}_2) = 2000 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T_{\text{hum}}(\text{N}_2) = T_{\text{hum}}(\text{O}_2) = 25^{\circ}\text{C}$ (humedad relativa del 7%).

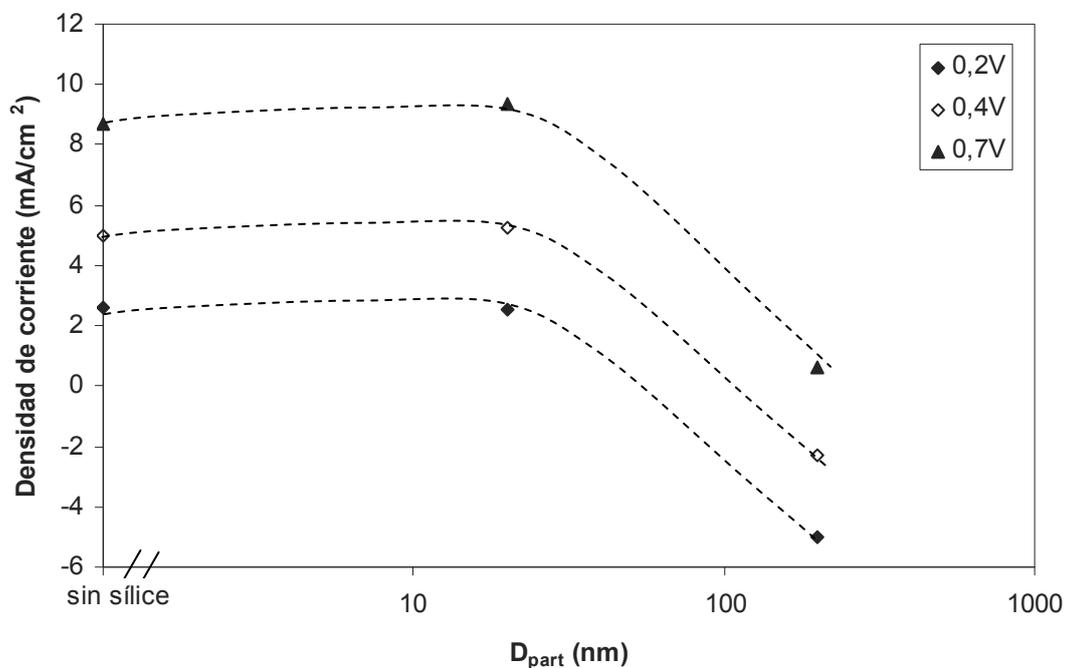


Figura 6.25. Efecto del tamaño de partícula de sílice en la permeación de hidrógeno. Condiciones de operación: $T = 80^{\circ}\text{C}$, $P = 0,95 \text{ atm}$, $Q(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(\text{N}_2) = 2000 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T_{\text{hum}}(\text{N}_2) = T_{\text{hum}}(\text{O}_2) = 25^{\circ}\text{C}$ (humedad relativa del 7%).

Como se puede observar en la Figura 6.25, para diámetros de partícula inferiores a 20 nm se puede estimar que no se produce ninguna variación en el proceso de permeación de hidrógeno. Se podría decir que estas partículas no modifican la cohesión del polímero. Por el contrario, al aumentar el diámetro de las partículas de sílice con las que se modifica la membrana por encima de 20 nm, se puede observar cómo la densidad de corriente generada por el hidrógeno que atraviesa la membrana disminuye para todos los potenciales, por lo que se disminuye la cantidad de hidrógeno que permea a través de la membrana. Debido a esto se podría decir que para tamaños de partícula superiores a 20 nm se produce una modificación en la cohesión del polímero, lo que hace que disminuya la permeación de hidrógeno.

6.5.2.3. Sílice tiolizada

Para determinar el efecto del estado de la sílice sobre el funcionamiento de la célula de combustible, se conformaron dos MEAs a partir de Nafion líquido modificándolo con SiO₂ de 200 nm (NS-200) y con SiO₂ con grupos tiol de 200 nm (NST-200).

Al igual que en los dos casos anteriores, para caracterizar los MEAs conformados se realizan los ensayos de espectroscopía de impedancia a un potencial de 0,75 V para diferentes temperaturas (30-90 °C). A partir de las resistencias óhmicas obtenidas del ajuste de los datos al circuito teórico de Randles-Ershler planteado, se calcula la conductividad protónica y la movilidad del protón (Ecuaciones 6.5 y 6.6). Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Figura 6.26, donde se ha representado la movilidad protónica corregida con la humedad relativa de la membrana según se indica en la Ecuación 6.11.

En la Figura 6.26 se puede observar que la movilidad protónica en ambas membranas tiene un comportamiento de tipo Arrhenius, aunque los valores correspondientes a la sílice tiolizada son superiores. Las movilidades obtenidas añadiendo sílice modificada con grupos tiol al polímero, son un 15-30 % superiores.

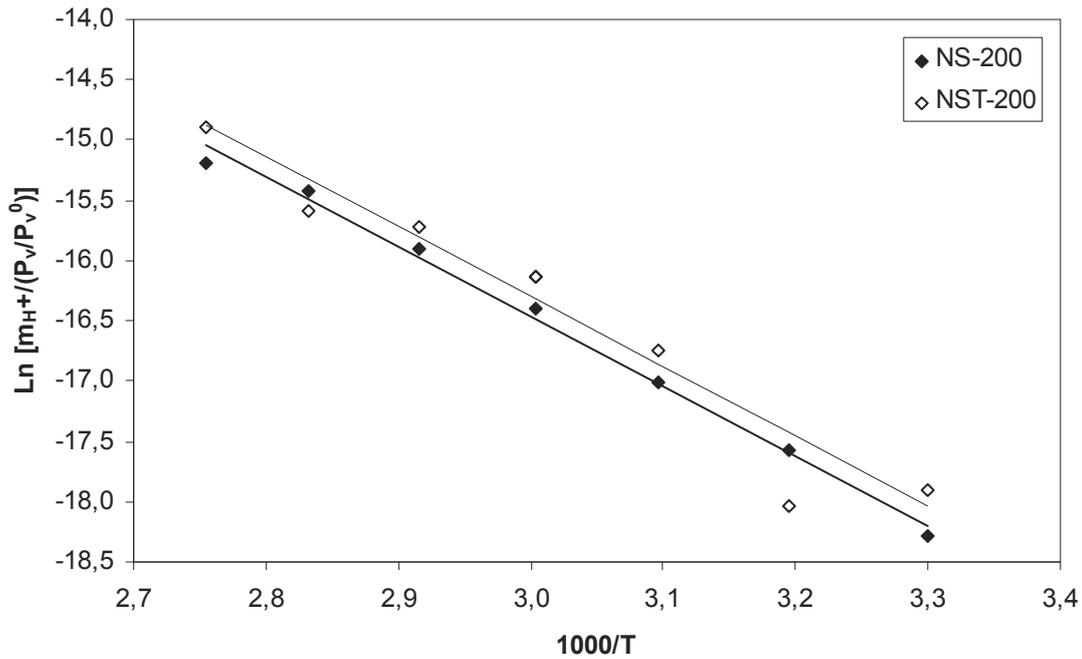


Figura 6.26. Comparativa de las movilidades del protón obtenidas para los MEAs Nafion-5% SiO₂ 200 nm (NS-200) y Nafion-5% SiO₂ con grupo tiol 200 nm (NST-200). Condiciones operación: T= 30-90 °C, P= 0,95 atm, Q(O₂)= 25 cm³/min, válvula de hidrógeno cerrada, T_{hum}(O₂)=T_{hum}(H₂)= 20 °C, potencial 0,75V.

En la misma figura se aprecia que la pendiente de las rectas obtenidas es igual, y por lo tanto, también lo es la energía de activación del proceso de transporte. Los valores obtenidos en el ajuste de los datos a la ecuación de Arrhenius, se muestran en la Tabla 6.19.

Tabla 6.19. Valores obtenidos de la energía de activación y de la movilidad protónica inicial del Nafion-5% SiO₂ 200 nm (NS-200) y del Nafion-5% SiO₂ tiol 200 nm (NST-200).

MEA	Ea (kJ/mol)	$\frac{m_{H^+}^0}{P_v/P_v^0}$ (m ² /V s)
NS-200	48,25	2,56
NST-200	48,25	3,00

Según los datos mostrados en la anterior tabla y que se han obtenido a partir de la ley de Arrhenius, es de esperar que no se produzca ningún cambio en el mecanismo de transporte de protones por introducir grupos tiol al no producirse ningún cambio en el

valor de la energía de activación. Por lo tanto, el estado de la sílice no afecta al modo en el que se produce el transporte de los protones.

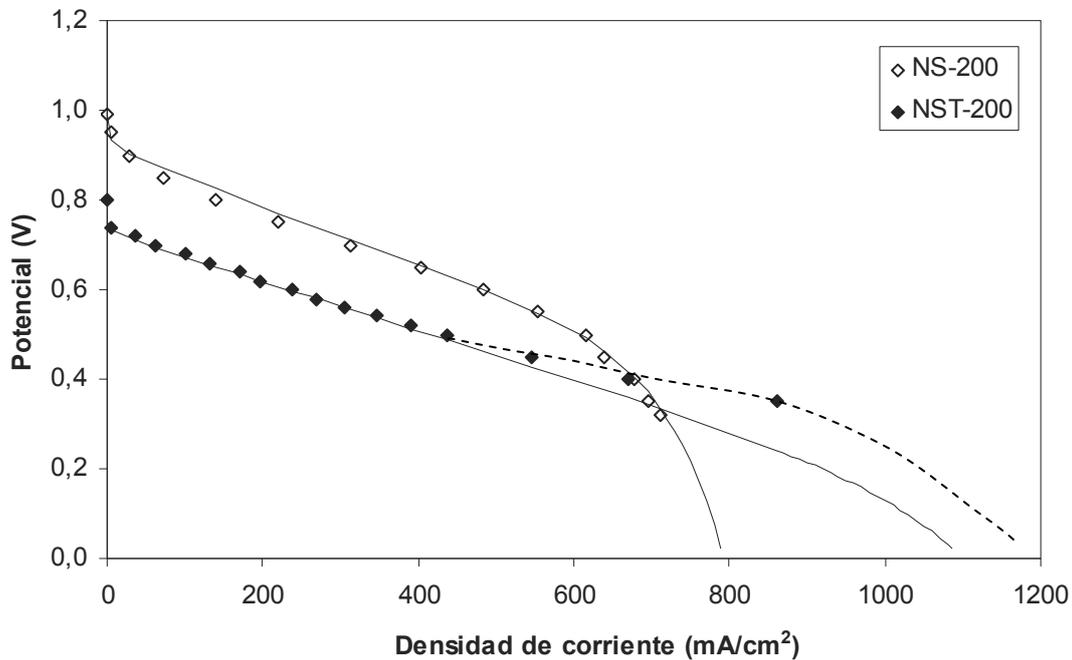


Figura 6.27. Curvas de polarización para los MEAs conformados con las membranas Nafion-5% SiO₂ 200 nm (NS-200) y Nafion-5% SiO₂ con grupos tiol 200 nm (NST-200). Condiciones de operación: $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q(\text{O}_2) = 25\text{ cm}^3/\text{min}$, $P = 0,95\text{ atm}$, $T_{\text{hum}}(\text{O}_2) = T_{\text{hum}}(\text{H}_2) = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 % humedad relativa), válvula de hidrógeno cerrada. En trazo continuo curva ajustada al modelo de curvas de polarización planteado.

En la Figura 6.27 se muestran las curvas de polarización obtenidas a 80 °C y 0,95 atm. Se puede observar cómo el potencial inicial sufre una gran caída al modificarse la sílice con grupos tiol. Este hecho puede ser debido a posibles problemas durante la preparación de los electrodos y del MEA, que hagan que la conectividad disminuya y, por lo tanto, produzcan esta caída de potencial observada.

Teniendo en cuenta la movilidad del protón es de esperar que el funcionamiento de ambos MEAs en la célula de combustible PEM sea similar. Como se puede ver en la Figura 6.27, el rendimiento del conjunto membrana-electrodo conformado con la membrana modificada con sílice con grupos tiol (NST-200) es inferior a la membrana NS-200. Este hecho se podría deber a la menor capacidad de retención de agua que tiene la membrana con sílice con grupos tiol, tal y como se indica en la Tabla 6.14. La

potencia generada por la célula a un potencial de 0,5 V es un 29 % mayor al introducir la sílice sin modificar en el polímero.

Si se observa la curva de polarización del MEA NST-200, a altas densidades de corriente, se puede apreciar una conducta mejorada de la membrana. En esta zona de las curvas de polarización se produce una mayor cantidad de agua. La membrana Nafion modificada con sílice con grupos tiol tiende a mejorar la gestión del agua para $i > 500$ mA/cm², donde disminuye la resistencia óhmica de la membrana y, por lo tanto, aumenta su conductividad.

En la Tabla 6.20 se pueden observar los parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo de polarización planteado (Apartado 2.6.1).

Tabla 6.20. Resistencias obtenidas en el ajuste al modelo de polarización.

MEA	$R_{\text{MEA}} (\Omega \text{ cm}^2)$	r^2
NS-200	0,604	0,995
NST-200	0,543	0,927

Como se puede observar en la Tabla 6.20, la resistencia óhmica obtenida para el conjunto membrana-electrodo configurado con la membrana modificada con sílice-tiol es algo inferior, un 10 % menor.

A pesar de que las pérdidas por activación obtenidas con el conjunto membrana-electrodo NST-200 son elevadas, se observa que una mejora en el conformado del electrodo podría mejorar el rendimiento de la célula de combustible así como la gestión de la humedad.

Por último, se muestran los datos de la permeación obtenida para ambos MEAs.

Tabla 6.21. Medida de la permeación de H₂ por voltamperometría lineal.

MEA	Permeación de H ₂ (mmol H ₂ /s cm ²)
NS-200	1,36E-05
NST-200	6,67E-04

El conjunto membrana-electrodo constituido con la membrana Nafion y la sílice modificada presenta una mayor permeación de hidrógeno debido a que la membrana empleada para la conformación del MEA NST-200 tiene un espesor más bajo, 22 μm .

En la Tabla 6.22 se resumen los datos más importantes de la influencia de la presencia de sílice en la membrana Nafion.

Tabla 6.22. Resumen de los datos más importantes de la influencia de la sílice.

MEA	E_a (kJ/mol)	m ($\text{m}^2/\text{V s}$)	J_H a 0,7 V ($\text{mmol H}_2/\text{s cm}^2$)	k (m^2)
N	55,16	47,94	4,50E-05	2,73E-18
NS-20	48,25	3,67	4,85E-05	2,94E-18
NS-200	48,25	2,56	3,32E-06	2,02E-19
NST-200	48,25	3,00	5,74E-04	3,49E-17

donde E_a es la energía de activación del proceso definida en la Ecuación 6.11, m es la movilidad de la membrana totalmente hidratada definida en las Ecuaciones 6.10 y 6.11, J_H es la permeación de hidrógeno a 0,7 V y k es la permeabilidad calculada según $k = \frac{J_H}{\Delta P} e \mu$ (Ecuación 6.12) donde e es el espesor de la membrana y μ es la viscosidad cinemática del hidrógeno.

6.6. BIBLIOGRAFIA

Adjemian K.T., Srinivasan S., Bezinger J., Bocarsly A.B., *Investigation of PEMFC operation above 100 °C employing perfluorosulfonic acid silicon oxide composite membranes*, J. Power Sources 109 (2) (2002), 356-364.

Aparicio M., Castro Y., Duran A., *Synthesis and characterization of proton conducting styrene-co-methacrylate-silica-sol-gel membranes containing tungstophosphoric acid*, Solid State Ionics 176 (3-4) (2005), 333-340.

Andreozzi P., La Mesa C., Masci G., Suber L., *Formation and physicochemical characterization of silica-based blackberry-like nanoparticles capped by polysaccharides*, J. Phys. Chem. 111 (2007), 18004-18009.

Baglio V., Arico A.S., Antonucci V., Nicotera I., Oliviero C., Coppola L., Antonucci P.L., *An NMR spectroscopic study of water and methanol transport in DMFC composite membranes: influence on the electrochemical behaviour*, J. Power Sources 163 (1) (2006), 52-55.

Barrio A., Parrondo J., Lombrana J.I., Uresandi M., Mijangos F., *Influence of manufacturing parameters on MEA and PEMFC performance*, Int. J. Chem. Reactor Eng. 6 (2008), A26-A36.

Barrio A., Parrondo J., Mijangos F., Lombrana J.I., *Influence of membrane preconditioning methods on proton exchange membrane fuel cell performance*, J. New Mat. Elect. Syst. 12 (2009), 87-91.

Barrio A., Mijangos F., *Efecto del acondicionamiento en el coeficiente de difusión de membranas poliméricas perfluoradas*, Mesa Española de Tratamiento de Aguas, Bilbao, Diciembre (2010), 67.

Barsoukov E., Macdonald J.R., *Impedance spectroscopy. Theory, experiment and applications*, Wiley-Interscience, New York (2005).

Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A., *Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophilic and electrotransport properties*, J. Membr. Sci. 209 (2002), 509-518.

Bi C., Zhang H., Zhang Y., Zhu X., Ma Y., Dai H., Xiao S., *Fabrication and investigation of SiO₂ supported zirconia/Nafion® self-humidifying membrane for proton exchange membrane fuel cell applications*, J. Power Sources 184 (1) (2008), 197-203.

Cooper K., Ramani V., Fenton J., Kunz R., *Experimental methods and data analysed for polymer electrolyte fuel cells*, Southern Pines, NC: Scribner Associates Inc., 2005

Costamagna P., Srinivasan S., *Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects*, J. Power Sources 102 (1-2), 242-252.

Evans C.E., Noble R.D., Nazeri-Thompson S., Nazeri B., Koval C.A., *Role of conditioning on water uptake and hydraulic permeability of Nafion[®] membranes*, J. Membr. Sci. 279 (2006), 521-528.

Gnana G., Kim A.R., Nahm K.S., Elizabeth R., *Nafion membranes modified with silica sulphuric acid for the elevated temperature and lower humidity operation of PEMFC*, Int. J. Hydrogen Energy 34 (24) (2009), 9788-9794.

Helfferich F., *Ion exchange*, McGraw Hill Book Company, New York (1962).

Jiang R., Kunz H.R., Fenton J.M., *Composite silica/Nafion[®] membranes prepared by tetraethylorthosilicate sol-gel reaction and solution casting for direct methanol fuel cells*, J. Membr. Sci. 272 (2006), 116-124.

Nemat-Nasser S., Zamani S., *Experimental study of Nafion and Flemion based ionic polymer metal composites (IPMCs) with ethylene glycol as solvent*, University of California, San Diego (2003).

Paddison S.J., *Proton conduction mechanism at low degrees of hydration in sulfonic acid-based polymer electrolyte membranes*, Annu. Rev. Mater. Research 33 (2003), 289-319.

Parrondo J., Ortueta M., Mijangos F., *Swelling Behaviour of PEMFC during conditioning*, Braz. J. Chem. Eng. 24 (3) (2007), 411-419.

Parrondo J., Barrio A., Mijangos F., Lombraña J.I., *Fuel cell electrode assemblies with preconditioning ion exchange membranes*, IEX Recent Advances in Ion Exchange: Theory & Practice (2008), 141-148.

Pereira F., Vallé K., Belleville P., Morin A., Lambert S., Sanchez C., *Advanced mesostructured irbid silica-Nafion membranes for high- performance PEM fuel cell*, Chem. Mater. 20 (2008), 1710-1718.

Prakash P., Hoskins D., SenGupta A.K., *Application of homogeneous and heterogeneous cation-exchange membranes in coagulant recovery from water treatment plant residuals using Donnan membrane process*, J. Membr. Sci. 237 (2004), 131-144.

Rahman I.A., Vejayakumaran P., Sipaut C.S., Ismail J., Abu Bakar M., Adnan R., Chee C.K., *An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles*, Colloids Surf., A 294 (2007), 102-110.

Sambandam S., Ramani V., *SPEEK/functionalized silica composite membranes for polymer electrolyte fuel cells*, J. Power Sources 170 (2007), 259-267.

Sone Y., Ekdunge P., Simonsson D.J., *Proton conductivity of Nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method*, J. Electrochem. Soc. 143 (4) (1996), 1157-1484.

Tang H.L., Pan M., *Synthesis and characterization of a self-assembled nafion/silica nanocomposite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells*, J. Phys. Chem. 112 (2008), 11556-11568.

Wang H., Holmberg B.A., Huang L., Wang Z., Mitra A., Norbeck J.M., Yan Y., *Nafion-bifunctional silica composite proton conductive membranes*, J. Mater. Chem. 12 (2002), 834-837

Wang K., McDermid S., Li J., Kremliaikova N., Kozak P., Song C., Tang Y., Zhang J. *Preparation and performance of nano silica/Nafion composite membrane for proton exchange membrane fuel cells*, J. Power Sources 184 (2008), 99-103.

Watanabe M., Uchida H., Seki Y., Emori M., Stonehart P., *Self-humidifying polymer electrolyte membranes for fuel cells*, J. Electrochem. Soc. 143 (12) (1996), 3801-4129.

Zawodzinski T.A., Darey J., Valerio J., Gottesfeld S., *The water content dependence of electro-osmotic drag in proton conducting polymer electrolytes*, *Electrochim. Acta* 40 (1995), 297-302.

CAPÍTULO 7
PREPARACIÓN DEL CONJUNTO
MEMBRANA-ELECTRODO.

7.1. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DEL CONJUNTO MEMBRANA-ELECTRODO

La activación de la membrana Nafion® consiste, en primer lugar, en realizar de forma adecuada la dispersión del catalizador y por otro lado, en conseguir el mejor contacto posible entre las cuatro fases de que consta el electrodo: el catalizador dispersado sobre el carbón activo, la membrana, y la fase gas que penetra en el electrodo poroso. En resumen, conseguir unas características físicas y electroquímicas adecuadas para su uso en la célula de combustible.

El conjunto membrana-electrodo es el corazón de la célula de combustible PEM. El catalizador desempeña un papel fundamental, ya que sin él sería imposible conseguir los rendimientos esperados de producción de energía, es decir, las velocidades de reacción necesarias para la producción de energía viable. Para cumplir con este papel tan importante el catalizador debe cumplir varios requisitos:

- Debe proporcionar una alta actividad para la oxidación del gas alimentado en el ánodo (H_2), y para la reducción electroquímica del gas alimentado en el cátodo (O_2).
- Debe tener un elevado tiempo de vida, ya que las células de polímero electrolito están diseñadas para la operación ininterrumpida durante cientos de horas.
- El catalizador también debe tener una elevada conductividad eléctrica para minimizar las pérdidas óhmicas debidas al flujo de los electrones generados en la reacción electroquímica en la capa de catalizador.
- Su fabricación no debe ser demasiado cara.
- Debe ser posible fabricarlo a gran escala con buena reproducibilidad empleando la tecnología industrial actual.

El desarrollo de catalizadores para las células de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) basa gran parte de sus principios en los estudios previos realizados para el resto de células de combustible. Estas investigaciones incluyen: la tolerancia al CO, desarrollado por el programa *General Electric* para células de combustible de polímero electrolito durante la década de 1960; el carbón soportando el catalizador de platino, desarrollado para las células de combustible de

ácido fosfórico en 1970-1980; y la tecnología de oxidación de metanol para el programa de las células de combustible de metanol también en la década de los sesenta (Hoogers, 2003).

Para asegurar que la célula de combustible consigue un rendimiento óptimo, las reacciones que tienen lugar en los electrodos deben estar lo más cercanas posible al potencial termodinámico.

La forma habitual de incluir el catalizador en la estructura del electrodo es mediante la preparación de una tinta que lo contenga, la cual se dispone, bien sobre la membrana o bien sobre el difusor de gas, el papel de carbón. En la fabricación de la tinta de catalizador, se utiliza platino disperso sobre carbón activo (típicamente al 20 % Pt/C) que se dispersa utilizando un disolvente hasta conseguir las características adecuadas para su utilización. Hay que tener en cuenta también que para la conformación del MEA es necesario un componente que actúe como conductor de protones. Para este fin se utiliza Nafion líquido (5 % en alcohol isopropílico). La cantidad óptima en la formulación de la tinta corresponde a una relación en peso de catalizador a Nafion de 3:1, en base seca (Wilson, 1993).

La aplicación de la tinta se puede realizar sobre la membrana o sobre los difusores de gas. Existen tres métodos para la deposición de la tinta de catalizador sobre la membrana:

Aplicación con difusor. Este método requiere una tinta de baja viscosidad y una buena dispersión de las partículas de carbón activo. Las mejores técnicas de dispersión relacionadas con esta metodología son los ultrasonidos, la agitación magnética, y los homogenizadores. Las variables a tener en cuenta son, el tiempo de agitación, la viscosidad de la disolución, la temperatura de dispersión y el disolvente utilizado. La dispersión de la tinta sobre la membrana se realiza empleando nitrógeno como gas portador, que facilita la dispersión en la superficie de la membrana. La presión del nitrógeno debe ser lo suficientemente baja para evitar la formación de zonas de baja concentración. La difusión de la tinta se realiza con la membrana expuesta a una fuente de calor, que hace que el disolvente se vaya evaporando durante la difusión.

Aplicación en película. La tinta que se utiliza en este método debe tener alta viscosidad y una buena dispersión de las partículas. Las técnicas utilizadas para conseguir esa dispersión son las citadas en el método anterior. La viscosidad se puede ajustar con agentes externos como el etilenglicol. El grosor de la película en este caso es conocido y se establece con un molde del tamaño deseado de área de exposición. Dentro del molde se vierte la tinta y se iguala el grosor con un nivel.

Aplicación sobre un blanco. La tinta se prepara de forma similar a los otros métodos, pero éste requiere una mayor viscosidad. En este método la cantidad de tinta deseada se pinta por alguno de los dos métodos anteriores sobre un blanco de teflón. Esta pieza se prensa con calor sobre la membrana, de modo que al separarse, la película de tinta se queda adherida sobre la membrana.

Si la aplicación del catalizador se realiza sobre el papel de carbón, se utilizan también los métodos de aplicación con difusor y de aplicación en película. En la deposición de la capa de catalizador también se puede emplear una técnica de pintado manual, la aplicación multicapa.

Aplicación multicapa. Esta técnica consiste en aplicar la tinta con pincel sobre el difusor del gas evaporando el disolvente en sucesivas capas. Los papeles de carbón pintados se prensan posteriormente en caliente a ambos lados de la membrana para conseguir formar el MEA.

La deposición del catalizador sobre la membrana tiene la ventaja de que la utilización del catalizador es mucho mayor que con las otras técnicas. Sin embargo, presenta ciertas desventajas ya que su metodología es más complicada debido a las pérdidas que se producen, especialmente en la técnica de spray.

De la misma manera, la deposición de la tinta en el difusor de gas, tiene sus ventajas e inconvenientes. Por un lado, cabe destacar la sencillez del procedimiento y las mínimas pérdidas de catalizador que se producen. Por otro lado, el catalizador puede penetrar en los poros del papel de carbón y no resultar finalmente efectivo. Además, en este caso, el contacto interfacial es peor y hay mayor riesgo de corto circuito, sobretodo en

membranas finas, ya que la unión de la membrana y los electrodos requiere del prensado a alta temperatura.

En el caso de que la aplicación se realice sobre el difusor de gases, en la elección de los disolventes hay que tener en cuenta que el papel de carbón empleado es hidrófobo. Esto hace que por un lado la dispersión con alcohol sea adecuada para que la tinta penetre en el papel de carbón. Sin embargo, para conseguir que se forme una capa fina sobre el papel y que la dispersión de carbón activo y platino no permee por todo el difusor, es necesario añadir agua en la preparación de la tinta (Lobato y cols., 2006). Además, el agua hace que la dispersión del carbón activo mejore.

7.2. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DEL PRENSADO DE LOS ELECTRODOS EN EL FUNCIONAMIENTO DE UNA CÉLULA PEM

Dentro de los esfuerzos que se están llevando a cabo en la mejora de células de combustible se encuentra el desarrollo de células que generen mayor potencia. Para ello se están realizando investigaciones con el fin de encontrar electrodos más activos electrocatalíticamente y con mayor dispersión de los electrocatalizadores.

Uno de los aspectos que afecta al funcionamiento de los conjuntos membrana-electrodo en las células de combustible es la estructura del electrodo (Chen y Tsao, 2006). Un aumento en la potencia generada se alcanza controlando las variables del prensado en caliente (temperatura, presión y tiempo) en el proceso de conformación del MEA. Las claves para obtener un conjunto membrana-electrodo idóneo son: crear una unión ideal de las tres fases, obtener una buena conductividad iónica y eléctrica, y que la porosidad sea adecuada para permitir el transporte de gases, protones y electrones a través del MEA (Towne y cols., 2007; Barrio y cols., 2008).

El proceso de prensado del MEA no es uno de los aspectos más estudiados en el campo de las células de combustible PEM. Dentro de este proceso, el parámetro más analizado es la presión. Este parámetro presenta una fácil manipulación y hace que se consiga una notable mejora en el rendimiento de la célula de combustible. Chen y Tsao (2006), y

Liu y cols. (2003), estudiaron el efecto de la presión del prensado en el funcionamiento de la célula de combustible. Para ello conformaron MEAs prensados con calor a diferentes valores de presión y emplearon las técnicas de microscopía de barrido electrónico (SEM), rayos X o espectroscopía de impedancia para su análisis. Bayrakçeken y cols. (2008) y Towne y cols. (2007) realizaron un estudio similar con el fin de observar los efectos de la variación de este parámetro.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de las condiciones de prensado en el funcionamiento de la célula de combustible PEM. Zhang y cols. realizaron en 2007 un estudio bastante similar para células de combustible de metanol.

Las variables del proceso se estudiaron por separado: temperatura, presión y tiempo. Con este fin, se conformaron once MEAs cuyos electrodos fueron fabricados mediante la técnica de lámina fina aplicando la tinta sobre los difusores de gas (GDL). La carga de catalizador de cada uno de estos electrodos es de $0,4 \text{ mg Pt/cm}^2$ determinado por pesada. Para cada una de las variables de prensado se determinó un intervalo de operación. Los valores de referencia de dichos intervalos se fijaron a partir de los conocimientos adquiridos en la investigación previa y en la bibliografía: $130 \text{ }^\circ\text{C}$, 70 kg/cm^2 y 2 min . A modo de resumen, en la Tabla 7.1 se muestran las condiciones de prensado de cada uno de los 11 conjuntos membrana-electrodo conformados.

Tabla 7.1. Condiciones de prensado de los MEAs conformados.

MEA	TEMPERATURA ($^\circ\text{C}$)	PRESIÓN (kg/cm^2)	TIEMPO (min)
P1	120	70	2
P2	140	70	2
P3	150	70	2
P4	100	70	2
P5	130	70	2
P6	140	70	1
P7	140	70	3
P8	140	70	5
P9	140	25	2
P10	140	50	2
P11	140	90	2

Las condiciones de operación a las que se realizaron las diferentes medidas experimentales (curva de polarización, espectroscopía de impedancia y voltamperometría lineal y cíclica) son $4,3 \text{ atmósferas}$ de presión y $30 \text{ o } 80 \text{ }^\circ\text{C}$ de

temperatura. Cabe destacar, la diferente disposición del circuito de los gases para ambas temperaturas por lo que los resultados no son del todo comparables. El gas oxidante utilizado en todos los casos es oxígeno y el combustible hidrógeno, ambos alimentados sin humidificación previa (0 % humedad relativa). Tanto para la voltamperometría lineal como para la cíclica, el gas inerte alimentado es nitrógeno.

7.2.1. TEMPERATURA

Para realizar el estudio de la temperatura de prensado en caliente se conformaron cinco conjuntos membrana-electrodo prensados a 70 kg/cm^2 durante 2 minutos en los que se fue variando, como se ha indicado, la temperatura. El intervalo de temperatura al que se fabricaron los MEAs es de 100 a 150 °C. El valor mínimo de este intervalo fue establecido a partir de la temperatura de transición vítrea del Nafion que, para la estructura protonada que le confiere el acondicionamiento, es de 100 °C (Yeo y Eisenberg, 1977). A continuación se muestran los diferentes resultados obtenidos.

Las curvas de polarización obtenidas para estos 5 conjuntos membrana-electrodo a 30 y 80 °C de operación se muestran en las Figuras 7.1 y 7.2.

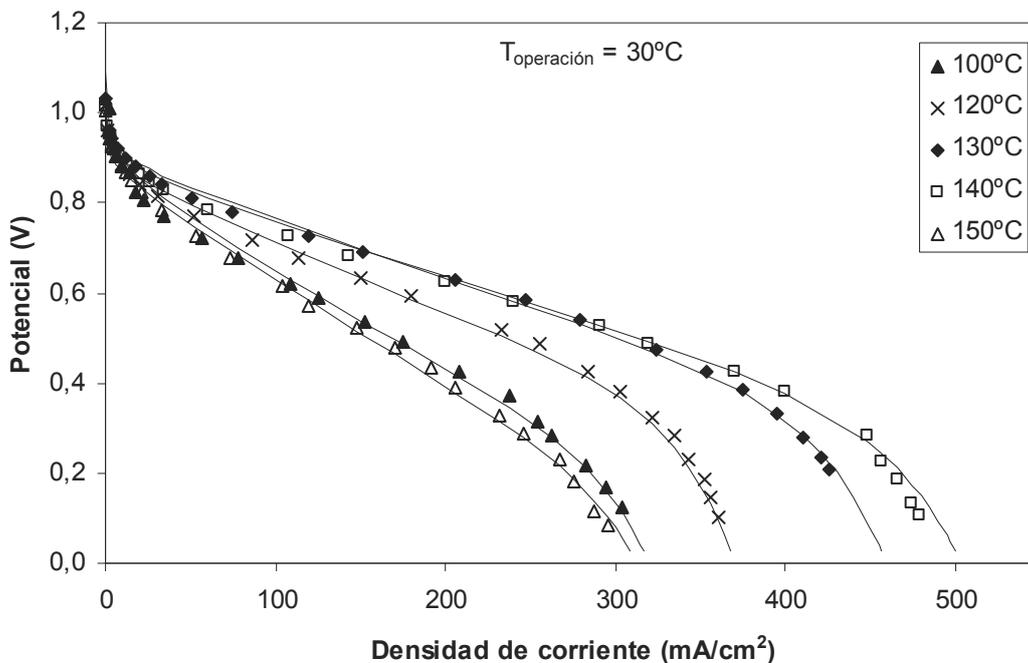


Figura 7.1. Curvas de polarización obtenidas para los MEAs conformados a diferentes temperaturas de prensado. Condiciones de operación: 30 °C, 4,3 atm, $Q(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(\text{O}_2) = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$, gases secos.

Se observa que para una temperatura de operación de 30 °C y para un caudal de combustible de 100 cm³/min, a medida que la temperatura de prensado aumenta de 100 a 140 °C también aumenta la densidad de corriente generada por la célula de combustible. El aumento en la temperatura de prensado mejora la unión de las láminas de catalizador, así como el rendimiento del electrodo debido al mayor contacto que se produce entre el catalizador y la membrana, y entre las múltiples capas de catalizador, de forma que se crea una unión continua de carbón.

Por el contrario, si aumentamos la temperatura a 150 °C se produce una brusca caída en la densidad de corriente generada. Esto es debido a que al aumentar excesivamente la temperatura se pueden causar daños permanentes en la membrana de intercambio iónico lo que provoca una disminución del rendimiento, de la durabilidad y del tiempo de vida del MEA.

En la Figura 7.2, se muestran las curvas de polarización para una temperatura de operación de 80 °C y para el circuito de hidrógeno cerrado. Al alimentar los gases secos a la célula, la gestión del agua a esta temperatura de operación cobra gran importancia y este hecho, junto con la diferente disposición del circuito de los gases, hace que los resultados difieran en gran medida de los obtenidos a una temperatura inferior, 30 °C.

Como se puede observar, al aumentar la temperatura de prensado de 100 a 120 °C la densidad de corriente generada se ve considerablemente mejorada al conseguir un mejor contacto entre el catalizador y la membrana. Al prensar el conjunto membrana-electrodo a 130 °C y 140 °C, el funcionamiento de la célula cualitativamente no mejora, pero si aumentamos la temperatura a 150 °C la densidad de corriente cae drásticamente ya que, al igual que para una temperatura de operación de 30 °C, a esta temperatura de prensado se pueden causar serios daños a la membrana y perjudicar así el transporte de materia a través del conjunto membrana-electrodo.

Con el fin de observar con mayor claridad la tendencia que se produce para cada una de las condiciones de operación ensayadas, en la Figura 7.3 se muestra la potencia máxima generada en función de la temperatura empleada en el proceso de prensado. La potencia de la célula ha sido calculada de la manera indicada en el Apartado 5.2.1 del capítulo de la puesta a punto del equipo y los experimentos previos.

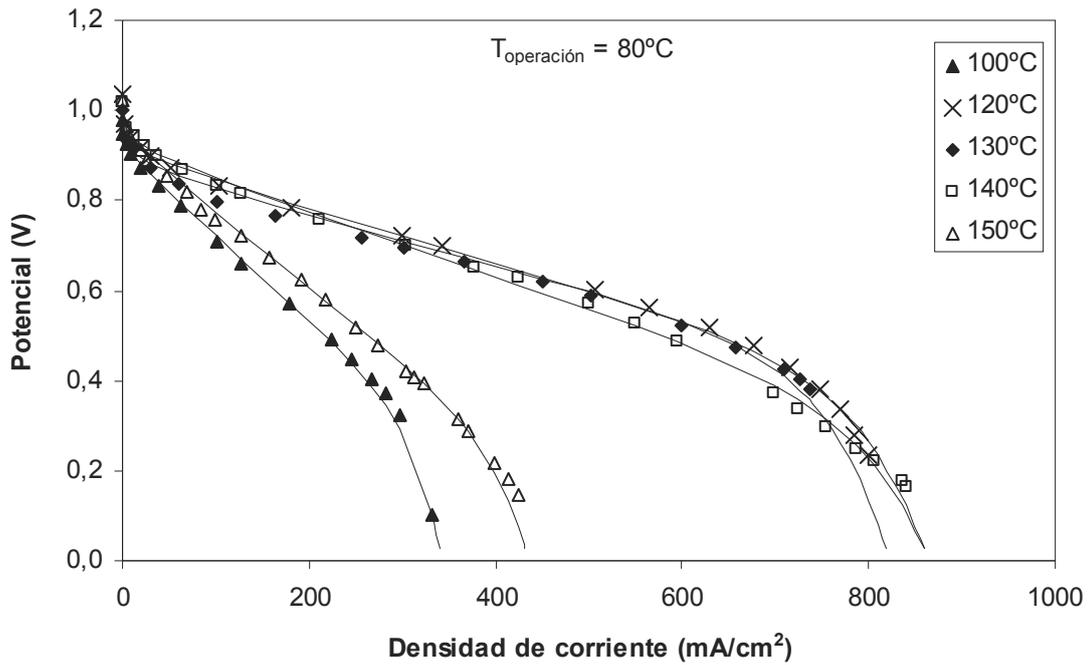


Figura 7.2. Curvas de polarización obtenidas para los MEAs conformados a diferentes temperaturas de prensado. Condiciones de operación: 80 °C, 4,3 atm, $Q(O_2)= 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, válvula de hidrógeno cerrada y gases secos.

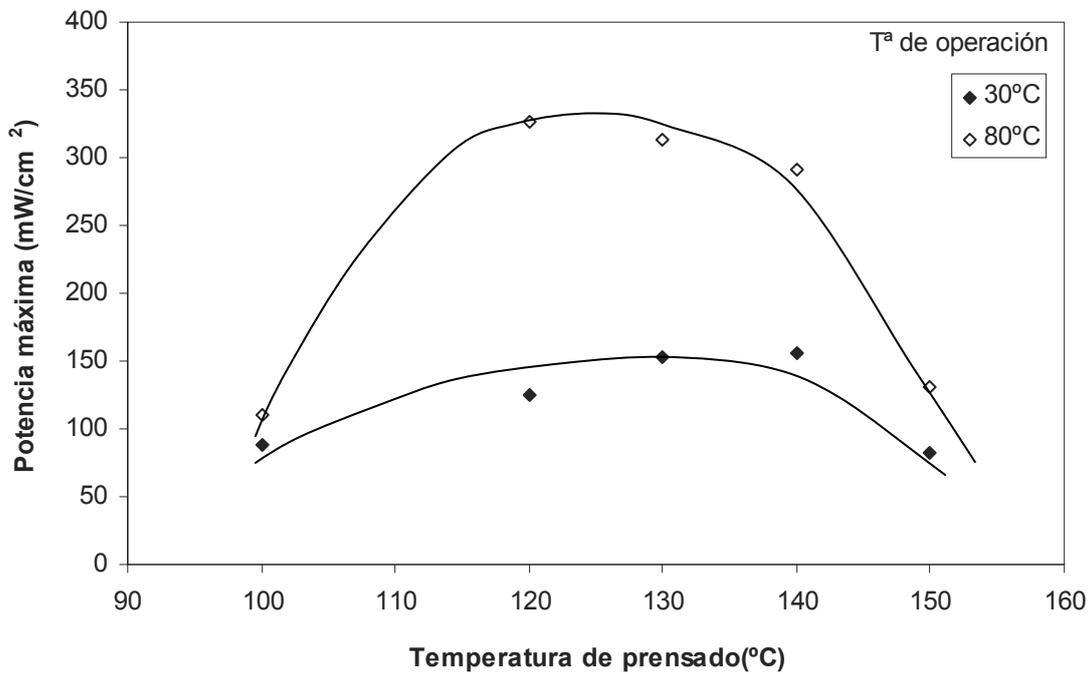


Figura 7.3. Potencia máxima generada por los MEAs prensados a diferentes temperaturas. Condiciones de operación: 4,3 atm, $Q(O_2)= 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(H_2)=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ o válvula de hidrógeno cerrada y gases secos.

La gestión del agua producida en el funcionamiento de la célula de combustible tiene una gran influencia en el rendimiento del sistema y depende de la temperatura de operación. Aparentemente para una temperatura de operación de 30 °C, la potencia máxima generada por el MEA prensado a 120 °C es algo inferior a la esperada teniendo en cuenta la tendencia seguida. Esto podría ser debido a que la estructura del conjunto membrana-electrodo prensado a esta temperatura podría favorecer los procesos de condensación del agua producida en la reacción electroquímica y provocar la inundación de los electrodos. Al condensar el agua en el electrodo se vería dificultado el transporte de los gases hacia las zonas activas del catalizador, disminuyendo así la potencia generada.

En la Figura 7.4 se muestran las potencias generadas y las resistencias obtenidas a partir de las curvas de polarización de los conjuntos membrana-electrodo estudiados. Como se puede observar, para ambas temperaturas de operación las mayores potencias generadas se corresponden a unas temperaturas de prensado de 120 a 140 °C. A estas temperaturas de prensado se obtienen unas mejoras del 47 % (30 °C) y del 66 % (80 °C) respecto a la menor potencia obtenida, 100 o 150 °C. En esta misma figura, se puede ver que las potencias generadas cuando la temperatura de operación de la célula es de 80 °C son bastante superiores a las liberadas a 30 °C, llegan a ser el doble.

En la Figura 7.4 también se presentan las resistencias del conjunto membrana-electrodo obtenidas a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo teórico planteado para las curvas de polarización. Para las dos temperaturas de operación ensayadas, las resistencias óhmicas obtenidas presentan una tendencia similar. Al aumentar la temperatura a la que se prensa el MEA de 100 °C a 140 °C su resistencia va disminuyendo. Esto es debido a que, como se ha mencionado anteriormente, al aumentar la temperatura de prensado se mejora el contacto entre el catalizador y la membrana (Towne y cols., 2007) de forma que disminuye su resistencia.

También se ha mencionado, que al aumentar en gran medida esta variable, se pueden causar daños permanentes a la membrana de intercambio iónico lo que provoca que la resistencia óhmica aumente, tal y como se puede observar en la figura al pasar de 140 °C a 150 °C.

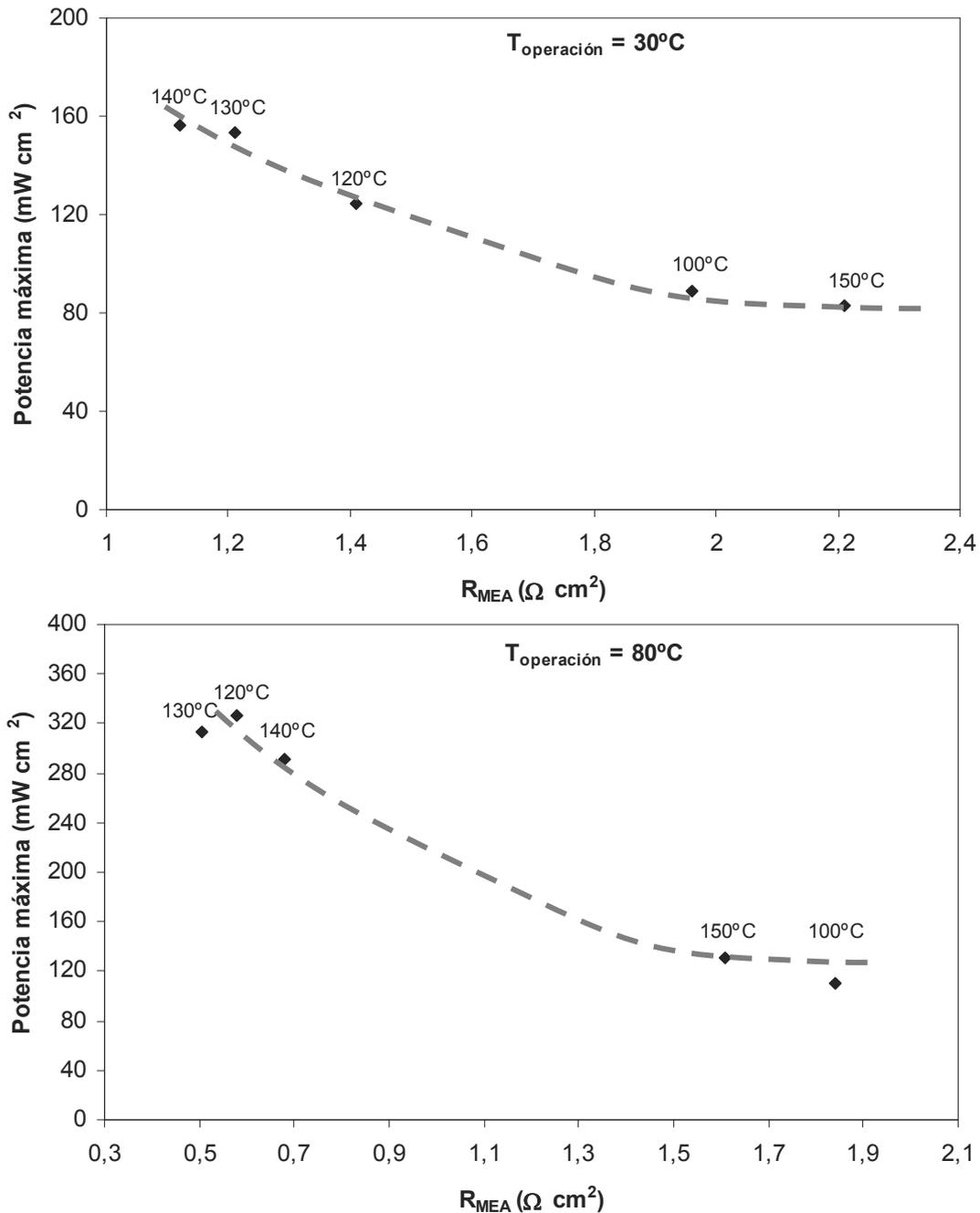


Figura 7.4. Potencia máxima generada por la célula de combustible y resistencia óhmica de los conjuntos membrana-electrodo prensados a diferentes temperaturas, a 30 °C y 80 °C. Condiciones de operación: 4,3 atm, $Q(\text{O}_2) = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ o válvula de hidrógeno cerrada y gases secos.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos del análisis de la espectroscopía de impedancia realizadas a una temperatura de operación de 80 °C.

La metodología que se sigue para realizar los ensayos de espectroscopía de impedancia es la que se muestra en el Apartado 4.5.2. En este análisis, para cada MEA se realizan

cuatro ensayos de impedancia a cuatro densidades de corriente diferentes (100, 300, 500 y 750 mA/cm²), por lo tanto, para cada conjunto membrana-electrodo se tendrán cuatro curvas de impedancia.

En la Figura 7.5, a modo de ejemplo, se pueden observar las curvas de espectroscopía de impedancia para diferentes densidades de corriente con el fin de observar el efecto de los procesos implicados en el funcionamiento de la célula a diferentes intensidades.

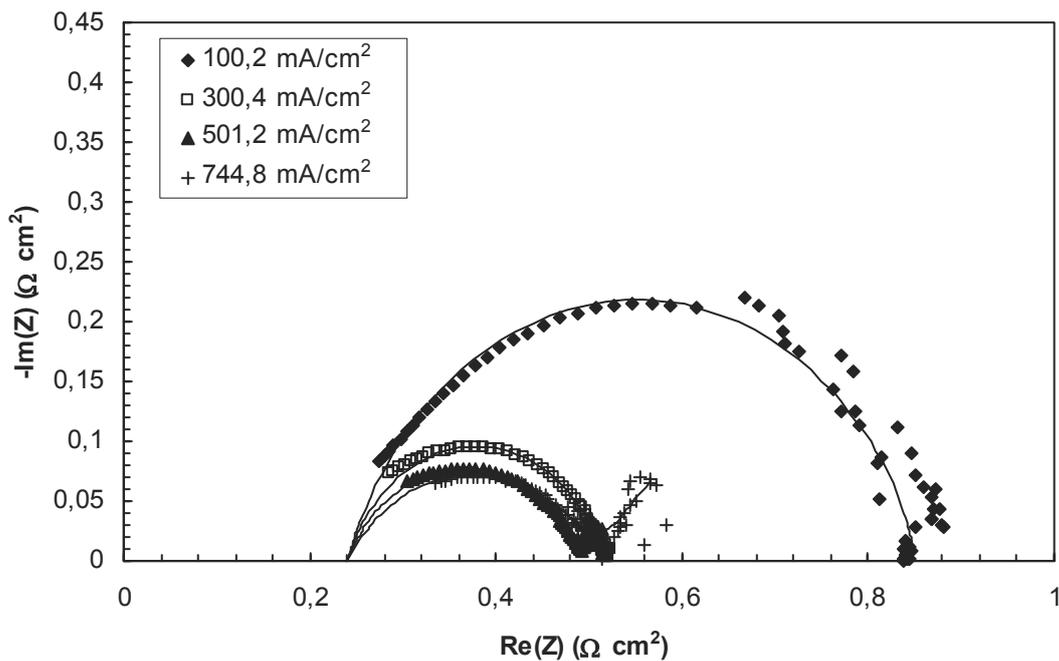


Figura 7.5. Curvas de espectroscopía de impedancia a diferentes densidades de corriente realizadas al conjunto membrana electrodo P10 (140 °C, 50 kg/cm² y 2 minutos). Condiciones de operación: 80 °C, 3,4 atm, $Q(O_2)=25\text{ cm}^3/\text{min}$, válvula de hidrógeno cerrada.

En la Figura 7.5, se puede observar cómo a medida que la célula genera más densidad de corriente disminuye la resistencia a la transferencia de carga, R_{ct} (Barsoukov y Macdonald, 2005). Este fenómeno ocurre debido a la dependencia que presenta la cinética de la reacción con el sobrepotencial aplicado, o lo que es lo mismo, con la densidad de corriente generada, representada por la ley de Taffel. Esta tendencia está más marcada a bajas densidades de corriente, es decir, en la zona de polarización por activación.

Al realizar las curvas de espectroscopía de impedancia a diferentes densidades de corriente para un mismo MEA, lo lógico es suponer que se obtenga una sola resistencia

óhmica, es decir, que el punto de corte de todas las curvas obtenidas con el eje real a altas frecuencias sea el mismo. Como se puede observar en la Figura 7.5, las cuatro curvas obtenidas proporcionan la misma resistencia óhmica de la membrana. Pero en alguno de los conjuntos membrana-electrodo este efecto podría no producirse. Puede ocurrir que a densidades de corriente altas, la resistencia óhmica de la membrana aumente como consecuencia de la combinación de dos efectos: el empleo de gases secos y el arrastre electro-osmótico.

En varias ocasiones se ha comentado la influencia que tiene el contenido de agua de la membrana en el buen funcionamiento de la célula. Al aumentar la humedad en el polímero, el transporte de protones es más fácil, de tal manera que a medida que la membrana va perdiendo agua, pierde efectividad. El arrastre electro-osmótico está relacionado con el movimiento de protones a través de la membrana. Este transporte de H^+ es indicativo de la densidad de corriente generada, es decir, cuanto mayor es la densidad de corriente, mayor es también la cantidad de protones transportados. Estos protones se transportan en su estado hidratado lo que provoca que al abandonar los protones la zona del ánodo, se lleven consigo moléculas de agua. Esto provoca, que al aumentar la densidad de corriente, aumenta el transporte de protones, y la cantidad de agua en la zona del ánodo es menor. De esta manera, se produce el secado de la membrana y aumenta su resistencia óhmica. Este efecto se acentúa al alimentar los gases secos a la célula.

En la curva de espectroscopía de impedancia a altas densidades de corriente se observa el comportamiento típico de los procesos que tienen lugar en la zona de polarización por concentración. Este tipo de polarización es debida a la lenta difusión de la fase gas en los poros de la membrana (Barsoukov y Macdonald, 2005). Normalmente, los procesos difusionales son representados por medio del elemento Warburg. La impedancia de este elemento se caracteriza por presentar una rama a 45° a bajas frecuencias y un semicírculo o arco en la zona de altas frecuencias. Esta línea de pendiente 1 a bajas frecuencias es indicativa de la existencia de procesos de difusión. En la Figura 7.5 se observa ya un indicio de este efecto a densidades de corriente suficientemente elevadas (750 mA/cm^2).

Cuando la densidad de corriente es elevada, también lo es la producción de agua. El agua comienza a inundar el cátodo y ocupa los centros activos del catalizador dificultando de esta manera la difusión del oxígeno hacia el catalizador. Este fenómeno también puede presentarse a menores densidades de corriente debido a que la difusión de oxígeno es más lenta que los procesos de transferencia de electrones siendo un proceso controlante (Barbir, 2005).

En la Figura 7.6 se muestran las curvas de impedancia de los MEAs prensados a diferentes temperaturas realizadas a diferentes densidad de corriente (100, 300, 500 y 750 mA/cm²).

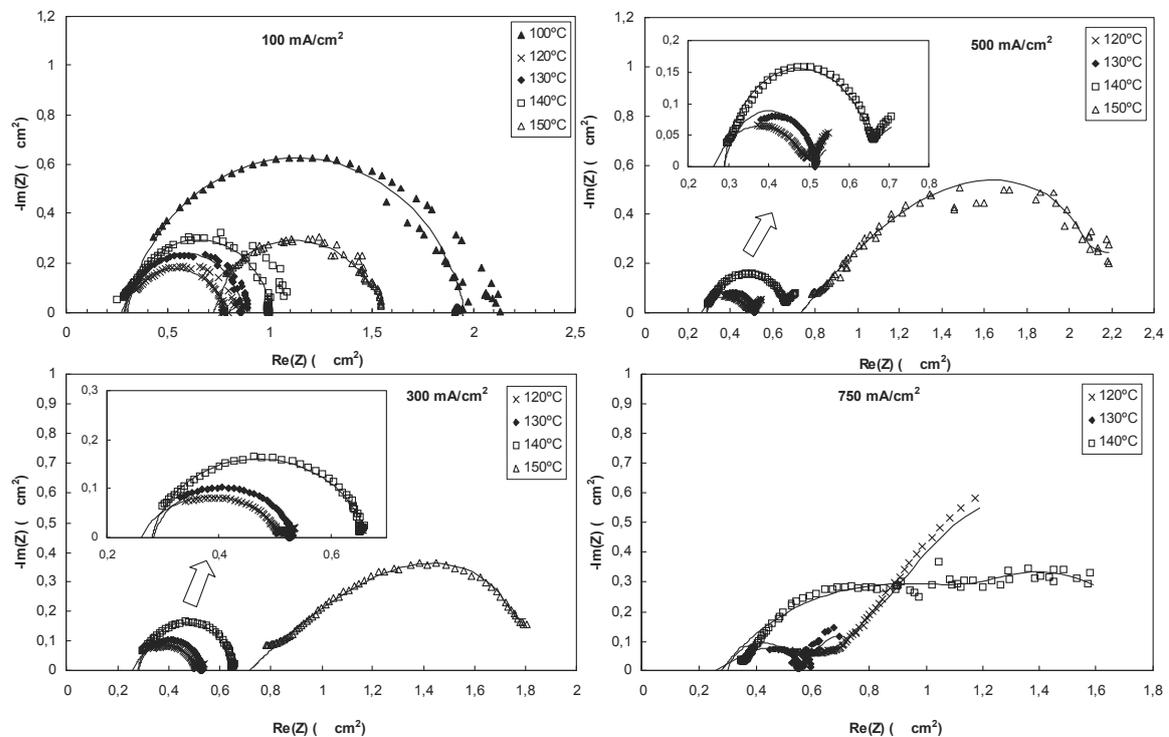


Figura 7.6. Curvas de impedancia para los MEAs prensados a diferentes temperaturas (70 kg/cm² y 2 minutos) realizadas a 100, 300, 500 y 750 mA/cm². Condiciones de operación: 80 °C, 3,4 atm, $Q(O_2)=25$ cm³/min, válvula de hidrógeno cerrada.

De forma cualitativa se puede observar que para todas las densidades de corriente ensayadas, el conjunto membrana-electrodo prensado a 150 °C presenta las peores características. Este MEA proporciona, en todos los casos, la mayor resistencia óhmica. En la Figura 7.6 (100 mA/cm²) se presenta la curva obtenida en el ensayo del MEA prensado a 100 °C (P4). Esto se debe a que, como se puede observar en la Figura 7.2, este conjunto membrana-electrodo no es capaz de suministrar una densidad de corriente

de 300 mA/cm^2 , por lo que es imposible realizar las curvas de impedancia a mayores densidades de corriente. La resistencia óhmica del MEA prensado a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ es similar al del resto, salvo el MEA prensado a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, no obstante su resistencia a la transferencia de carga es notablemente superior al resto.

Observando los resultados obtenidos para el resto de las temperaturas de prensado ensayadas, se puede observar que las resistencias óhmicas que proporcionan son similares, pero difieren en la resistencia que presentan a la transferencia de carga. Para todas las densidades de corriente ensayadas, el MEA prensado a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ es el que menores valores de esta resistencia proporciona.

Con el fin de realizar un examen cuantitativo, en la Figura 7.7 se representan los valores de la resistencia óhmica y a la transferencia de carga obtenidas a partir del ajuste de los datos experimentales al circuito de Randles-Ershler.

Como se puede observar en la Figura 7.7, el MEA prensado a una temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ presenta la mayor resistencia óhmica y la mayor resistencia a la transferencia de carga. En ambos casos, las resistencias proporcionadas por este conjunto membrana-electrodo son muy superiores a las proporcionadas por el resto de los MEAs conformados. Esto es debido a que la temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ es muy superior a la temperatura de transición vítrea del Nafion[®] ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) y al prensar la membrana y los GDL a esta temperatura, el MEA puede sufrir alguna variación importante en su estructura. Este cambio puede provocar una elevada penetración de los electrodos en la membrana, lo cual causaría este aumento de las resistencias (R_{ohm} y R_{ct}).

Observando las resistencias óhmicas obtenidas (Figura 7.7.A), no se establece una diferencia entre los MEAs prensados en el intervalo de temperaturas de 120 a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ya que los valores son bastante similares. Las mayores diferencias entre estos conjuntos membrana-electrodo se producen a densidades de corriente bajas donde es controlante la cinética de la reacción y la R_{ct} es el parámetro característico de este fenómeno. En la Figura 7.7.B se pueden observar los valores de este parámetro para los MEAs prensados a diferentes temperaturas, para diferentes densidades de corriente. Se puede ver que el conjunto membrana-electrodo P1 ($120 \text{ }^\circ\text{C}$) presenta las menores resistencias al transporte de carga.

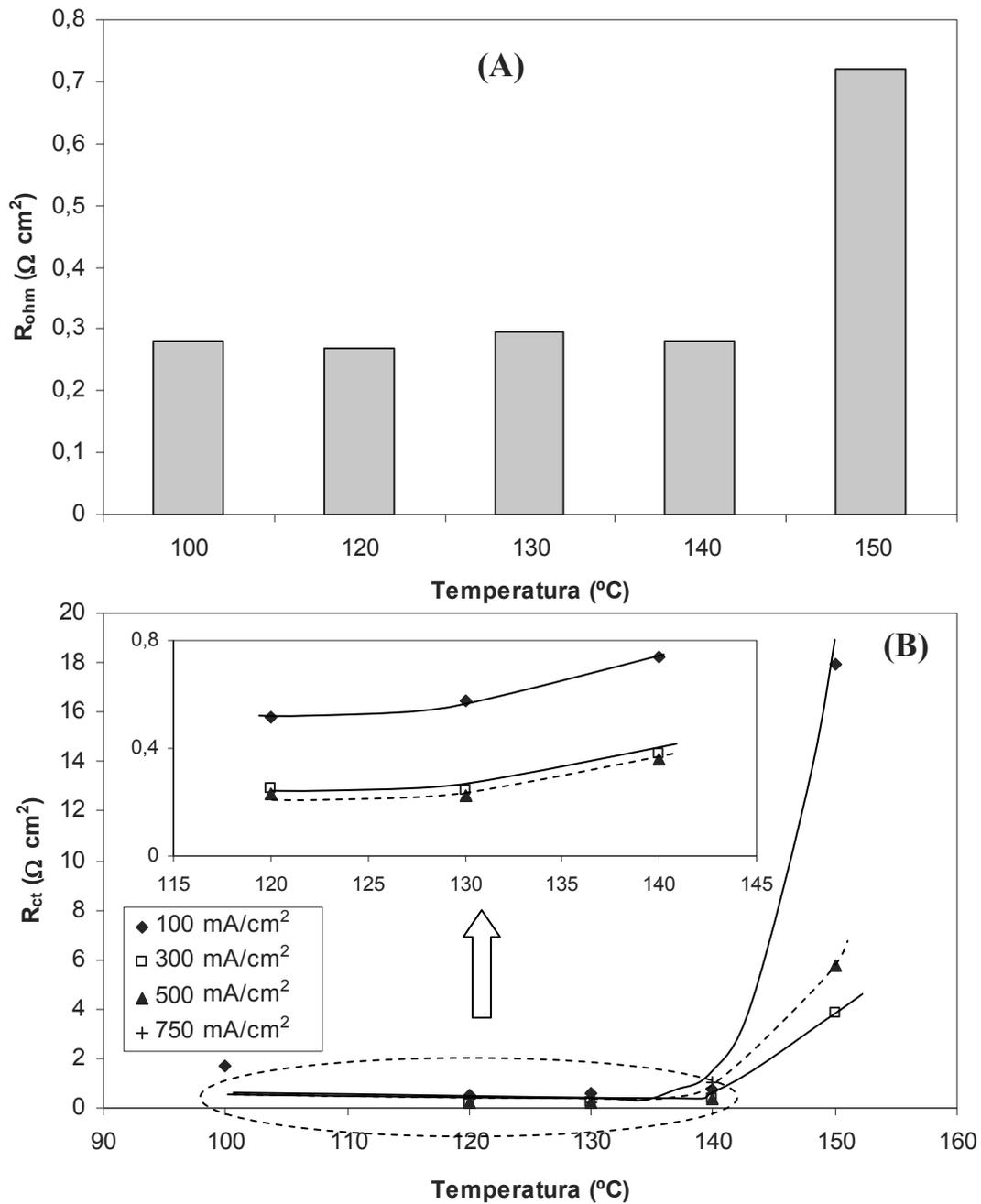


Figura 7.7. Valores de la resistencia óhmica (A) y de la resistencia a la transferencia de carga (B) obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo del circuito de Randles-Ershler para los MEAs prensados a diferentes temperaturas. Condiciones de operación: 80 °C, 3,4 atm, $Q(O_2)=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ y válvula de hidrógeno cerrada.

A modo de resumen, en la Tabla 7.2, se muestran los valores de los parámetros de ajuste a ambos circuitos teóricos obtenidos para el estudio de la temperatura de prensado para una densidad de corriente de 300 mA/cm².

Tabla 7.2. Parámetros de ajuste a los dos circuitos planteados en el estudio de la temperatura de prensado a 300 mA/cm^2 .

MEA	TEMPERATURA (°C)	CIRCUITO HOMÓGENEO			CIRCUITO DISTRIBUIDO			
		R_{ohm} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	r^2	R_{ohm} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$R_{\text{ohm,e}}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	r^2
P1	120	0,260	0,249	0,994	0,278	0,024	0,230	0,849
P5	130	0,283	0,247	0,984	0,284	0,003	0,248	0,985
P2	140	0,280	0,379	0,988	0,288	0,002	0,366	0,987
P3	150	0,719	3,824	0,990	0,722	0,004	2,751	0,974

Como se puede observar en la tabla, los valores de los parámetros obtenidos con ambos modelos son muy similares. La ventaja que presenta el modelo de circuito distribuido es la diferenciación entre la resistencia óhmica de la membrana y la resistencia óhmica de los electrodos debida a la presencia de polímero en los mismos. Teniendo en cuenta dichos valores, se puede apreciar que la resistencia de los electrodos es prácticamente despreciable en comparación con la resistencia de la membrana ya que representa entre un 0,5-8 % de la resistencia total.

Comparando la suma de las resistencias óhmicas y de transferencia de carga del ajuste de las curvas de impedancia con la resistencia obtenida del ajuste de las curvas de polarización, Tabla 7.3, se observa que son bastante similares. Como se ha indicado anteriormente, una de las ventajas de la espectroscopía de impedancia es la diferenciación entre las resistencias que presentan la membrana y los electrodos.

Tabla 7.3. Comparación de los parámetros de ajuste de la curva de polarización y de las curvas de espectroscopía de impedancia.

MEA	TEMPERATURA (°C)	$R_{\text{ohm}}+R_{\text{ct}}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{MEA} ($\Omega \text{ cm}^2$)
P1	120	0,509	0,577
P5	130	0,530	0,506
P2	140	0,659	0,679
P3	150	4,543	1,61

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la voltamperometría lineal y de la voltamperometría cíclica. Estas técnicas de análisis se realizaron a una temperatura de operación de 30 °C y una presión de $4,4 \text{ atm}$ a ambos lados de la célula con el fin de no causar daños a la membrana. Para llevar a cabo estas técnicas, se alimentaron a la célula $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ del gas combustible (H_2) y un caudal de gas inerte ($Q(\text{N}_2) \approx 2000 \text{ cm}^3/\text{min}$) lo suficientemente alto para que pueda realizar una purga tanto del hidrógeno que pueda

permear como del agua o trazas de oxígeno que puedan permanecer en la célula (ver Apartado 4.5.3. y 4.5.4. de la metodología experimental).

En la Tabla 7.4, se pueden observar los valores de permeación de hidrógeno obtenidos mediante esta técnica de análisis (Ecuación 4.9) para los diferentes conjuntos membrana-electrodo prensados a diferentes temperaturas.

Tabla 7.4. Permeación de hidrógeno para las diferentes temperaturas de prensado.

TEMPERATURA (°C)	DENSIDAD DE CORRIENTE LÍMITE (mA/cm ²)	PERMEACIÓN H ₂ 10 ⁶ (mmol H ₂ /cm ²)
100	0,086	0,446
120	0,274	1,420
130	0,082	0,424
140	0,120	0,622
150	0,122	0,636

El valor que se ha tomado como límite de permeación aceptable es el correspondiente a una respuesta del sistema de 1 mA de intensidad. Este valor, en un sistema que trabaje alrededor de 400 mA/cm², correspondería a unas pérdidas de eficiencia en torno al 0,25 % (Cooper y cols., 2005; Parrondo y cols. 2008; Barrio y cols., 2009). En los ensayos realizados los valores de permeación oscilan entre 0,08 y 0,27 mA. Estos valores suponen flujos de permeación del orden de 10⁻⁶-10⁻⁷ mmoles de H₂/cm², por lo que se puede deducir que los MEAs no han sufrido daños en su estructura que aumenten la permeación de hidrógeno al aumentar la temperatura de prensado.

La última propiedad estudiada para estos conjuntos membrana-electrodo es el área superficial electroquímicamente activa que se calcula mediante la Ecuación 4.8 del capítulo de la metodología experimental. Las áreas obtenidas se indican en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Área superficial electroquímicamente activa para las diferentes temperaturas de prensado.

TEMPERATURA (°C)	ÁREA ELECTROQUÍMICAMENTE ACTIVA (%)
100	7,11
120	6,40
130	5,99
140	8,89
150	11,27

Los valores obtenidos representan una baja utilización del platino depositado en los electrodos. Esto puede ser debido al hecho de que los experimentos se realizaron con gases secos que hacen que el MEA pierda hidratación y el platino sea menos accesible. Por lo tanto, la medida resultante de la voltamperometría cíclica es una estimación del grado de accesibilidad del combustible hacia el platino.

Teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización, se puede concluir que las mejores propiedades y el mejor rendimiento de la célula de combustible PEM se dan para una temperatura de prensado de 120 °C.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Zhang y cols. (2007) en su estudio de la influencia de la temperatura de prensado en el rendimiento de una célula de combustible de metanol donde encontraron temperaturas de ese orden.

7.2.2. TIEMPO

El tiempo de prensado en caliente se estudia conformando cuatro conjuntos membrana-electrodo prensados a 140 °C y a 70 kg/cm². Varios autores (Bayrakçeken y cols., 2008; Chen y Tsao, 2006; y Liu y cols., 2003) estudiaron este efecto prensando los MEAs durante 2-3 minutos. A partir de estos valores y con el fin de observar la influencia del tiempo de prensado en el funcionamiento de la célula de combustible se ha tomado el intervalo de 1 a 5 minutos para realizar el estudio. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Las curvas de polarización obtenidas para una temperatura de operación de 30 °C y 80 °C se muestran en las Figuras 7.8 y 7.9, respectivamente.

Según las curvas de polarización obtenidas para una temperatura de operación de 30 °C y para un caudal de combustible de 100 cm³/min, se observa que al aumentar el tiempo de prensado de 1 a 2 minutos aumenta la densidad de corriente generada por la célula. Pero si se aumenta el tiempo de prensado por encima de 2 minutos se produce un empeoramiento en el funcionamiento de la célula.

En cambio, para una temperatura de operación de 80 °C y el circuito de hidrógeno cerrado, se puede observar como dentro del intervalo de tiempo ensayado no se observa la presencia de un óptimo. Al aumentar el tiempo de prensado de 1 a 5 minutos mejora el funcionamiento de la célula de combustible. Concretamente, para un potencial de 0,6 V se produce un 37 % más de densidad de corriente.

Esto puede ser debido a que un tiempo de prensado de 1 minuto no es suficiente para crear una adecuada unión entre los diferentes elementos con el fin de que se produzcan los diferentes fenómenos de transporte. A medida que aumenta el tiempo de prensado el electrodo se hace más compacto mejorando las uniones existentes en el electrodo, así como los diferentes fenómenos de transporte.

Con el fin de observar ambas tendencias, en la Figura 7.10 se representa la potencia máxima generada a ambas temperaturas de operación frente al tiempo de prensado.

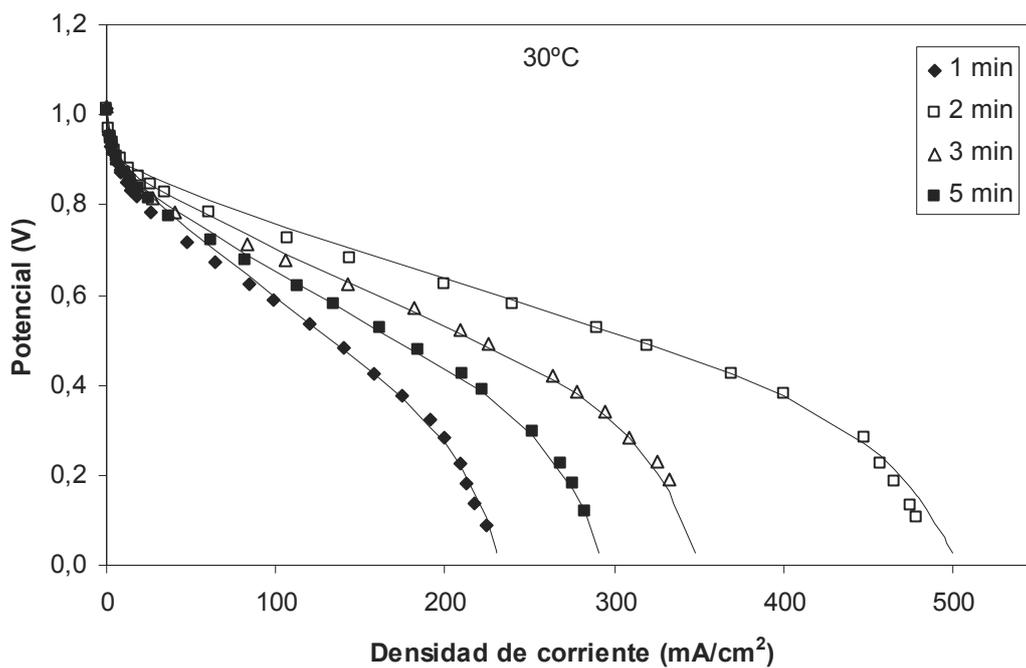


Figura 7.8. Curvas de polarización obtenidas para los MEAs conformados a diferentes tiempos de prensado. Condiciones de operación: 30 °C, 4,3 atm, $Q(H_2)=100\text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(O_2)=50\text{ cm}^3/\text{min}$, gases secos.

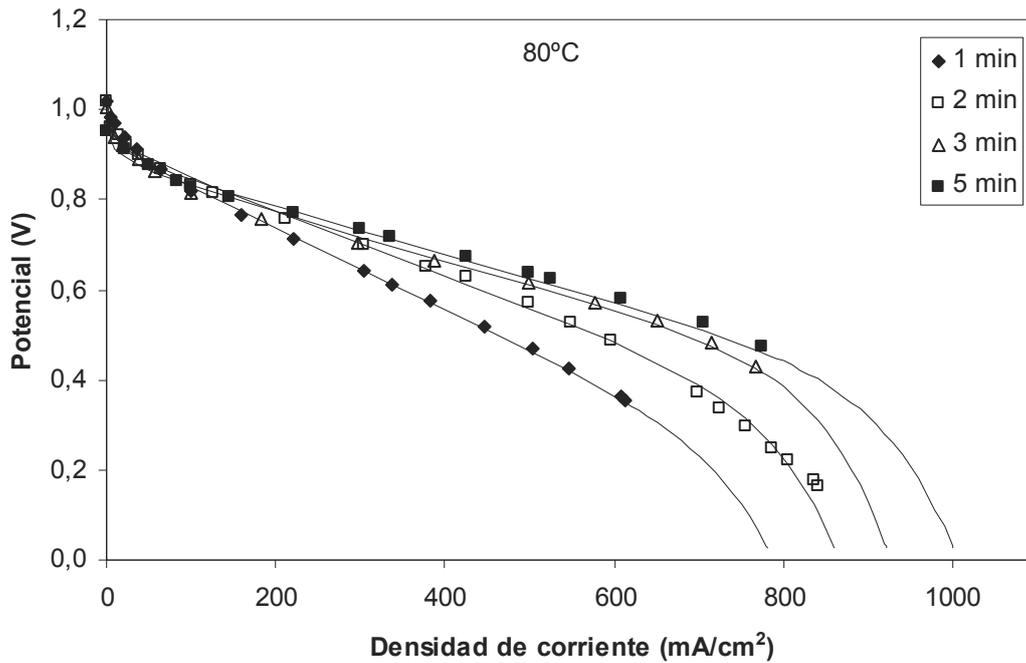


Figura 7.9. Curvas de polarización obtenidas para los MEAs conformados a diferentes tiempos de prensado. Condiciones de operación: 80 °C, 4,3 atm, $Q(H_2)=100\text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(O_2)=50\text{ cm}^3/\text{min}$, gases secos.

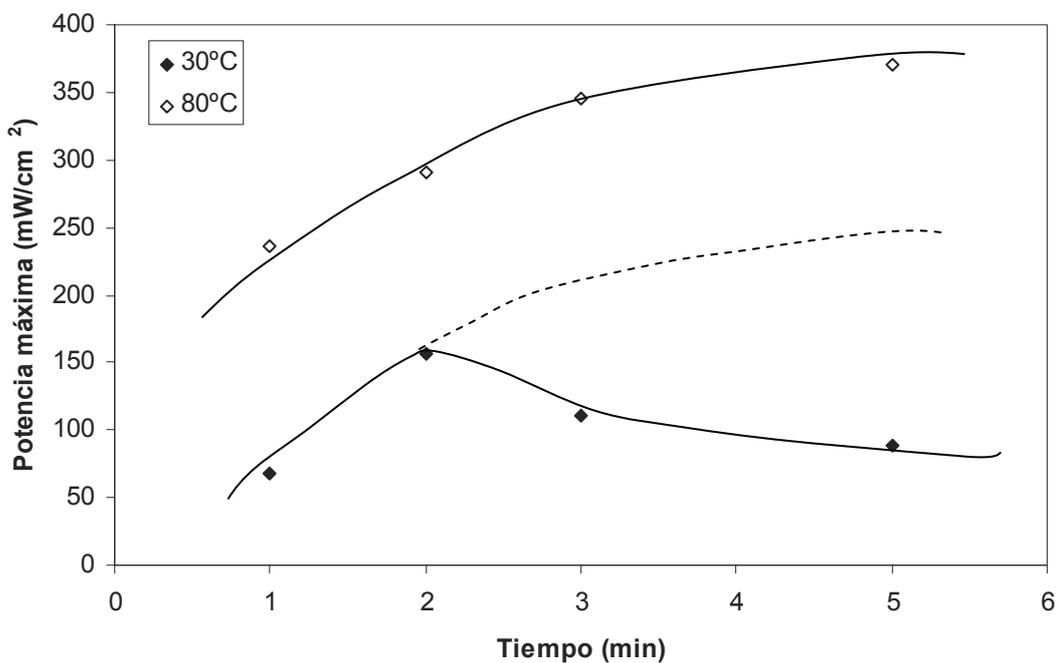


Figura 7.10. Potencia máxima generada por los MEAs prensados a diferentes tiempos. Condiciones de operación: 4,3 atm, $Q(O_2)=25\text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(H_2)=100\text{ cm}^3/\text{min}$ o válvula de hidrógeno cerrada y gases secos.

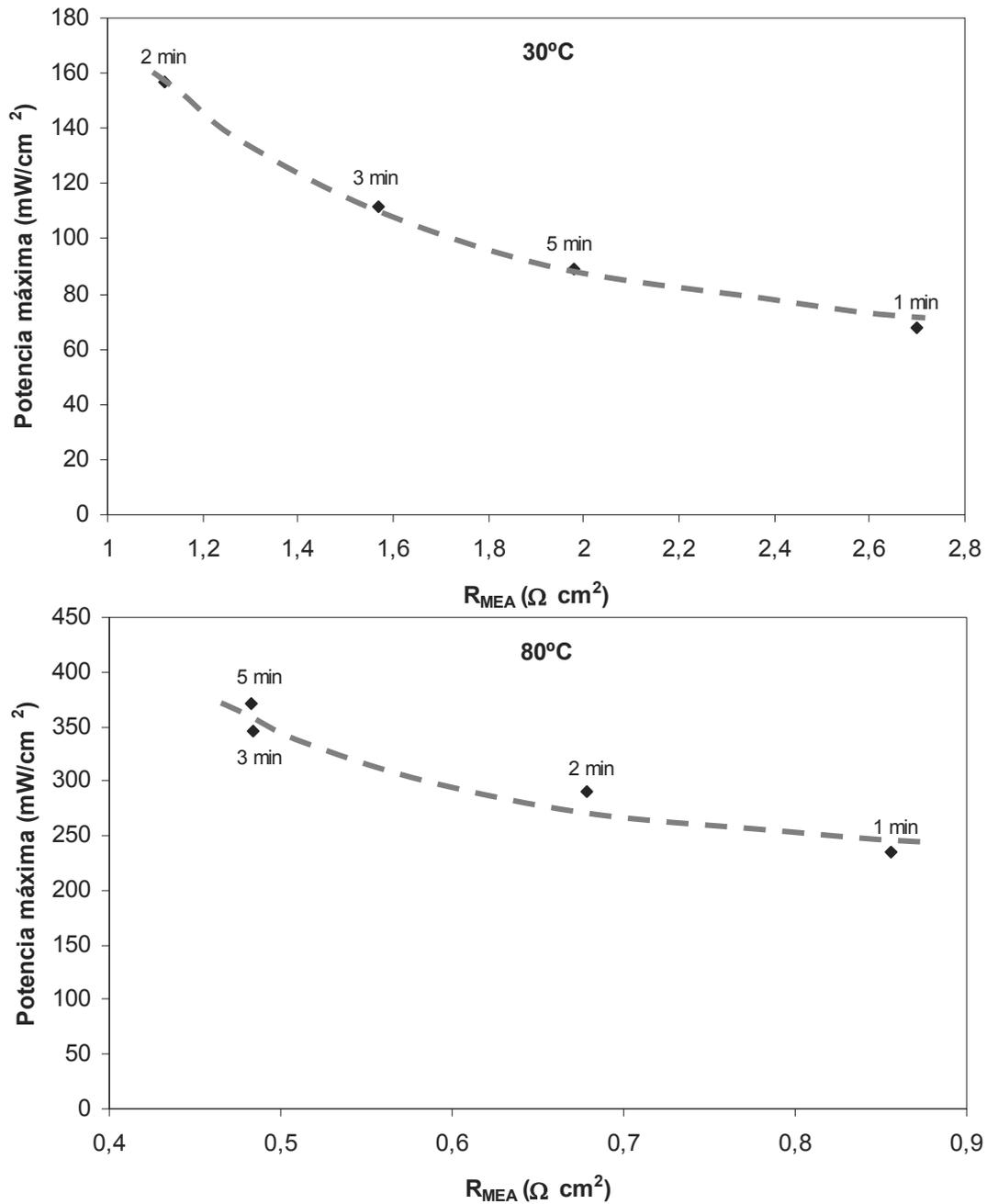


Figura 7.11. Potencia máxima generada por la célula de combustible y resistencia óhmica de los conjuntos membrana-electrodo prensados a diferentes tiempos, a 30 °C y 80 °C. Condiciones de operación: 4,3 atm, $Q(O_2)= 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(H_2)=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ o válvula de hidrógeno cerrada y gases secos.

Como se ha indicado en el apartado de la temperatura de prensado, para una temperatura de operación de 30 °C la gestión de la humedad es muy importante debido a que a bajas temperaturas de operación se ven favorecidos los procesos de condensación del agua producida en la reacción química. Como se puede ver en la figura, la potencia generada para unos tiempos de prensado mayores a 2 minutos es menor a la esperada.

Esta disminución en la potencia generada podría ser debida a que a mayores tiempos de prensado, el electrodo sería más compacto siendo menor su porosidad de los mismos. Al disminuir la porosidad, la eliminación del agua producida sería más difícil, favoreciéndose la inundación de los electrodos y dificultándose los procesos de difusión de los gases.

Tal y como se puede ver en la Figura 7.10, la tendencia que se produce entre estos dos parámetros no es lineal sino que se tiende a un valor máximo. Esta tendencia también se puede observar en la Figura 7.11. Se puede intuir la existencia de un valor límite, en lo que a este parámetro de prensado se refiere, por encima del cual la mejora del funcionamiento del MEA sería de escasa importancia. Debido a que no se ha conformado ningún conjunto membrana-electrodo prensado a un tiempo superior a 5 minutos, no se puede afirmar con rotundidad la existencia de este óptimo.

Se puede deducir que a mayores valores del tiempo de prensado, mayor será la acumulación de calor durante el proceso, y este calor puede provocar que el electrodo y el electrolito se fundan, provocando así una disminución de los centros activos del catalizador, explicando la existencia de un valor máximo.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos del análisis de la espectroscopía de impedancia realizado a una temperatura de operación de 80 °C. En la Figura 7.12 se muestran las curvas de impedancia de los diferentes MEAs para diferentes densidades de corriente (100, 300, 500 y 750 mA/cm²).

Observando las curvas de espectroscopía de impedancia obtenidas, de forma cualitativa se puede ver la misma tendencia que se ha indicado al comentar las curvas de polarización. Al aumentar el tiempo de prensado de 1 a 5 minutos, se ve claramente como en todos los casos la resistencia a la transferencia de carga disminuye. La resistencia óhmica para los cuatro MEAs preparados es bastante similar y no se observa un efecto claro del tiempo de prensado sobre dicha variable. Observando estas curvas, el tiempo que proporciona mejores propiedades al conjunto membrana-electrodo es el de 5 minutos, dentro del intervalo ensayado en este estudio.

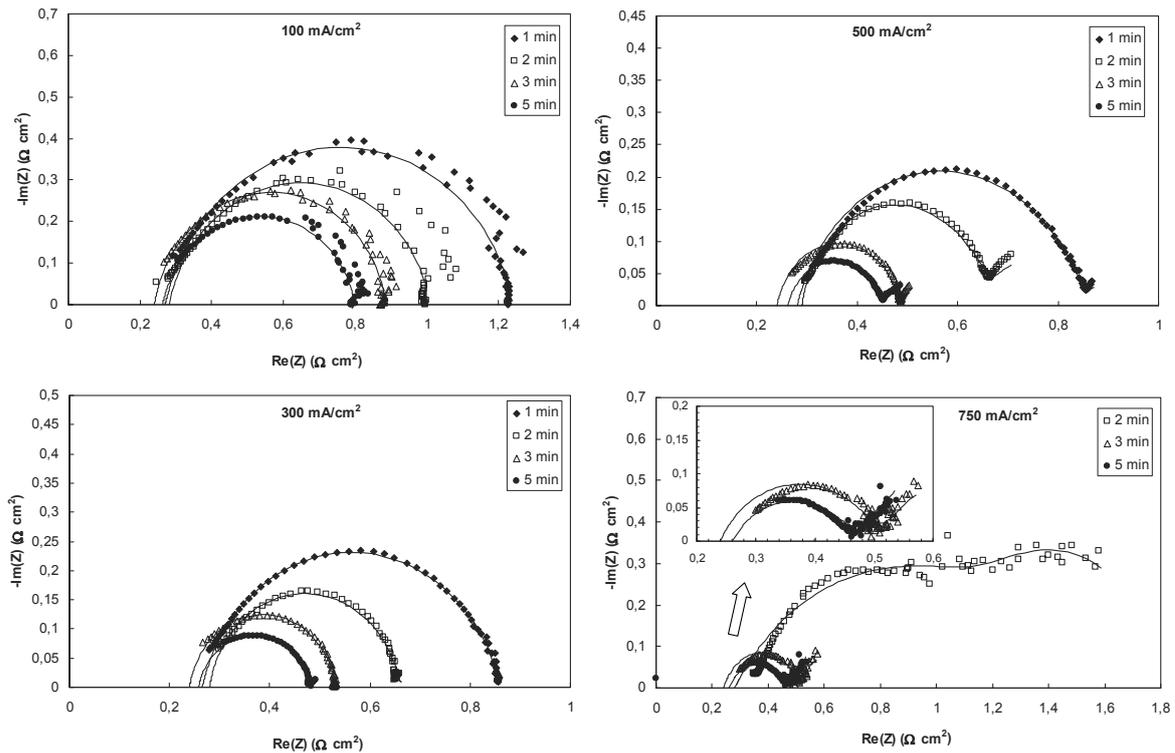


Figura 7.12. Curvas de impedancia para los MEAs prensados a diferentes tiempos ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 70 kg/cm^2) realizadas a 100 , 300 , 500 y 750 mA/cm^2 . Condiciones de operación: $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $3,4\text{ atm}$, $Q(\text{O}_2)=25\text{ cm}^3/\text{min}$, válvula de hidrógeno cerrada.

Con el fin de realizar un análisis cuantitativo, en la Tabla 7.6 y en la Figura 7.13 se representan los valores de las resistencias óhmica y de la transferencia de carga obtenidas a partir del ajuste de los datos experimentales al circuito de Randles-Ershler.

En la Tabla 7.6, se pueden observar los valores de la resistencia óhmica representativa del transporte de los protones a través de la membrana. Se puede ver cómo el tiempo de prensado no parece ejercer ningún efecto sobre este parámetro, ya que todos los conjuntos membrana-electrodo presentan un valor de la resistencia óhmica en torno a $0,2\text{ }\Omega\text{ cm}^2$.

Tabla 7.6. Valores de la resistencia óhmica obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo del circuito de Randles-Ershler.

MEA	TIEMPO (min)	$R_{\text{ohm}} (\Omega\text{ cm}^2)$
P6	1	0,270
P2	2	0,281
P7	3	0,240
P8	5	0,263

En cuanto a los valores obtenidos para las resistencias de la transferencia de carga, Figura 7.13, se obtiene la misma tendencia para todas las densidades de corriente ensayadas donde se dan diferentes efectos controlantes: el transporte del oxígeno gas hacia el catalizador a altas densidades, el transporte del protón a través de la membrana a densidades intermedias y la cinética de la reacción a bajas densidades de corriente. Para todas las densidades, se observa que el valor de la resistencia es menor para un tiempo de prensado de 5 minutos.

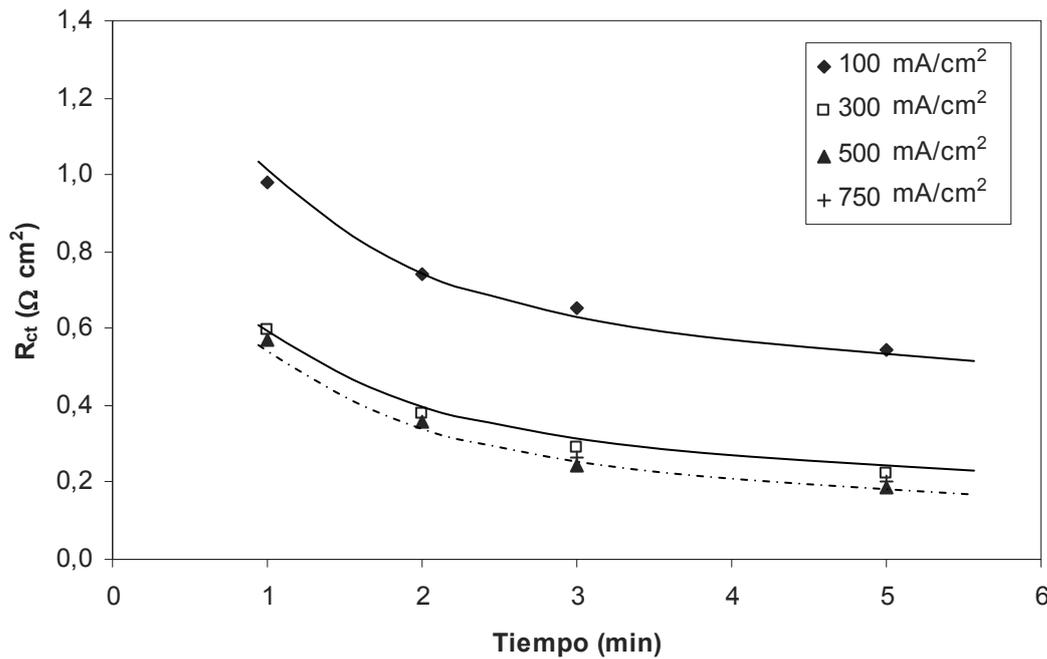


Figura 7.13. Valores de la resistencia a la transferencia de carga obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo del circuito de Randles-Ershler para los MEAs prensados a diferentes tiempos. Condiciones de operación: 80 °C, 3,4 atm, $Q(O_2)=25 \text{ cm}^3/\text{min}$, válvula de hidrógeno cerrada.

En la Tabla 7.7, se muestran los valores de los parámetros de ajuste a ambos circuitos obtenidos para el estudio del tiempo de prensado a una densidad de corriente de 300 mA/cm².

Se puede decir que al aumentar el tiempo de prensado de 1 a 5 minutos la resistencia al transporte de protones no se ve afectada, pero la resistencia a la transferencia de carga se ve disminuida, concretamente en un 44 %.

Tabla 7.7. Parámetros de ajuste a los dos circuitos teóricos planteados en el estudio del tiempo de prensado a 300 mA/cm².

MEA	TIEMPO (min)	CIRCUITO HOMÓGENEO			CIRCUITO DISTRIBUIDO			
		R _{ohm} (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	r ²	R _{ohm} (Ω cm ²)	R _{ohm,e} (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	r ²
P6	1	0,265	0,595	0,998	0,266	0,016	0,599	0,963
P2	2	0,280	0,379	0,988	0,288	0,002	0,366	0,987
P7	3	0,240	0,292	0,992	0,242	0,003	0,292	0,993
P8	5	0,258	0,222	0,994	0,259	0,003	0,221	0,993

Tal y como se observa para la temperatura de prensado, los valores de los parámetros de ajuste obtenidos con ambos modelos son prácticamente iguales. Con el modelo del circuito distribuido se puede diferenciar entre la resistencia óhmica de la membrana y la resistencia óhmica de los electrodos. Estas últimas resistencias son prácticamente despreciables comparándolas con las resistencias obtenidas para el polímero ya que representan un 0,7-6 % de la resistencia total.

Al igual que en el estudio del parámetro anterior, en la Tabla 7.8 se compara la suma de la resistencia óhmica y de transferencia de carga del ajuste de las curvas de espectroscopía de impedancia con la resistencia obtenida del ajuste de las curvas de polarización.

Los valores obtenidos son similares ya que como se ha indicado anteriormente una de las ventajas de la espectroscopía de impedancia es la diferenciación entre las diferentes resistencias que presentan la membrana y los electrodos.

Tabla 7.8. Comparación de los parámetros de ajuste de la curva de polarización y de las curvas de espectroscopía de impedancia.

MEA	TIEMPO (min)	R _{ohm} +R _{ct} (Ω cm ²)	R _{MEA} (Ω cm ²)
P6	1	0,860	0,856
P2	2	0,659	0,679
P7	3	0,532	0,484
P8	5	0,480	0,483

A continuación, se muestran los resultados del análisis de la permeación de hidrógeno y del área electroquímicamente activa. Las condiciones de operación a las que se han realizado estas dos técnicas de caracterización son las mismas que en el caso del estudio

de la temperatura de prensado (30 °C, 4,4 atm, $Q(\text{H}_2)=100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(\text{N}_2)\approx 2000 \text{ cm}^3/\text{min}$).

En la siguiente tabla se observan los valores de permeación de hidrógeno obtenidos mediante la voltamperometría lineal para los diferentes MEAs prensados a diferentes tiempos.

Estos resultados son similares a los obtenidos en el estudio de la temperatura de prensado. La permeación de hidrógeno está dentro del valor establecido como límite, $10^{-6} \text{ mmoles}/\text{cm}^2$, ya que todos los valores obtenidos son del orden de $10^{-7} \text{ mmol H}_2/\text{cm}^2$. Se puede deducir que los MEAs conformados no han sufrido daños durante el proceso de ensamblaje.

Tabla 7.9. Permeación de hidrógeno para los diferentes tiempos de prensado.

TIEMPO (min)	DENSIDAD DE CORRIENTE LÍMITE (mA/cm^2)	PERMEACIÓN $\text{H}_2 \cdot 10^7$ (mmol/cm^2)
1	0,069	3,56
2	0,120	6,22
3	0,100	5,18
5	0,094	4,90

Las áreas electroquímicamente activas obtenidas para los cuatro conjuntos membrana-electrodo ensayados, se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 7.10. Área superficial electroquímicamente activa para los diferentes tiempos de prensado.

TIEMPO (min)	ÁREA ELECTROQUÍMICAMENTE ACTIVA (%)
1	8,34
2	8,89
3	11,21
5	12,38

Estos valores representan una baja utilización del platino depositado. Como ya se ha comentado, al realizar los experimentos con gases secos, la accesibilidad de los gases al Pt es baja y por esta razón se obtienen estos valores tan bajos del área electroquímica.

Teniendo en cuenta todos los datos experimentales y los diferentes parámetros obtenidos de los ajustes dentro del intervalo de tiempo de prensado estudiado, se puede concluir que el MEA prensado durante 5 minutos presenta las mejores propiedades y proporciona el mejor rendimiento en la célula de combustible.

Zhang y cols. (2007), para este mismo estudio con células de metanol, obtuvieron un valor óptimo de tiempo de prensado de 1,5 minutos. Para tiempos de prensado inferiores y superiores empeoraban las propiedades de los MEAs, así como su rendimiento. Este hecho corrobora la existencia de un tiempo óptimo de prensado, que en nuestro caso estaría fuera del intervalo ensayado.

7.2.3. PRESIÓN

La variable de prensado más estudiada ha sido la presión, ya que es un parámetro de fácil manipulación y permite mejorar el rendimiento de la célula de combustible de una manera sencilla.

Uno de los objetivos del estudio de Bayrakçeken y cols. (2008) fue estudiar el efecto de las condiciones de prensado en caliente en el funcionamiento de la célula de combustible. Para ello conformaron varios MEAs en los que el proceso de prensado se realizaba a 130 °C durante 3 minutos y la presión se variaba de 17 a 70 kg/cm². En este estudio observaron que se producían pérdidas de rendimiento al prensar los GDL sobre la membrana polimérica y que la densidad de corriente generada por la célula aumentaba cuando la presión del proceso disminuía.

De la misma manera, Chen y Tsao (2006) llegaron a unas conclusiones similares al estudiar el efecto de la presión en la estructura del electrodo. En este caso la temperatura de prensado fue de 120 °C y el tiempo de 2-3 minutos. La presión se varió de 5 a 100 kg/cm². En sus investigaciones obtuvieron un aumento del 25 % de la densidad de potencia generada cuando la presión disminuía del máximo valor a la presión más baja.

En estas investigaciones únicamente fueron conformados los conjuntos membrana-electrodo prensados a la mínima y máxima presión, por lo que se desconoce lo que ocurriría a presiones intermedias. Una presión baja puede hacer que el contacto entre las

diferentes fases no sea del todo bueno y, por el contrario, una presión alta puede provocar una excesiva unión entre la membrana y los electrodos de tal manera que se bloquee el paso de los reactivos (Liu y cols., 2003).

Para observar el efecto de la presión, se conformaron cuatro MEAs prensados a 140 °C durante 2 minutos en un intervalo de presión de 25 a 90 kg/cm². Las condiciones de operación fueron las mismas que en el estudio de los dos parámetros anteriores.

Las curvas de polarización obtenidas para estos cuatro conjuntos membrana-electrodo a 30 y 80 °C se muestran en las siguientes figuras, Figura 7.14 y 7.15.

Según los resultados, obtenidos se puede observar que en el intervalo de presión ensayado se produce un óptimo en el funcionamiento de la célula de combustible. Al aumentar la presión del proceso de conformado del MEA de 25 a 50 kg/cm² se produce un aumento en la densidad de corriente liberada de un 56 % a 0,6 V. Si se aumenta la presión a un valor de 70 kg/cm², la respuesta obtenida no muestra un cambio significativo. Sin embargo, al conformar el MEA a una presión mayor, 90 kg/cm², la densidad sufre una caída drástica.

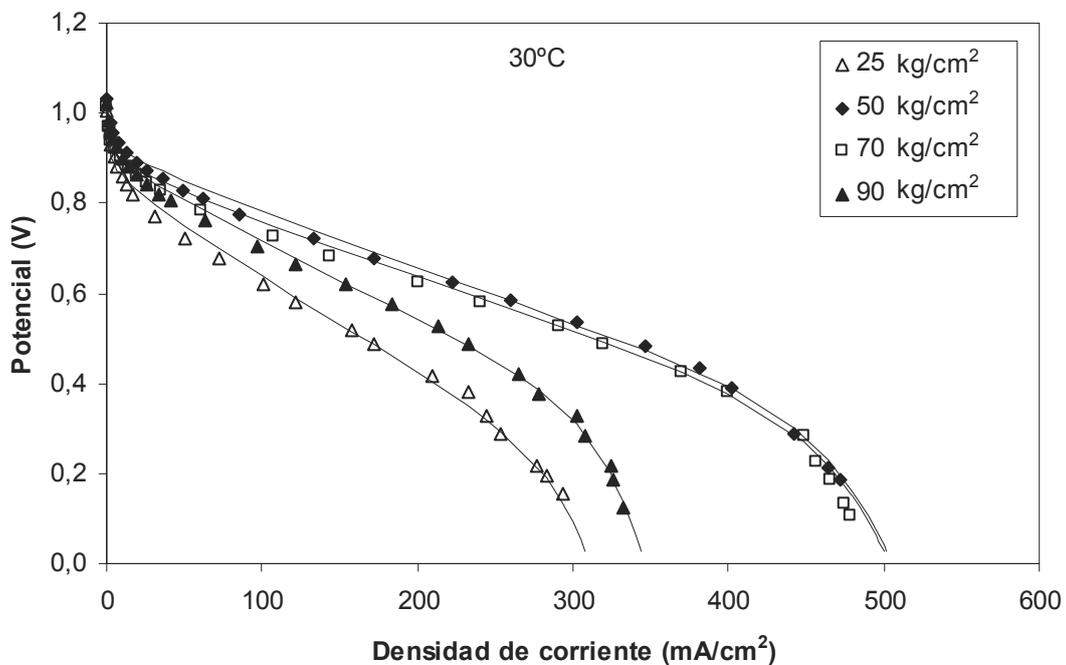


Figura 7.14. Curvas de polarización obtenidas para los MEAs conformados a diferentes presiones de prensado. Condiciones de operación: 30 °C, 4,3 atm, $Q(H_2)=100\text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(O_2)=50\text{ cm}^3/\text{min}$, gases secos.

Las curvas de polarización obtenidas para una temperatura de operación de 80 °C y para el circuito del hidrógeno cerrado se observan en la Figura 7.15.

Al aumentar la presión del proceso de 25 a 50 kg/cm², al igual que a una temperatura de 30 °C, la densidad de corriente generada por la célula de combustible aumenta. En este caso, el aumento que se produce no es tan alto como en el caso anterior, a 80 °C aumenta un 15 % la densidad de corriente para un potencial de 0,6 V. Otra diferencia que se observa al cambiar la temperatura de operación y la disposición del circuito del combustible es que al aumentar la presión a 70 kg/cm² se produce una disminución de la intensidad. Esta caída se hace más notable al conformar el MEA a una presión de 90 kg/cm².

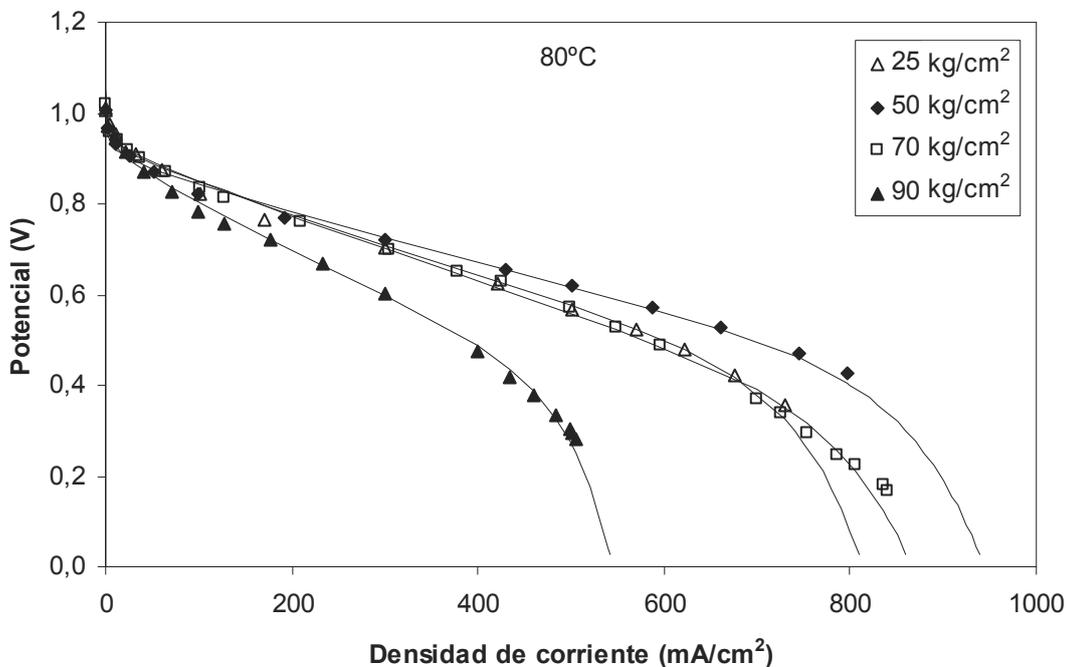


Figura 7.15. Curvas de polarización obtenidas para los MEAs conformados a diferentes presiones de prensado. Condiciones de operación: 80 °C, 4,3 atm, $Q(H_2) = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(O_2) = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$, gases secos.

Para observar con mayor claridad estas tendencias, en la Figura 7.16 se muestran las potencias máximas generadas frente a la presión aplicada en el proceso de conformado.

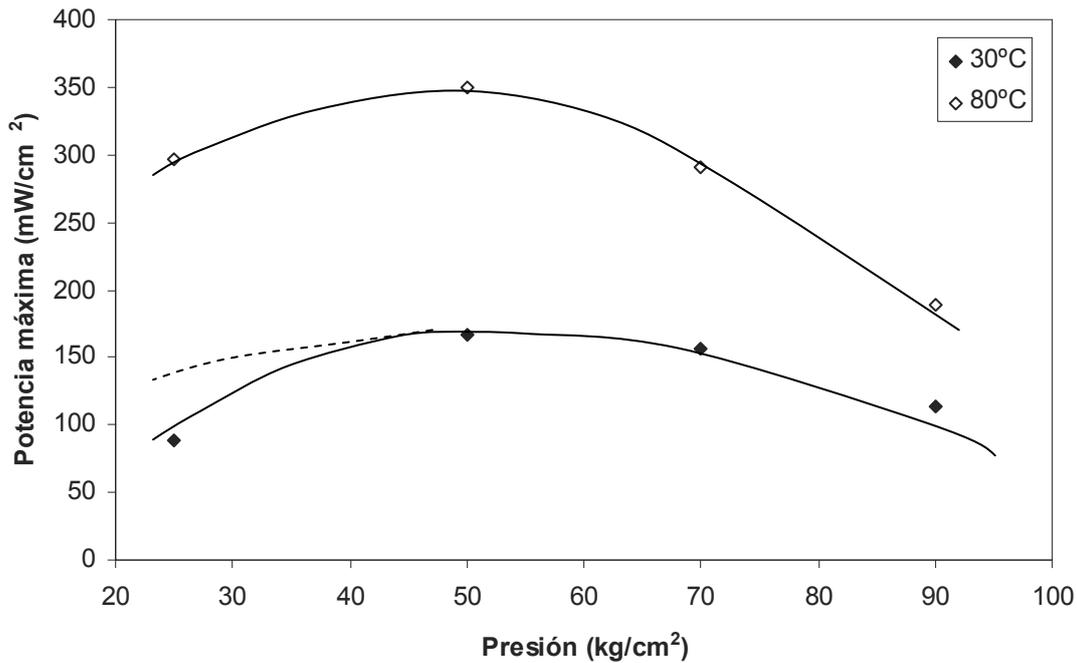


Figura 7.16. Potencia máxima generada por los MEAs prensados a diferentes presiones. Condiciones de operación: 4,3 atm, $Q(O_2) = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(H_2) = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ o válvula de hidrógeno cerrada y gases secos.

Tal y como ocurre en los dos casos anteriores, se observa una variación en las tendencias obtenidas. Como se ha comentado anteriormente, la gestión de la humedad es de gran importancia a temperaturas bajas. En la figura se puede ver que para una temperatura de operación de 30 °C y para una presión de prensado de 25 kg/cm², la potencia máxima generada es ligeramente inferior a la esperada. Esto podría deberse a que la estructura del MEA en estas condiciones de prensado favorece la condensación del agua en los electrodos, lo que provocaría esta caída en el rendimiento de la célula de combustible.

En la Figura 7.17 se representa la potencia máxima generada y la resistencia óhmica obtenida a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo de polarizaciones.

En la representación gráfica, se puede observar con mayor claridad la tendencia anteriormente descrita. Para ambos casos, la potencia generada por la célula aumenta al aumentar la presión de 25 a 50 kg/cm². Si se sigue aumentando la presión a la que se conforman los conjuntos membrana-electrodo, la potencia generada disminuye.

Esto se debe a que una presión excesiva en el proceso de conformado puede cambiar la estructura de la lámina de difusión del gas (Frey y Linardi, 2004). Este hecho afecta a la

conductividad eléctrica de dicho elemento y puede causar cambios en su hidrofobia, lo que perjudicaría la gestión del agua. Como se puede observar en la Figura 7.17, esta caída de la potencia generada se debe a un aumento en la resistencia óhmica del conjunto membrana-electrodo que para el máximo valor de presión ensayado presenta su valor más alto.

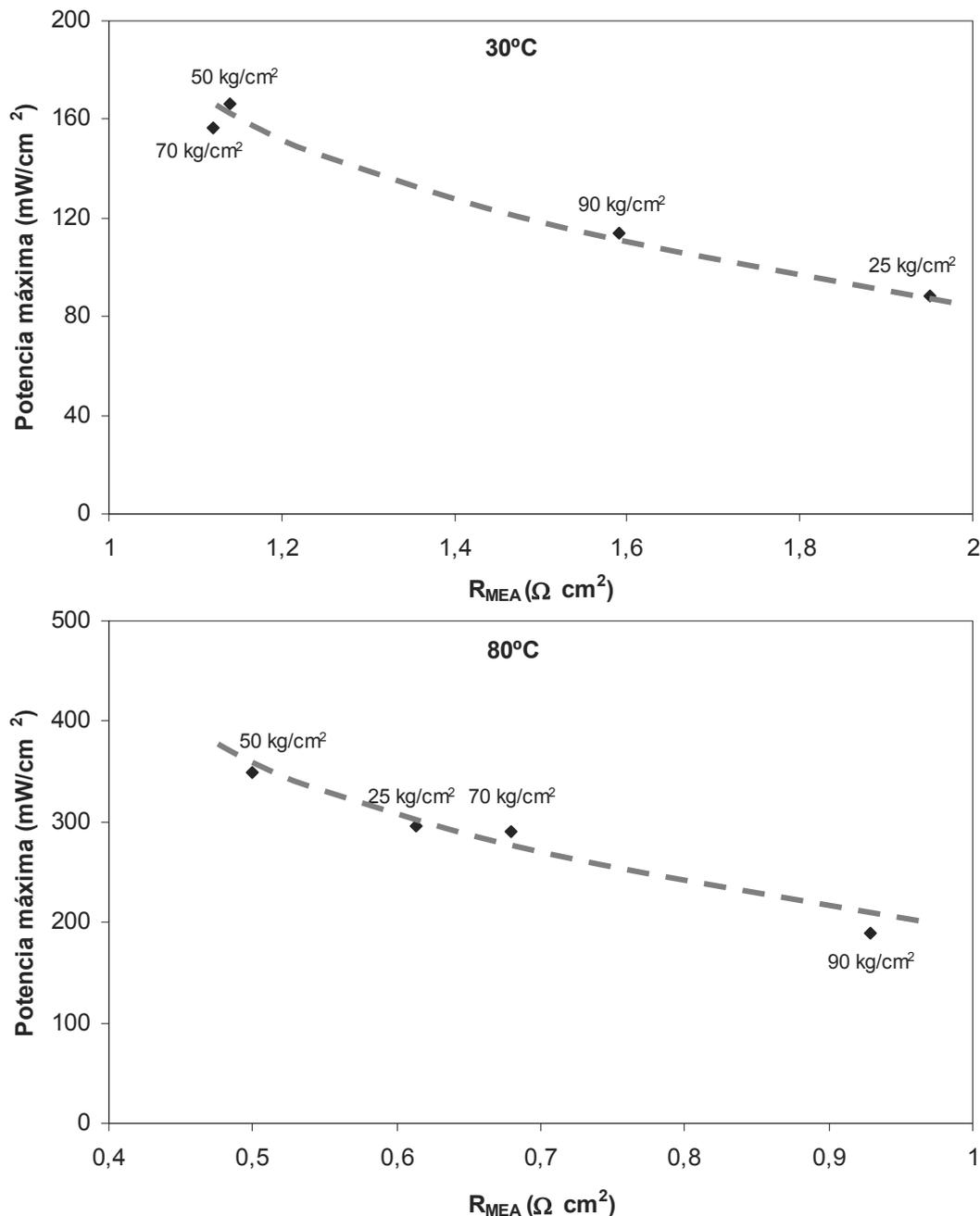


Figura 7.17. Potencia máxima generada por la célula de combustible y resistencia óhmica de los conjuntos membrana-electrodo prensados a diferentes presiones, a 30 °C y 80 °C. Condiciones de operación: 4,3 atm, $Q(O_2) = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(H_2) = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ o válvula de hidrógeno cerrada y gases secos.

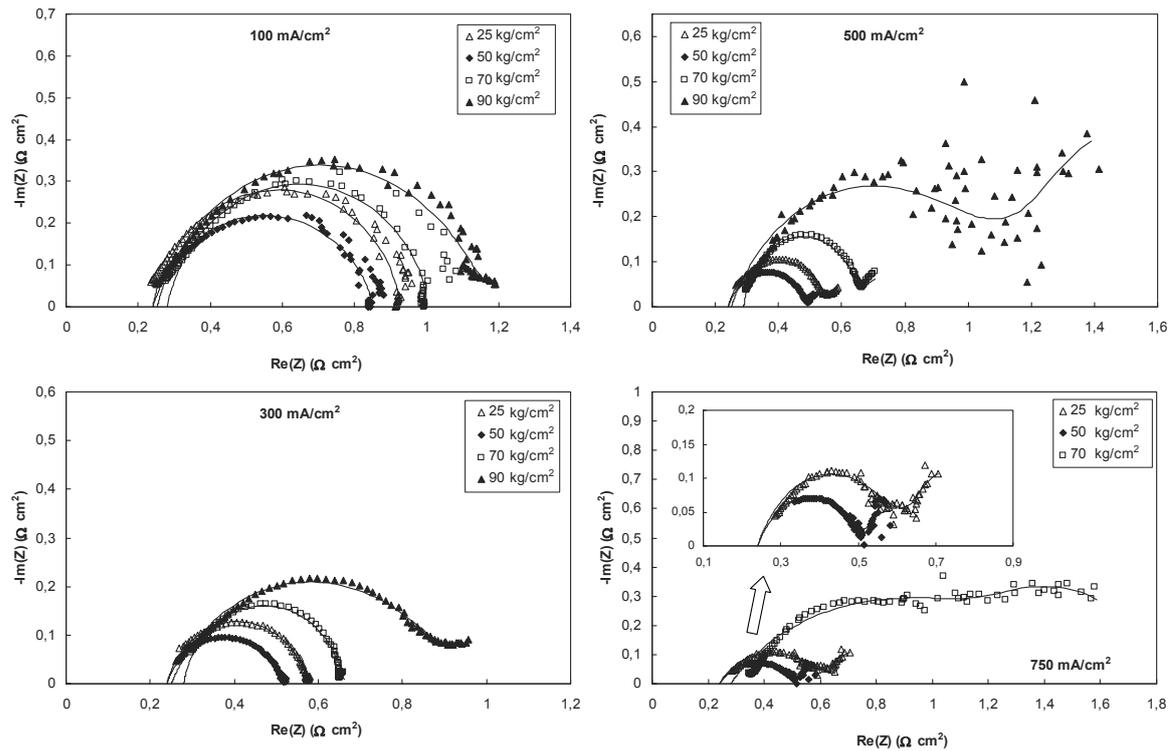


Figura 7.18. Curvas de impedancia para los MEAs prensados a diferentes presiones (140 °C y 70 kg/cm²) realizadas a 100, 300, 500 y 750 mA/cm². Condiciones de operación: 80 °C, 3,4 atm, $Q(O_2)=25$ cm³/min, válvula de hidrógeno cerrada.

A continuación se muestran las curvas de impedancia obtenidas para los cuatro MEAs ensamblados a diferentes presiones, Figura 7.18.

Observando las curvas de espectroscopía de impedancia para las diferentes densidades de corriente ensayadas, de forma cualitativa se puede ver que los conjuntos membrana-electrodo que menores resistencias óhmicas presentan son aquellos que se prensan a 25-50 kg/cm². Si nos fijamos en la resistencia a la transferencia de carga, se obtiene que dicha resistencia disminuye al aumentar la presión del proceso de conformado de 25 a 50 kg/cm², pero aumenta si se continua incrementando este parámetro de prensado.

Para realizar un análisis cuantitativo, en la Figura 7.19, se representan gráficamente los valores de las resistencias obtenidas a partir del ajuste de los datos experimentales al circuito teórico planteado, circuito de Randles-Ershler.

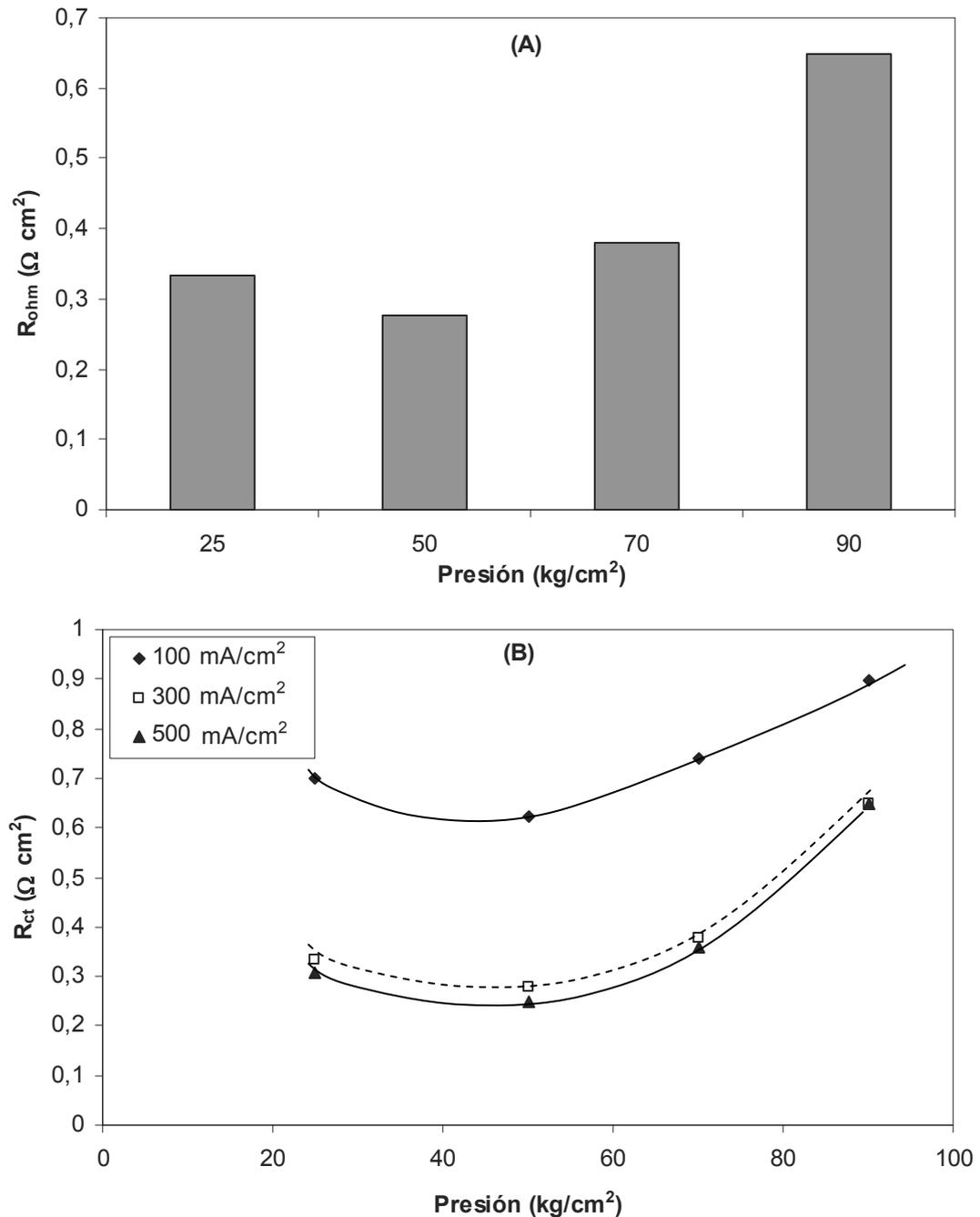


Figura 7.19. Valores de la resistencia óhmica (A) y de la resistencia a la transferencia de carga (B) obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo del circuito de Randles-Ershler para los MEAs prensados a diferentes presiones. Condiciones de operación: 80 °C, 3,4 atm, $Q(O_2)=25 \text{ cm}^3/\text{min}$, válvula de hidrógeno cerrada.

En la Figura 7.19A se muestra la tendencia obtenida para la resistencia óhmica en función de la presión aplicada en el proceso de conformado. Al aumentar la presión de 25 a 50 kg/cm² la resistencia disminuye ligeramente (17 %), tal y como se ha indicado anteriormente. Para presiones mayores, este parámetro de la membrana aumenta en casi

un 60 %. Esto puede deberse a que se producen daños en el polímero que provocan el incremento en la resistencia.

La resistencia a la transferencia de carga sigue una tendencia similar a la resistencia óhmica de la membrana. Para todas las densidades de corriente ensayadas, se observa un mínimo a una presión de 50 kg/cm², aumentando su valor al aplicar mayores presiones. Chen y Tsao (2006) relacionaron el rendimiento del MEA con la estructura del electrodo. Observaron que a bajas presiones, se produce una mayor porosidad del electrodo donde coexisten macrofisuras y microfisuras, las cuales, permiten un mejor acceso del oxígeno al interior del electrodo mejorando el rendimiento del conjunto membrana-electrodo.

En la Tabla 7.11 se muestran las resistencias obtenidas al ajustar los datos experimentales a los circuitos teóricos planteados en el apartado del fundamento teórico.

Tabla 7.11. Parámetros de ajuste a los dos circuitos planteados en el estudio de la presión de prensado a 300 mA/cm².

MEA	PRESIÓN (kg/cm ²)	CIRCUITO HOMÓGENEO			CIRCUITO DISTRIBUIDO			
		R _{ohm} (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	r ²	R _{ohm} (Ω cm ²)	R _{ohm,e} (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	r ²
P9	25	0,24	0,333	0,996	0,243	0,003	0,332	0,995
P10	50	0,24	0,277	0,992	0,239	0,003	0,279	0,992
P2	70	0,28	0,379	0,988	0,288	0,002	0,366	0,987
P11	90	0,25	0,649	0,986	0,255	0,003	0,637	0,986

Los parámetros obtenidos del ajuste a ambos circuitos son similares. Como se puede observar en la tabla, los valores de las resistencias óhmicas están alrededor de 0,2 Ω cm². La gran diferencia se encuentra en los valores obtenidos para la resistencia a la transferencia de carga. Se observa que el mínimo valor de esta resistencia se obtiene para el MEA prensado a 50 kg/cm², presentando este conjunto membrana-electrodo las mejores características para su funcionamiento en la célula de combustible.

Observando los resultados obtenidos en el ajuste al circuito distribuido, se puede ver que la resistencia óhmica en el electrodo constituye tan solo un 0,7-1,25 % de la resistencia óhmica total, por este motivo son prácticamente despreciables.

Al igual que con los parámetros de prensado anteriores, en la siguiente tabla se comparan la suma de la resistencia óhmica y de la transferencia de carga obtenidas de las curvas de espectroscopía de impedancia, con la resistencia obtenida del ajuste a las curvas de polarización.

Tabla 7.12. Comparación de los parámetros de ajuste de la curva de polarización y de las curvas de espectroscopía de impedancia.

MEA	PRESIÓN (kg/cm ²)	R _{ohm} + R _{ct} (Ω cm ²)	R _{MEA} (Ω cm ²)
P9	25	0,573	0,613
P10	50	0,517	0,499
P2	70	0,659	0,679
P11	90	0,899	0,929

Como era de esperar los valores obtenidos son similares. La técnica de espectroscopía de impedancia nos permite realizar una diferenciación entre la resistencia óhmica de la membrana y la resistencia a la transferencia de carga de los electrodos.

En las próximas tablas se muestran los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización de voltamperometría lineal y cíclica. Las condiciones de operación a las que se realizan estos ensayos son las mismas que en los dos casos anteriores: 30 °C, 4,4 atm, Q(H₂)=100 cm³/min, Q(N₂)≈2000 cm³/min.

En la Tabla 7.13 se pueden observar los resultados de la permeación de hidrógeno obtenidos para los diferentes MEAs conformados a diferentes presiones.

Tabla 7.13. Permeación de hidrógeno para los diferentes tiempos de prensado.

PRESIÓN (kg/cm ²)	DENSIDAD DE CORRIENTE LÍMITE (mA/cm ²)	PERMEACIÓN H ₂ 10 ⁷ (mmol /cm ²)
25	0,128	6,61
50	0,125	6,48
70	0,12	6,22
90	0,195	10,01

Los valores obtenidos de permeación de H₂ son similares a los obtenidos en los estudios del efecto de la temperatura y del tiempo de prensado. Estos valores están por debajo

del valor establecido como límite, 10^{-6} mmoles/cm², por lo que se puede decir que los conjuntos membrana-electrodo no han sufrido daños durante el proceso.

Las áreas electroquímicamente activas obtenidas para los cuatro MEAs ensayados, se muestran en la siguiente tabla. Estos valores representan una baja utilización del platino depositado debido a que los experimentos se realizan con gases secos.

Tabla 7.14. Área superficial electroquímicamente activa para las diferentes temperaturas de prensado.

PRESIÓN (kg/cm²)	ÁREA ELECTROQUÍMICAMENTE ACTIVA (%)
25	11,4
50	16,5
70	8,9
90	15,0

Teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos se puede concluir que el conjunto membrana-electrodo prensado a 50 kg/cm² tiene las mejores características y propiedades para su funcionamiento en una célula de combustible PEM.

7.3. COMPARATIVA DE TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DEL MEA

Otro de los métodos empleado para la conformación de los conjuntos membrana-electrodo es la técnica de aplicación del catalizador sobre un blanco de Teflón[®]. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en bibliografía.

Los primeros autores en emplear este método fueron Wilson y Gottesfeld en 1992. La membrana se cataliza mediante un proceso de transferencia en el cual la tinta catalítica, previamente preparada, se deposita sobre un blanco de Teflón[®] para posteriormente transferirlo a la membrana mediante un proceso de prensado en caliente. Cuando se retira el blanco de Teflón[®], una fina lámina de catalizador queda depositada sobre la membrana.

Son varios los autores que han comparado algunos de los métodos de fabricación. Tang y cols. en 2007 realizaron un estudio comparativo entre el proceso de fabricación por

aplicación de la tinta sobre el GDL y sobre el blanco de Teflón® (DECAL). En este trabajo, caracterizaron los MEAs conformados mediante curvas de polarización, curvas de espectroscopía de impedancia, voltamperometría cíclica y voltamperometría lineal. Observaron que el conjunto membrana-electrodo conformado mediante la técnica de transferencia proporcionaba un rendimiento significativamente mayor, una resistencia óhmica y a la transferencia de carga menor que el MEA conformado aplicando la tinta de catalizador sobre los difusores de gas.

En este estudio, se lleva a cabo la puesta a punto de las técnicas de preparación de la membrana polimérica, de los electrodos y de los conjuntos membrana-electrodo mediante la técnica de transferencia detallada en el capítulo de metodología experimental. Para ello fueron necesarios varios ensayos hasta conseguir los resultados deseados. El proceso de transferencia de los electrodos a la membrana polimérica se realizó mediante un proceso de prensado en caliente a 120 °C, 50 kg/cm² durante 2 minutos.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de un conjunto membrana-electrodo conformado mediante esta técnica. La carga de catalizador del MEA es de 0,4 mg Pt/cm² y las técnicas de caracterización del MEA conformado son las curvas de polarización, la espectroscopía de impedancia y las voltamperometrías lineal y cíclica.

Los resultados se comparan con los proporcionados por los conjuntos membrana-electrodo conformados mediante la aplicación de la tinta en la lámina de difusión del gas conformados en condiciones similares: P1 prensado a 120 °C y 70 kg/cm² durante 2 minutos (GDL1) y P2 a 140 °C y 50 kg/cm² durante 2 minutos (GDL2).

La curva de polarización del conjunto membrana-electrodo preparado mediante la técnica DECAL se realizó a una temperatura de operación de 80 °C. Debido a que el espesor de la membrana conformada en el laboratorio fue muy bajo, 50 μm, y con el fin de evitar la ruptura del polímero, la presión de operación establecida fue baja, 0,95 atm. El caudal de gas oxidante empleado fue de 25 cm³/min y la válvula de salida del circuito de hidrógeno se encontraba cerrada. Los gases se alimentaron a la célula con un 5 % de humedad relativa. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7.20.

Se puede observar, cómo el rendimiento del conjunto membrana-electrodo conformado mediante la técnica de transferencia proporciona una potencia entorno a un 50 % más baja que el obtenido con los MEAs conformados aplicando la tinta sobre las láminas difusoras de los gases. Este dato se corresponde con el aumento que se produce en la resistencia óhmica obtenida en el ajuste al modelo de polarizaciones. Este valor del parámetro de la resistencia justifica el bajo rendimiento obtenido en las curvas de polarización.

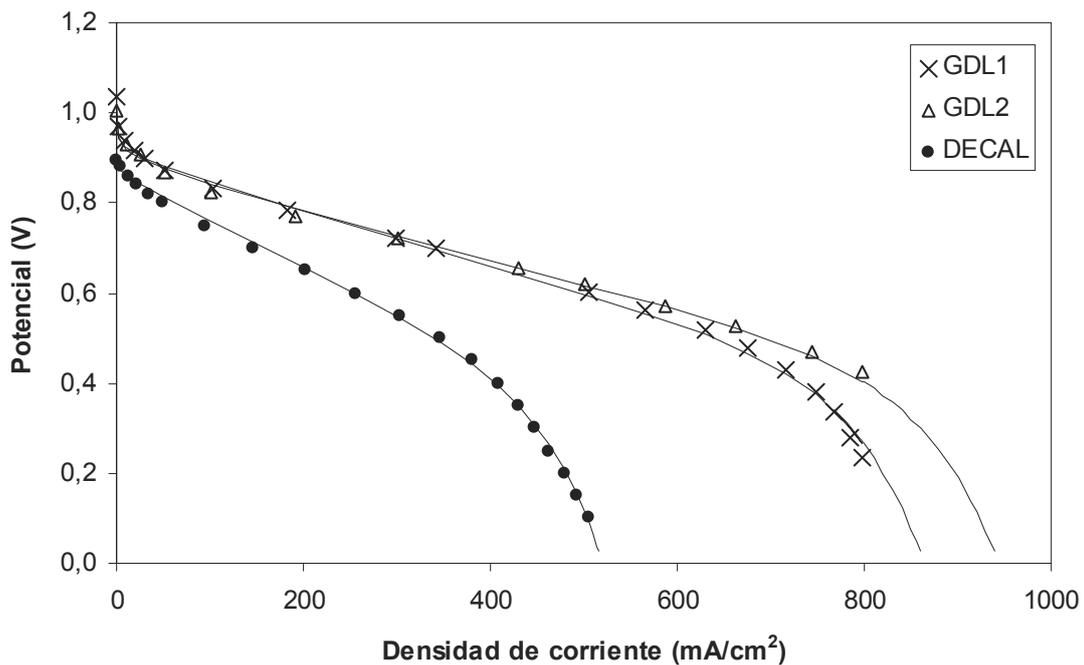


Figura 7.20. Curvas de polarización para los MEAs conformados con diferentes técnicas: aplicación sobre los difusores de gas GDL1 (120 °C, 70 kg/cm² y 2 min) y GDL2 (140 °C, 50 kg/cm² y 2 min) y sobre un blanco de Teflon[®] (120 °C, 50 kg/cm² y 2 min). Condiciones de operación: 80 °C, $Q(O_2)=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ y válvula de hidrógeno cerrada.

En la Figura 7.21, se pueden ver las potencias máximas generadas y las resistencias óhmicas obtenidas del ajuste al modelo de polarizaciones.

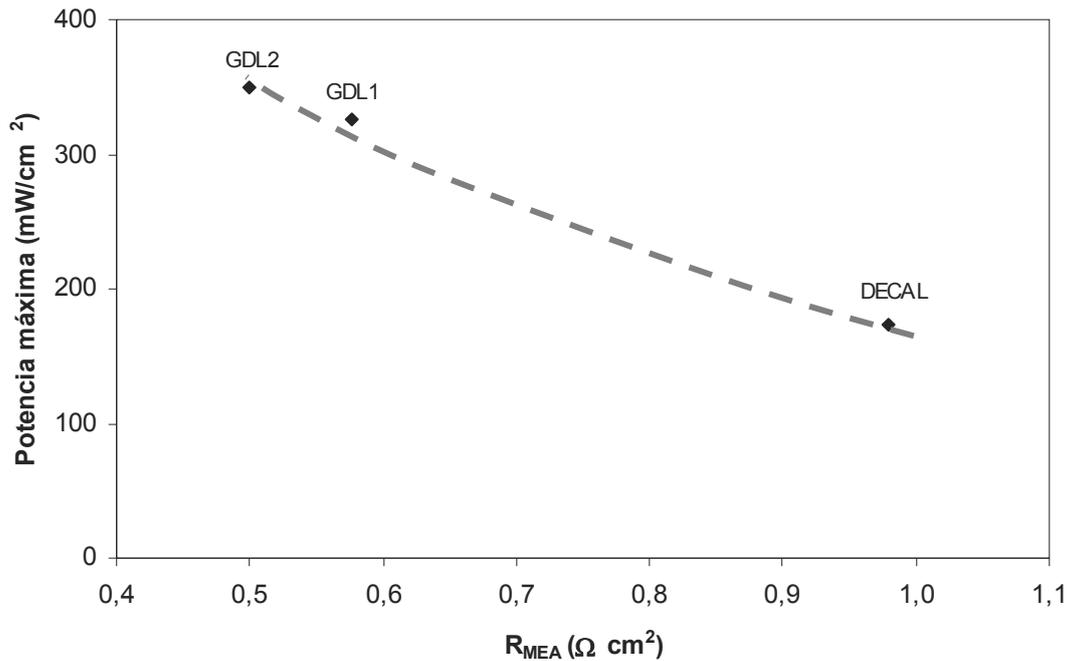


Figura 7.21. Potencia máxima y resistencia óhmica de los MEAs conformados con diferentes técnicas: aplicación sobre los difusores de gas GDL1 (120 °C, 70 kg/cm² y 2 min) y GDL2 (140 °C, 50 kg/cm² y 2 min) y sobre un blanco de Teflon[®] (120 °C, 50 kg/cm² y 2 min). Condiciones de operación: 80 °C, $Q(O_2)=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ y válvula de hidrógeno cerrada.

Si nos fijamos en el potencial termodinámico obtenido con la curva de polarización, Figura 7.20, se observa cómo con la nueva técnica de preparación del MEA se produce una disminución de dicho potencial. Fijándonos únicamente en los resultados obtenidos mediante esta técnica no se observa ninguna razón por la que se produzca esta disminución en el potencial. Teniendo en cuenta los datos encontrados en la bibliografía y que la membrana conformada para la técnica de transferencia tiene un espesor casi cuatro veces menor, era de esperar que la densidad de corriente generada por el conjunto membrana-electrodo conformado mediante la nueva técnica fuese mayor.

Será necesario realizar un estudio de los resultados obtenidos con el resto de técnicas de caracterización con el fin de encontrar la causa de este comportamiento. En Figura 7.22, se muestran los resultados de espectroscopía de impedancia.

De forma cualitativa se puede observar que las resistencias a la transferencia de carga obtenidas para ambas técnicas de preparación de los conjuntos membrana-electrodo son similares. En cambio, la resistencia óhmica de la membrana es inferior para el MEA

conformado mediante la técnica de aplicación sobre un blanco. Con el fin de ver la tendencia de ambas resistencias, en la Figura 7.23 se representan las resistencias obtenidas del ajuste de los datos experimentales al circuito de Randles-Ershler.

Tal y como se ha indicado antes, la resistencia a la transferencia de carga para los tres MEAs es bastante similar, está en torno a $0,25-0,27 \Omega \text{ cm}^2$. En cambio, la resistencia óhmica de la membrana es menor en el caso del conjunto membrana-electrodo preparado mediante la técnica de transferencia. Con el método DECAL se obtiene una disminución de la resistencia óhmica del 30 % respecto del MEA GDL1. Este resultado, era de esperar, ya que la membrana empleada en la conformación del MEA mediante la técnica de transferencia tiene un espesor de $50 \mu\text{m}$ mientras que en la técnica de aplicación sobre los GDL se emplea un polímero de $180 \mu\text{m}$ de espesor.

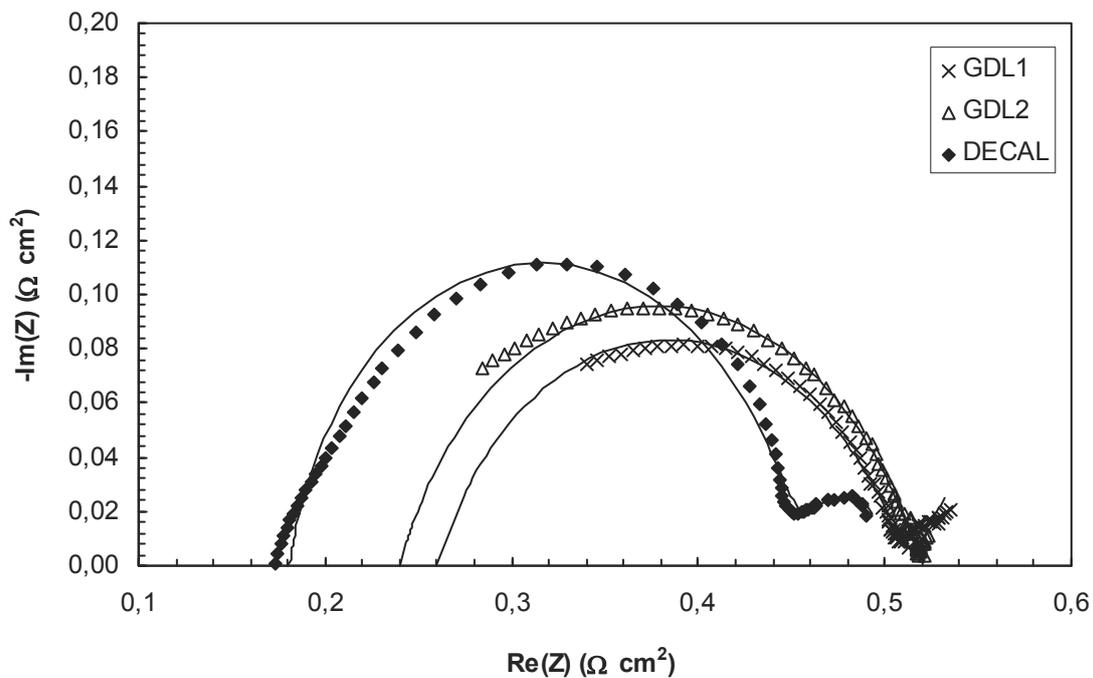


Figura 7.22. Curvas de espectroscopia de impedancia realizadas a $200-300 \text{ mA/cm}^2$, para los MEAs conformados con diferentes técnicas: aplicación sobre los difusores de gas GDL1 ($120 \text{ }^\circ\text{C}$, 70 kg/cm^2 y 2 min) y GDL2 ($140 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 kg/cm^2 y 2 min) y sobre un blanco de Teflon[®] ($120 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 kg/cm^2 y 2 min). Condiciones de operación: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q(\text{O}_2)=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ y válvula de hidrógeno cerrada.

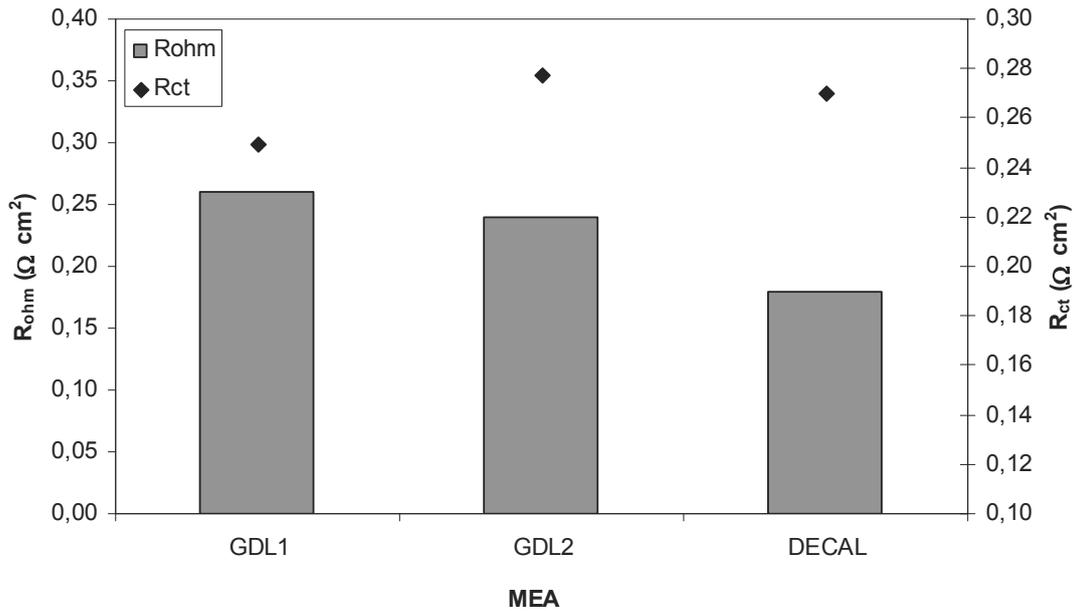


Figura 7.23. Valores de la resistencia óhmica y de la resistencia a la transferencia de carga obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo del circuito de Randles-Ershler para los MEAs conformados mediante diferentes técnicas. Condiciones de operación: 80 °C, $Q(O_2)=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ y válvula de hidrógeno cerrada.

En la Tabla 7.15 se muestran los valores de las resistencias obtenidos a partir del ajuste de los datos al modelo de los circuitos teóricos planteados.

Tabla 7.15. Valores de las resistencias óhmicas y de transferencia de carga de las dos técnicas empleadas para el conformado de los MEAs ($300 \text{ mA}/\text{cm}^2$).

MEA	CIRCUITO HOMÓGENEO			CIRCUITO DISTRIBUIDO			
	R_{ohm} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	r^2	R_{ohm} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$R_{ohm,e}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	r^2
GDL1	0,26	0,249	0,994	0,278	0,024	0,230	0,849
GDL2	0,24	0,277	0,992	0,239	0,003	0,279	0,992
DECAL	0,18	0,270	0,949	0,179	0,005	0,271	0,991

Se puede comprobar que los valores de las diferentes resistencias obtenidos con ambos circuitos son similares. Mediante el ajuste de los datos experimentales al circuito distribuido se obtiene que la resistencia óhmica debida a la presencia de polímero en los electrodos es un 1-7 % de la resistencia de la membrana total, por lo que se puede decir que es despreciable.

Teniendo en cuenta los resultados de las resistencias obtenidos a partir del análisis de espectroscopía de impedancia, sería de esperar que el conjunto membrana-electrodo que presentase mayor rendimiento en la célula de combustible fuese el conjunto conformado mediante la técnica de pintado sobre blanco de Teflon[®]. Por lo tanto, estos resultados no explican los resultados obtenidos en los ensayos de las curvas de polarización.

En la Tabla 7.16, se comparan la suma de las resistencias obtenidas a partir de las curvas de espectroscopía de impedancia y la resistencia obtenida del ajuste a las curvas de polarización.

Tabla 7.16. Comparación de los parámetros de ajuste de la curva de polarización y de las curvas de espectroscopía de impedancia.

MEA	$R_{ohm} + R_{ct}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{MEA} ($\Omega \text{ cm}^2$)
GDL1	0,509	0,577
GDL2	0,517	0,499
DECAL	0,45	0,980

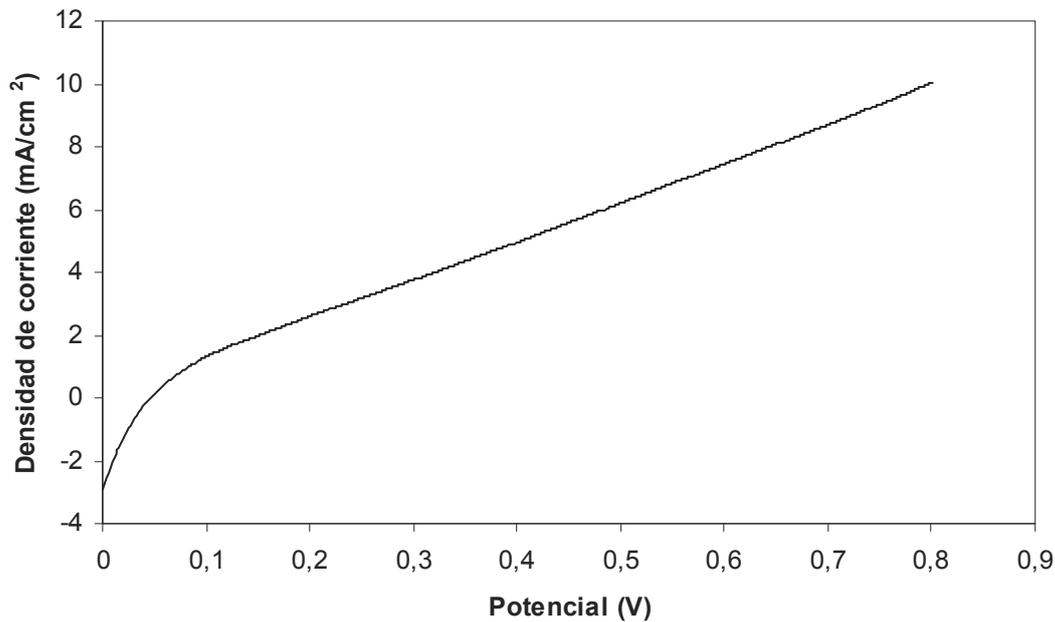


Figura 7.24. Curva de voltamperometría lineal del conjunto membrana-electrodo conformado mediante la técnica de aplicación sobre blanco de Teflon[®]. Condiciones de operación: 80 °C, presión atmosférica, 5 % humedad relativa de los gases, $Q(H_2)=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ y $Q(N_2)=2000 \text{ cm}^3/\text{min}$.

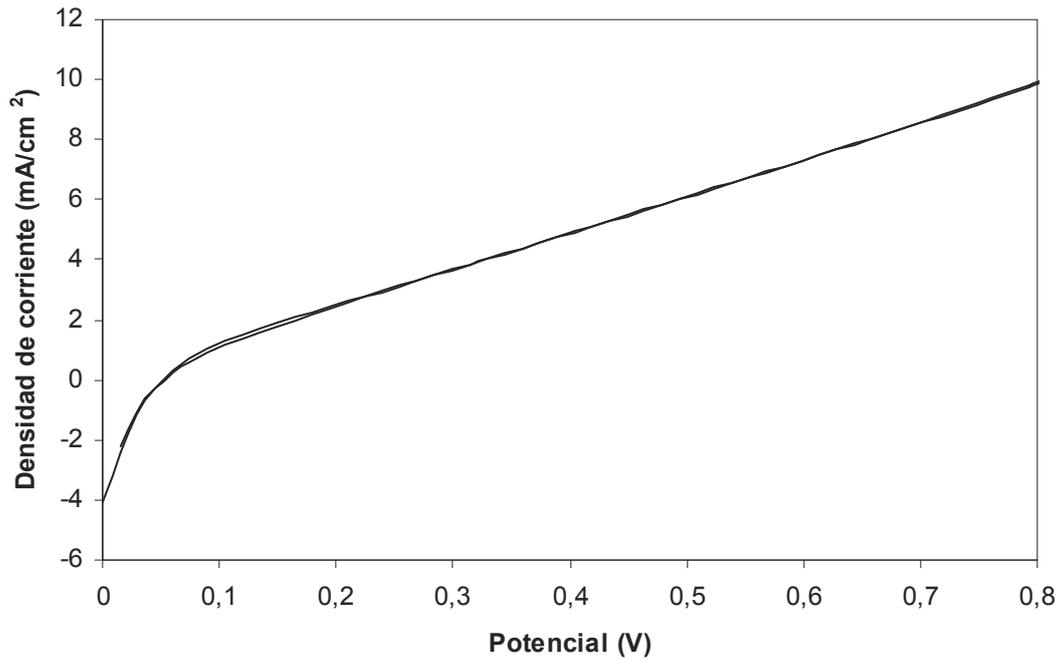


Figura 7.25. Curva de voltamperometría cíclica del conjunto membrana-electrodo conformado mediante la técnica de aplicación sobre blanco de Teflon[®]. Condiciones de operación: 80 °C, presión atmosférica, 5 % humedad relativa de los gases, $Q(H_2)=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ y $Q(N_2)= 2000 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Cabe destacar que para la técnica de aplicación de la tinta sobre las láminas de difusión de los gases, la suma de las resistencias obtenidas mediante la técnica de espectroscopía de impedancia y la obtenida a partir de la curva de polarización son similares. Por el contrario, no ocurre lo mismo con los valores de las resistencias obtenidos con la técnica de transferencia. Por último, en la Figura 7.24 y 7.25 se presentan los resultados de los ensayos de las voltamperometrías lineal y cíclica.

En estas dos figuras se puede observar que la cantidad de hidrógeno permeada a través de la membrana es elevada. Esta es la razón por la que el rendimiento de este conjunto membrana-electrodo en la célula de combustible es menor a pesar de que sus características físicas sean mejores. Para minimizar esta permeación de combustible, sería recomendable aumentar el espesor de la membrana empleada para conformar el MEA. De esta forma, se evitaría el paso del gas combustible a través del polímero pero, por el contrario, se aumentaría la resistencia óhmica de la membrana.

7.4. BIBLIOGRAFIA

Barbir F., *PEM fuel cells: theory and practice*, Elsevier Academic Press, San Diego (2005).

Barrio A., Parrondo J., Lombraña J.I., Uresandi M., Mijangos F., *Influence of manufacturing parameters on MEA and PEMFC performance*, Int. J. Chem. React. Eng. 6 (2008), A26.

Barrio A., Parrondo J., Mijangos F., Lombraña J.I., *Influence of membrane preconditioning methods on proton exchange membrane fuel cell performance*, J. New Mat. Elect. Syst. 12 (2009), 87-91.

Barsoukov E., Macdonald J.R., *Impedance spectroscopy. Theory, experiment and applications*, Wiley-Interscience, New York (2005).

Bayrakçeken A., Erkan S., Türker L., Eroğlu I., *Effects of membrane electrode assembly components on proton exchange membrane fuel cell performance*, Int. J. Hydrogen Energy 33 (1) (2008), 165-170.

Chen C.Y., Tsao C.S., *Characterization of electrode structures and the related performance of direct methanol fuel cells*, Int. J. Hydrogen Energy 31 (3) (2006), 391-398.

Cooper K.R., Ramani V., Fenton J.M., Knuz H.R., *Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells*, Southern Pines, NC: Scribner Associates Inc., 2005.

Frey T., Linardi M., *Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance*, Electrochim. Acta 50 (2004), 99-105.

Hoogers G., *Fuel cell technology handbook*, CRC Press, Florida (2003).

Liu Y.C., Qiu X.P., Zhu W.T., Wu G.S., *Impedance studies on mesocarbon microbeads supported Pt-Ru catalytic anode*, J. Power Sources 114 (1) (2003), 10-14.

Lobato J., Rodrigo M.A., Linares J.J., Scott K., *Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells*, J. Power Sources 157 (1) (2006), 284-292.

Parrondo J., Barrio A., Mijangos F., Lombrana J.I., *Fuel cell electrode assemblies with preconditioning ion exchange membranes*, IEX Recent Advances in Ion Exchange: Theory & Practice (2008), 141-148.

Tang H., Wang S., Jiang S.P., Pan M., *A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells*, J. Power Sources 170 (2007), 140-144.

Towne S., Viswanathan V., Holbery J., Rieke P., *Fabrication of polymer electrolyte membrane fuel cell MEAs utilizing inkjet print technology*, J. Power Sources 171 (2007), 575-584.

Wilson M., *Membrane catalyst layer for fuel cells*, United States Patent 5211984 (1993).

Wilson M.S., Gottesfeld S., *Thin-film catalyst layer for polymer electrolyte fuel cell electrodes*, J. Appl. Electrochem. 22 (1992), 1-7.

Yeo S.C., Eisenberg A., *Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers*, J. Appl. Polym. Sci. 21 (4) (1977), 875-898.

Zhang J., Yin G.P., Wang Z.B., Lai Q.Z., Cai K.D., *Effects of hot pressing conditions on the performance of MEAs for direct methanol fuel cells*, J. Power Sources 165 (2007), 73-81.

CAPÍTULO 8
RESPUESTAS TRANSITORIAS E INESTABLES.

Uno de los aspectos más importantes para obtener un buen funcionamiento de la célula es la hidratación de la membrana. Una apropiada hidratación del conjunto membrana-electrodo (MEA) en una célula de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) es crítica para mantener la conductividad de la membrana, la estabilidad mecánica, y el rendimiento del MEA (Zawodzinski y cols., 1993; Cappadonia y cols., 1995; Parrondo y cols., 2008). Con el fin de mantener la membrana bien hidratada, la mayoría de los estudios realizados sobre células de combustible se llevan a cabo a una temperatura de operación igual o menor que la temperatura de humidificación de los gases.

Bajo condiciones de baja disponibilidad de agua, en la mayoría de los polímeros, especialmente los perfluorados como el Nafion[®], existe una tendencia a la deshidratación. Esta tendencia provoca una caída pronunciada de la conductividad, y por lo tanto, del funcionamiento de la célula (Creager y cols., 1999). Por el contrario, si las condiciones de disponibilidad de agua son elevadas, una gran cantidad de líquido puede inundar los electrodos. Este hecho dificulta el transporte de los gases en la interfase catalizador-membrana, lo cual limita la potencia de salida de la célula de combustible.

El límite superior de la temperatura de operación de la mayoría de células de combustible viene determinado por la necesidad de mantener la hidratación de la membrana (Gottesfeld y Zawodzinski, 1997).

Una célula de combustible que no requiera ningún sistema externo para humidificar los gases de entrada es interesante desde el punto de vista de la ingeniería, ya que eliminando las pérdidas atribuidas al calentamiento de los humidificadores de los gases y manteniendo la célula presurizada se crea un sistema más eficiente. Además, un sistema de corrientes de gases sin humidificar es más rico por unidad de volumen que comparado con su equivalente de corrientes de gases húmedas, lo cual aumenta la eficiencia.

Varios artículos con un funcionamiento estable de la PEMFC usando corrientes de gases secos o ligeramente humidificados han sido publicados. Büchi y Srinivasan (1997) y Watanabe y cols. (1998) obtuvieron un funcionamiento estable de una célula

de combustible PEM sin ninguna humidificación de los gases usando el agua producida en la reacción electroquímica, o usando una humidificación directa de la membrana mediante un suministrador de agua auxiliar.

Sin embargo, las células que operan sin humidificación muestran una significativa disminución del rendimiento cuando se comparan con células adecuadamente humidificadas y en el caso contrario, pueden dañarse irreversiblemente los componentes debido a la presencia de agua líquida.

En el 2003, Atkins y cols. estudiaron los efectos de una deshidratación sistemática de las corrientes del gas oxidante y del combustible alimentadas para una configuración particular de la célula de combustible PEM usando un electrolito polimérico perfluorado. Tal y como esperaban, observaron una significativa pérdida en la potencia de salida cuando el nivel de humidificación disminuía. Sin embargo, observaron otro efecto inusual que involucraba fuertes períodos de fluctuación en la corriente cuando la humidificación disminuía. Este comportamiento transitorio y oscilante no ha sido estudiado ni entendido y es mucho más complicado de modelar que el funcionamiento en estado estacionario. Poco a poco, se está comprendiendo que los estudios de los comportamientos dinámicos de la célula tienen una gran importancia ya que para aplicaciones portátiles o automovilísticas las células de combustible van a sufrir procesos de encendido, apagado y diferentes necesidades de potencia (Chen y Zhou, 2008).

A lo largo de este trabajo se han estudiado diferentes casos en los que se observa este tipo de respuestas con períodos de fluctuación. Por ello se ha evaluado el efecto de las humedades de los gases oxidante y reductor alimentados a la célula y el efecto sobre este mismo tipo de respuestas de los caudales de los gases. Para ello han sido registradas las densidades de corriente generadas por la célula de combustible a diferentes condiciones de operación durante períodos de 2 horas.

8.1. CAUDAL DE GAS OXIDANTE

En primer lugar se ha estudiado la respuesta obtenida para diferentes caudales de gas oxidante (aire y oxígeno), para ello se han mantenido constantes el resto de las variables

de operación: temperatura de la célula, temperatura de humidificación de los gases y la presión.

8.1.1. CAUDAL DE AIRE

Los resultados obtenidos para los diferentes caudales de aire ensayados se muestran en la Figura 8.1. El caudal del gas oxidante se ha variado en un intervalo de 25 a 375 cm³/min. La válvula de hidrógeno permaneció cerrada. Las medidas de las respuestas transitorias se realizaron a 80 °C y a 3,4 atm. Los gases se humidificaron al 42 % y se calentaron a la temperatura de operación antes de entrar en la célula. El potencial de operación con el que se realizaron todas las medidas es de 0,3 V.

Como se puede observar en las diferentes gráficas, el tipo de respuesta obtenida presenta una fluctuación periódica. Para un caudal bajo de aire ($Q_{\text{aire}}=25 \text{ cm}^3/\text{min}$) la respuesta obtenida es relativamente estable. Al aumentar el caudal, la respuesta presenta unas fluctuaciones periódicas cuya amplitud en la densidad de corriente va disminuyendo a medida que el caudal de aire aumenta por encima de 50-75 cm³/min.

Una de las razones por las que se pueden dar este tipo de respuestas es que se produzcan ciclos de humidificación-secado (Atkins y cols., 2004). A caudales de aire bajos, el gas no es capaz de arrastrar el agua suministrada o producida en la reacción electroquímica y, por lo tanto, la humedad de la membrana llega a ser constante, lo que origina una respuesta estable de la densidad de corriente con el tiempo.

Para caudales superiores, se producen ciclos de secado-humidificación debido a que el caudal de gas es capaz de arrastrar el agua y de secar la membrana. Al secarse la membrana, la densidad de corriente generada disminuye y la membrana, en cierta medida, vuelve a rehidratarse aumentando de esta manera la densidad de corriente. Este ciclo se repite sucesivamente por lo que se observan dichas fluctuaciones periódicas.

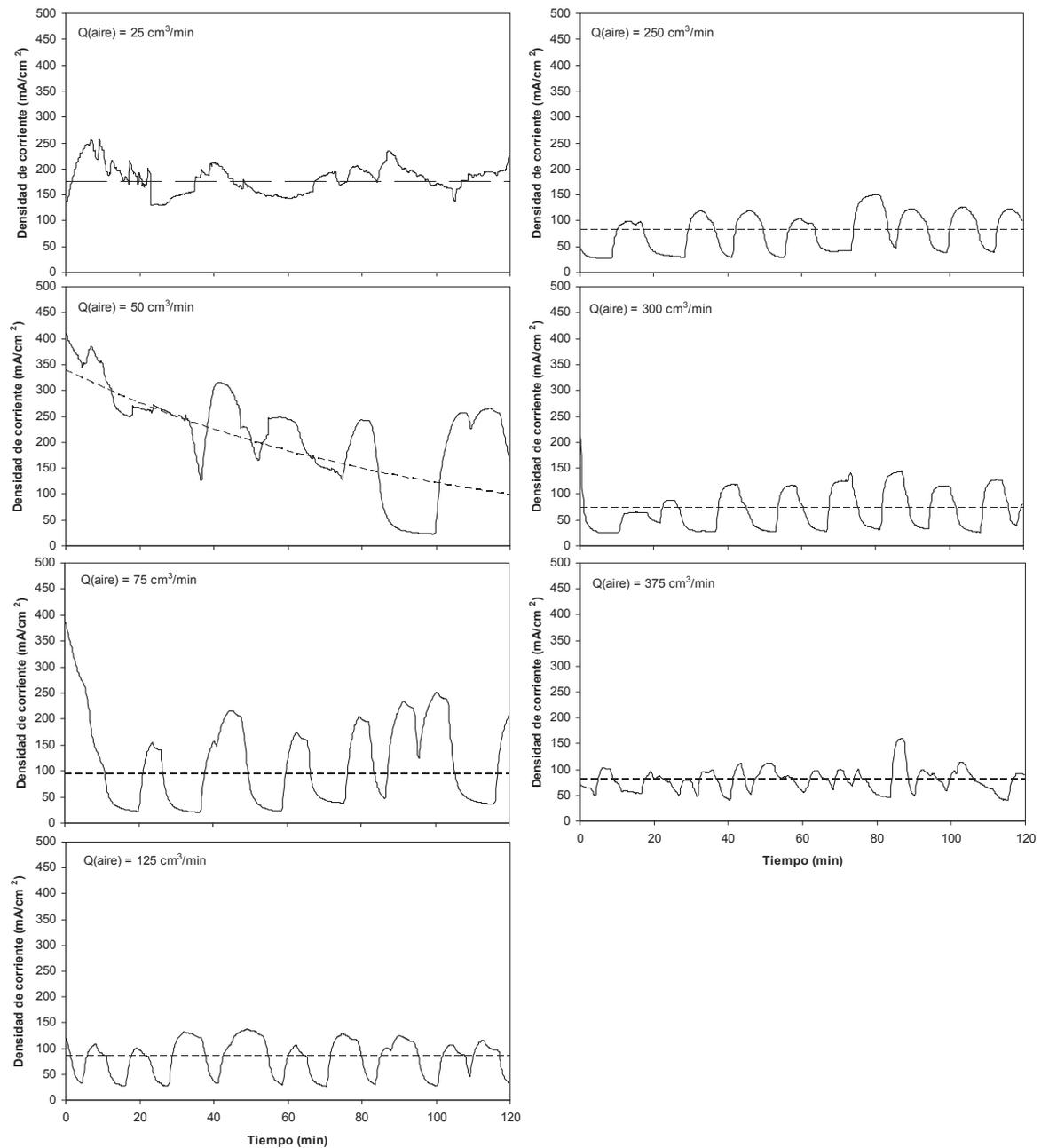


Figura 8.1. Respuestas obtenidas de la célula de combustible para diferentes caudales de aire en las siguientes condiciones de operación: válvula de hidrógeno cerrada, $P= 3,4 \text{ atm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{hum}}(\text{H}_2) = T_{\text{hum}}(\text{O}_2) = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ (Humedad= 42 %), $V=0,3\text{V}$, membrana protonada $T^a(\text{HNO}_3)$ ($140 \text{ }^\circ\text{C}$, 238 kg/cm^2 , 2 min).

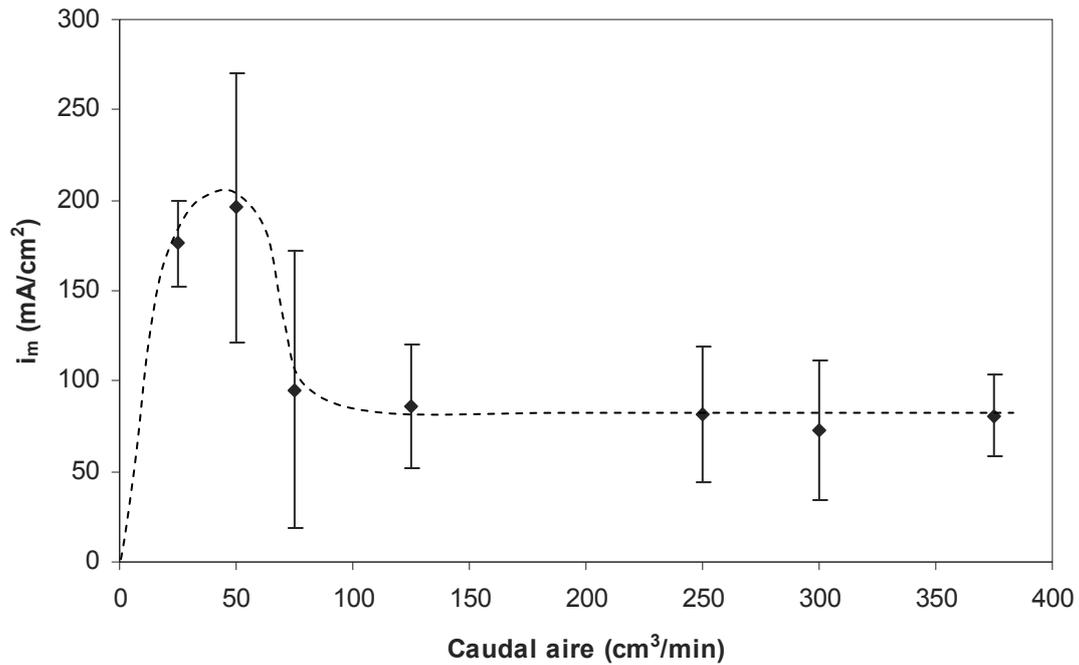


Figura 8.2. Representación gráfica de la intensidad media generada por la célula de combustible para diferentes caudales de aire. Condiciones de operación: válvula de hidrógeno cerrada, $P=3,4$ atm, $T = 80$ °C, $T_{hum}(H_2) = T_{hum}(O_2) = 60$ °C (Humedad = 42 %), $V=0,3V$, membrana protonada $T^a(HNO_3)$ (140 °C, 238 kg/cm², 2 min).

En la Figura 8.2 se muestra la intensidad media generada por la célula de combustible para los diferentes caudales de aire ensayados. Se observa que si se aumenta el caudal de aire por encima de 50 cm³/min, no se mejora el funcionamiento de la célula de combustible. Esto puede ser debido a que al aumentar el caudal del gas oxidante alimentado se acelera el proceso de secado de la membrana, lo que provoca que la potencia generada por la célula no se vea mejorada ni empeorada.

8.1.2. CAUDAL DE OXÍGENO

Al igual que para el aire, se realizaron las respuestas transitorias utilizando oxígeno como gas oxidante. El caudal del oxígeno se ha variado desde 25 cm³/min hasta 75 cm³/min manteniendo constantes el resto de las variables de operación: 3,4 atm, 80 °C, 42 % humedad de los gases y 0,3V. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8.3.

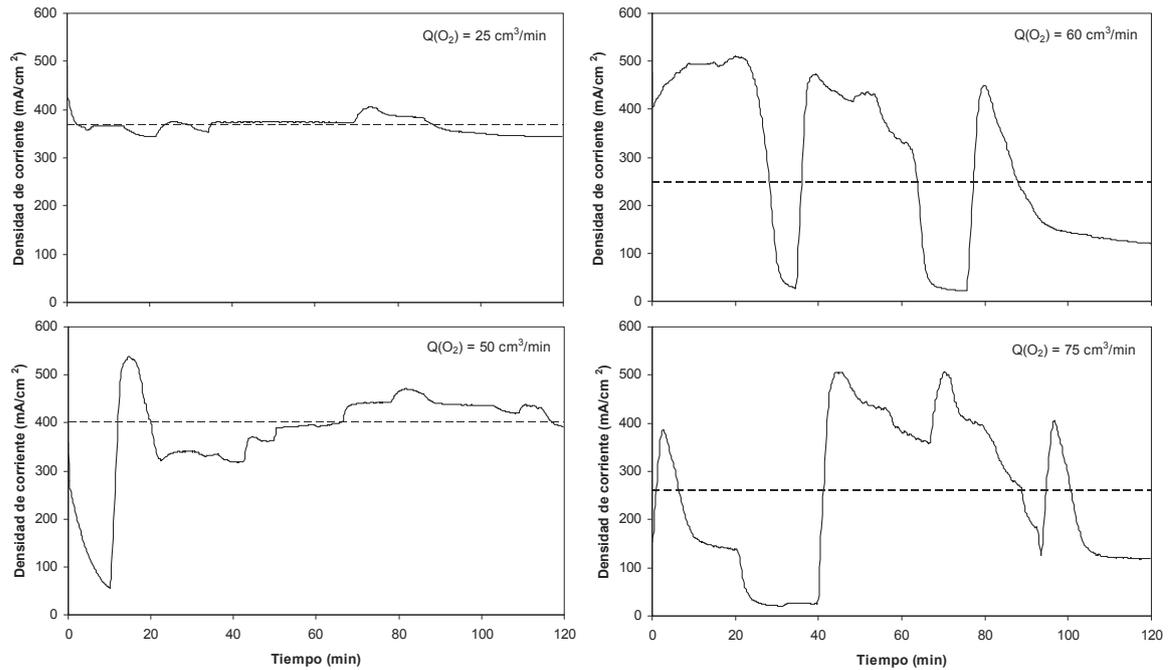


Figura 8.3. Respuestas obtenidas de la célula de combustible para diferentes caudales de oxígeno en las siguientes condiciones de operación: válvula de hidrógeno cerrada, $P= 3,4 \text{ atm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{hum} (H_2) = T_{hum} (O_2) = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ (Humedad = 42 %), $V=0,3V$ y membrana protonada ($H^+/Na^+/H^+$) ($140 \text{ }^\circ\text{C}$, 238 kg/cm^2 , 2 min).

Tal y como ocurre en el caso de alimentar aire como gas oxidante, si se emplea un caudal pequeño, la respuesta obtenida es muy estable y no se observan períodos de fluctuación. Al aumentar el caudal de oxígeno a $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, la respuesta presenta cierta inestabilidad pero sin llegar a presentar fuertes fluctuaciones. Para caudales mayores, la respuesta es totalmente inestable con fluctuaciones periódicas.

Tal y como se explica en el apartado anterior, los caudales altos son capaces de arrastrar parte del agua que contiene la membrana y que se produce gracias a la reacción electroquímica. Esto provoca el secado de la membrana y la aparición de ciclos de secado-humidificación durante el período de ensayo.

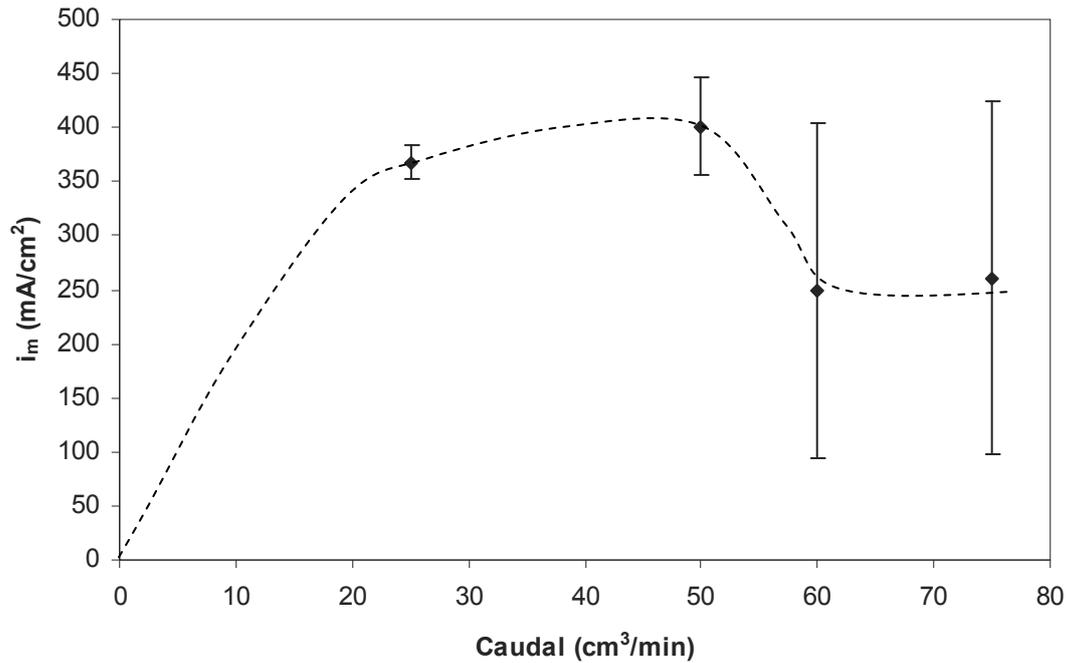


Figura 8.4. Representación gráfica de la intensidad media generada por la célula de combustible para diferentes caudales de oxígeno. Condiciones de operación: válvula de hidrógeno cerrada, $P=3,4$ atm, $T = 80$ °C, $T_{hum} (H_2) = T_{hum} (O_2) = 60$ °C (Humedad = 42 %), $V=0,3V$ y membrana protonada ($H^+/Na^+/H^+$) (140 °C, 238 kg/cm², 2 min).

En la Figura 8.4 se muestran los resultados obtenidos de intensidad media generada para los diferentes caudales de oxígeno ensayados. Al igual que en el caso del aire, se observa que hay un caudal (50 cm³/min) a partir del cual la densidad de corriente generada no aumenta al aumentar el caudal del gas alimentado y la amplitud de sus respuestas transitorias es mayor que para caudales menores.

8.2. HUMEDAD SIMÉTRICA

Se ha estudiado el efecto de la humedad tanto en el lado del ánodo como en el del cátodo. Para ello se han mantenido constantes todas las variables de operación excepto las temperaturas de humidificación del ánodo y del cátodo que se han mantenido iguales y se han ido variando para conseguir humedades desde el 42 % hasta el 120 %. En la Figura 8.5 se muestran los resultados obtenidos.

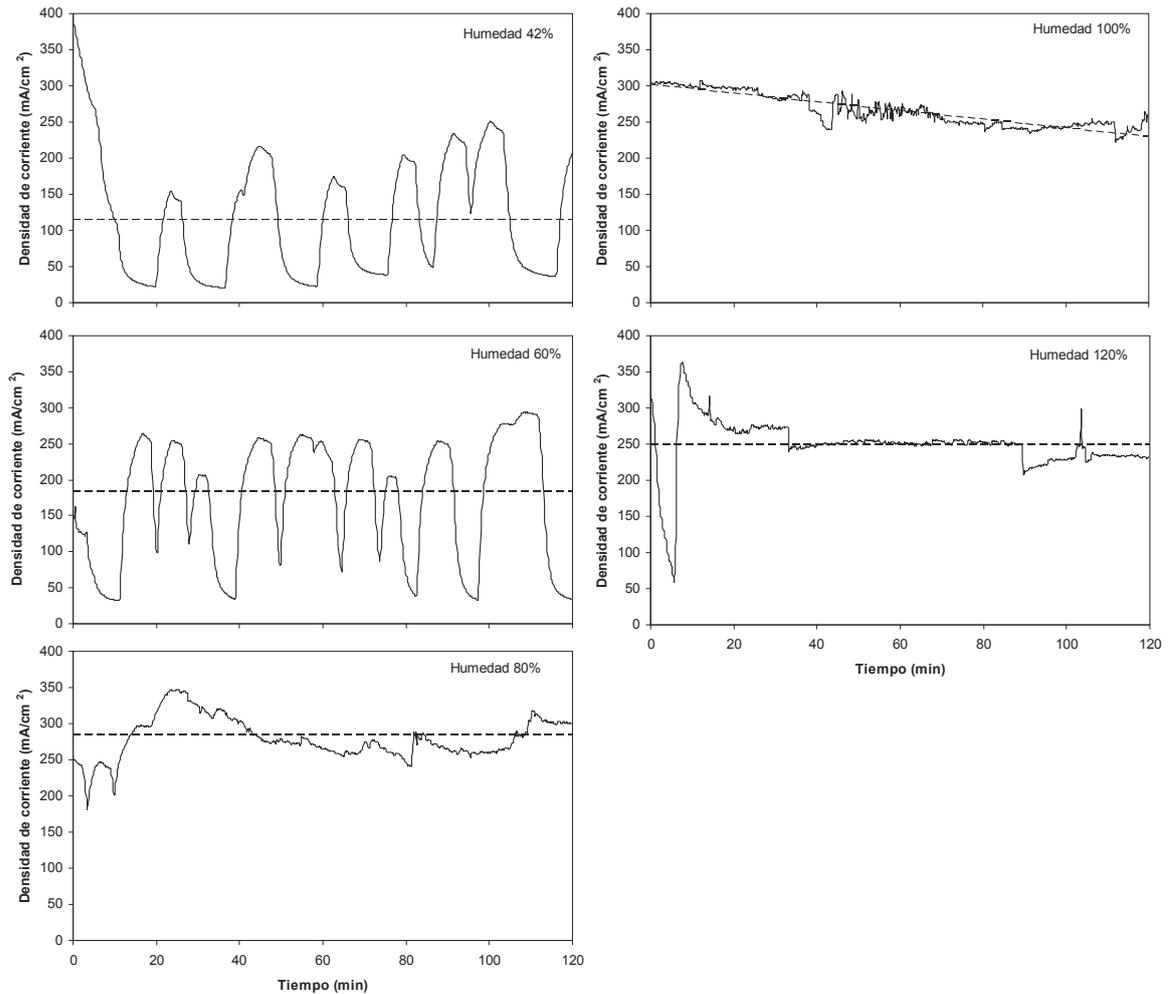


Figura 8.5. Respuestas obtenidas de la célula de combustible para diferentes humedades del ánodo y del cátodo en las siguientes condiciones de operación: válvula de hidrógeno cerrada, $Q_{(aire)} = 75 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P=3,4 \text{ atm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $V=0,3V$ y membrana protonada T^a (HNO_3) ($140 \text{ }^\circ\text{C}$, 238 kg/cm^2 , 2 min).

Como en los casos anteriores, utilizando humedades bajas, es decir, trabajando con baja disponibilidad de agua, aparece un comportamiento de fluctuaciones periódicas. En este caso, el suministro de agua no es el suficiente para que la potencia generada sea estable. Al igual que en los casos estudiados para el caudal, se producen ciclos en los que la membrana se seca y, por lo tanto, cae la densidad de corriente. En ese momento, el agua que se produce en la reacción electroquímica junto con el agua suministrada por los gases, vuelve a humedecer la membrana y aumenta la densidad generada. Estos ciclos se producen periódicamente y en el tiempo ensayado no se produce la estabilización de la respuesta obtenida.

Por el contrario, al aumentar las humedades de ambos lados de la célula se produce una respuesta uniforme. Para humedades simétricas del 80 %, la respuesta obtenida es

estable y uniforme. Pero al aumentar algo más la humedad (100 %, 120 %) la potencia generada, a pesar de ser uniforme, presenta una ligera tendencia a disminuir. Esto puede ser debido a que el agua suministrada es bastante alta y el balance entre el agua suministrada, el agua producida y el agua eliminada por el caudal de gas alimentado no es el adecuado. El caudal suministrado no es capaz de eliminar la suficiente cantidad de agua por lo que la membrana comienza a inundarse (Chen y Zhou, 2008).

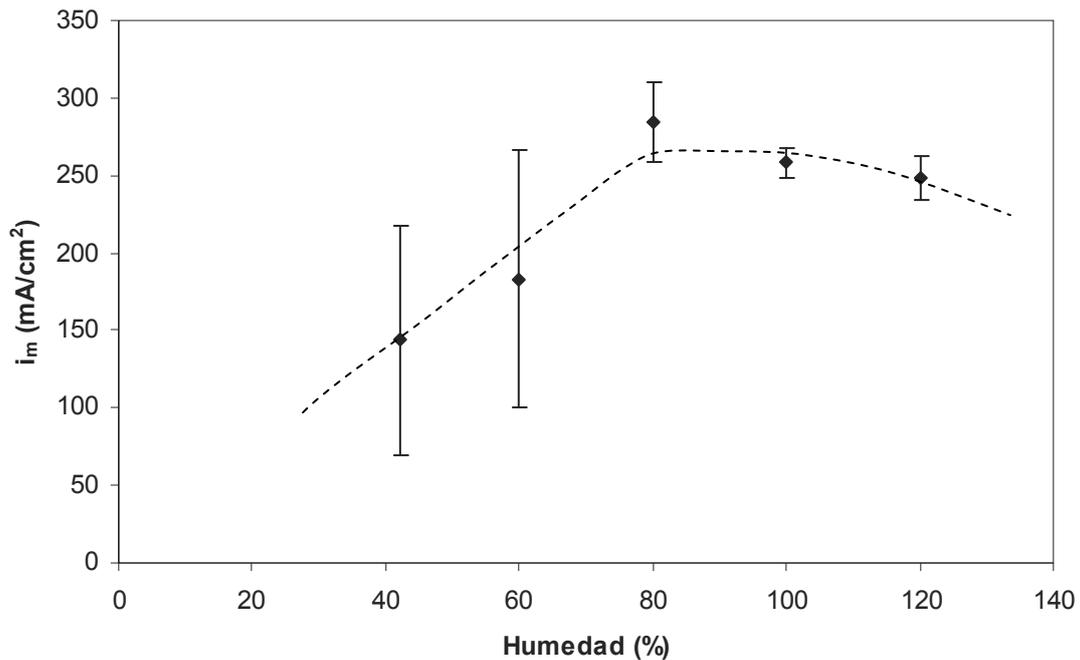


Figura 8.6. Representación gráfica de la intensidad media generada por la célula de combustible para diferentes humedades del ánodo y del cátodo. Condiciones de operación: válvula de hidrógeno cerrada, $Q_{(aire)} = 75 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P = 3,4 \text{ atm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 0,3V$ y membrana protonada T^a (HNO_3) ($140 \text{ }^\circ\text{C}$, 238 kg/cm^2 , 2 min).

Al representar la intensidad media generada frente a las humedades de los gases alimentados, se observa que al ir aumentando las humedades en ambos lados de la célula aumenta la intensidad media generada a la vez que disminuye la desviación producida. A una humedad del 80 % aparece un óptimo a partir de la cual la intensidad media generada disminuye, señal de que en la membrana comienza a haber gran cantidad de agua y se está comenzando a inundar.

8.3. HUMEDAD DEL CÁTODO

A continuación, se representan las respuestas transitorias que se producen al variar únicamente la humedad del cátodo manteniendo todas las demás variables de operación constantes ($Q_{\text{aire}} = 75 \text{ cm}^3/\text{min}$, 3,4 atm, 80 °C, 42 % humedad en el ánodo y 0,3V). En la Figura 8.7 se pueden observar las diferentes respuestas obtenidas.

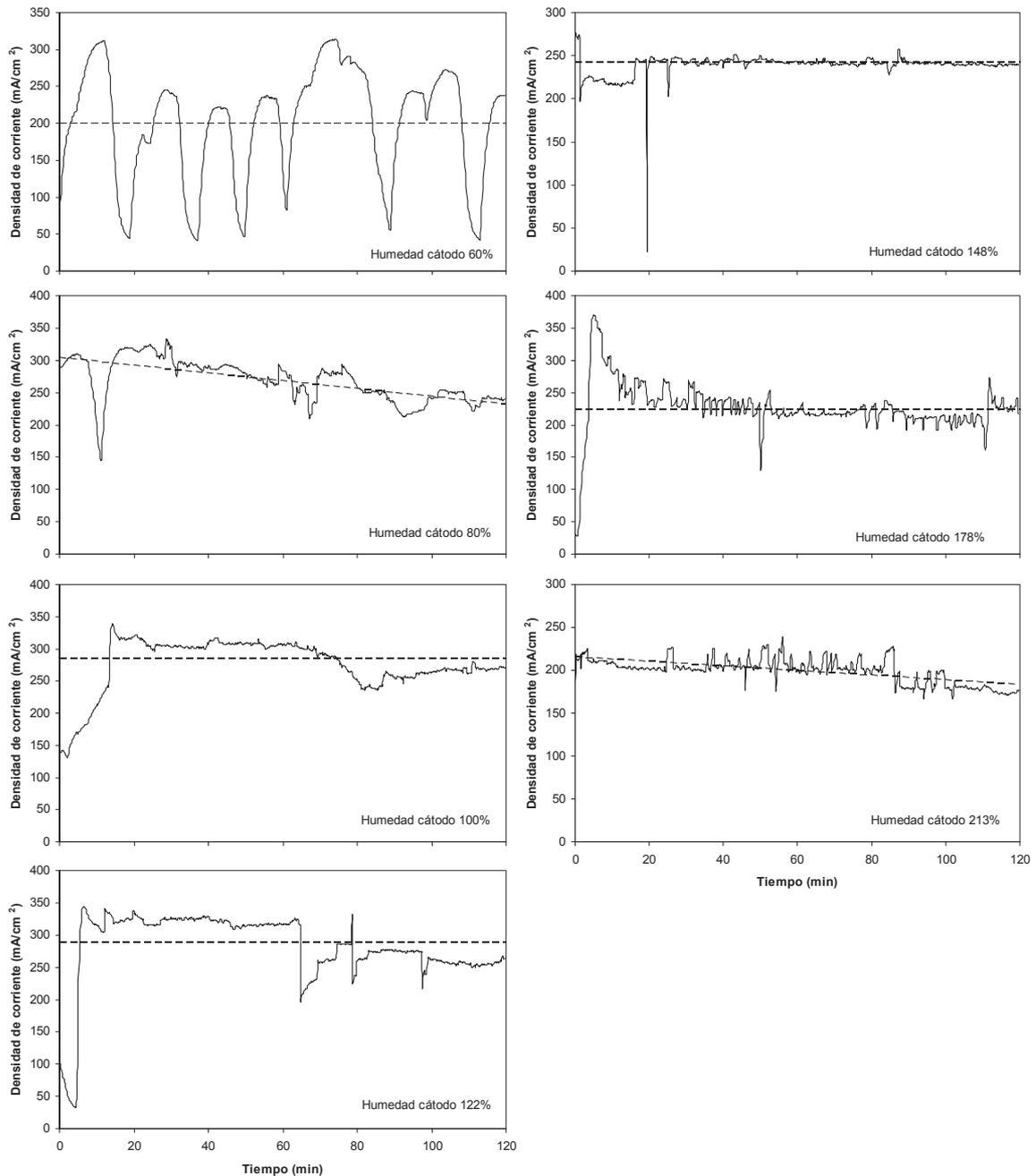


Figura 8.7. Respuestas obtenidas de la célula de combustible para diferentes humedades del cátodo en las siguientes condiciones de operación: válvula de hidrógeno cerrada, $Q_{(\text{aire})} = 75 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P=3,4 \text{ atm}$, $T = 80 \text{ °C}$, $T_{\text{hum}}(\text{H}_2)=60 \text{ °C}$ (42 % humedad), $V=0,3V$ y membrana protonada $T^a(\text{HNO}_3)$ (140 °C, 238 kg/cm², 2 min).

A bajas humedades en el cátodo, la potencia generada presenta un comportamiento fluctuante y periódico propio de los ciclos que anteriormente se han descrito. Al ir aumentando la humedad del cátodo, las respuestas obtenidas son más uniformes, presentando en algunos casos una tendencia a disminuir la densidad de corriente con el tiempo.

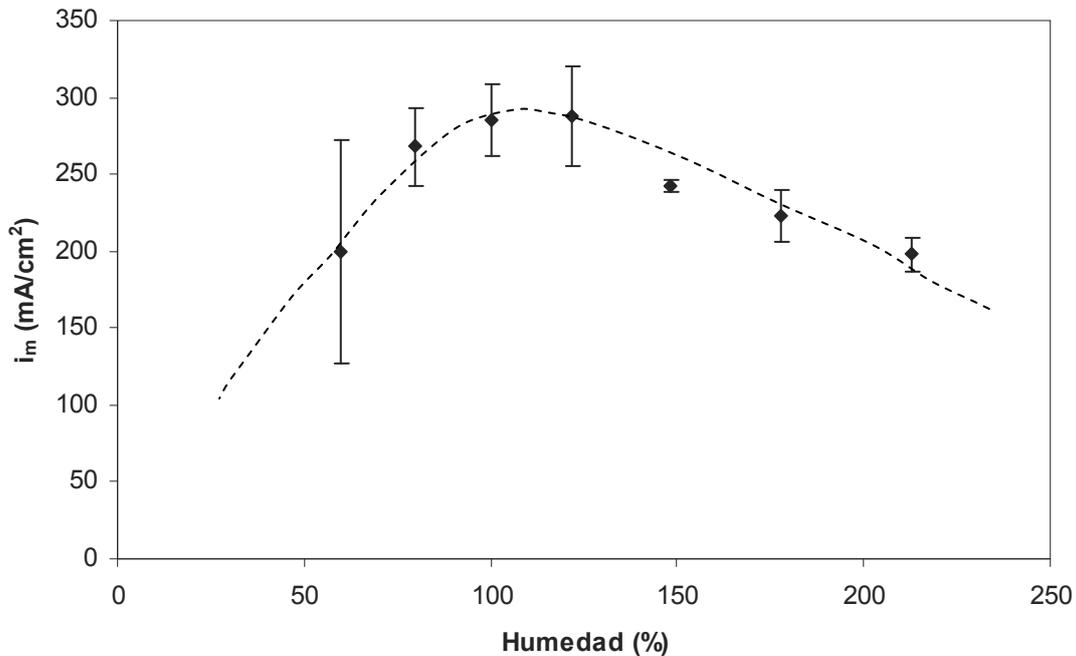


Figura 8.8. Representación gráfica de la intensidad media generada por la célula de combustible para diferentes humedades del cátodo. Condiciones de operación: válvula de hidrógeno cerrada, $Q_{(aire)} = 75 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P=3,4 \text{ atm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{hum} (H_2)=60 \text{ }^\circ\text{C}$ (42 % humedad), $V=0,3V$ y membrana protonada T^a (HNO_3) ($140 \text{ }^\circ\text{C}$, 238 kg/cm^2 , 2 min).

Observando la figura de la intensidad media frente a la humedad del cátodo, Figura 8.8, se observa la presencia de un óptimo. Al aumentar la humedad del cátodo desde 0 % hasta 120 %, la intensidad media generada por la célula de combustible va aumentando, no así la desviación producida que es menor debido a que la respuesta obtenida es más estable. Al realizar los ensayos con humedades superiores al 120 % la potencia generada va disminuyendo por una posible inundación de la membrana y los electrodos al suministrar una gran cantidad de agua.

Con el fin de observar el efecto que tiene el caudal de gas oxidante operando con la humedad óptima obtenida (120 %) se realizan una serie de experimentos manteniendo

constante esta humedad y variando el caudal del gas oxidante alimentado. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8.9.

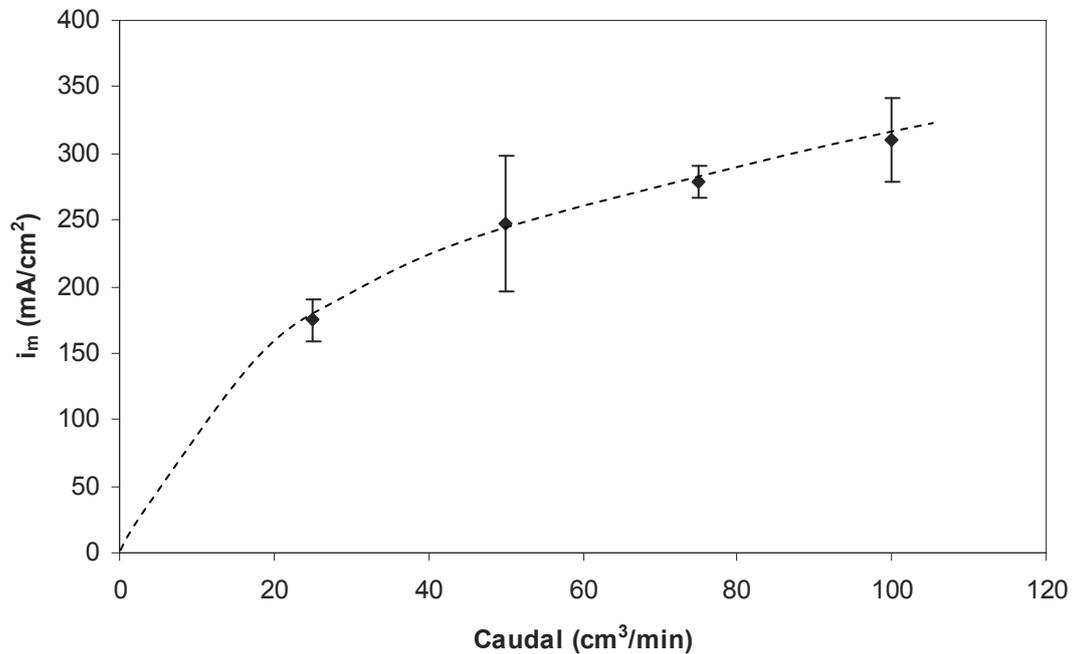


Figura 8.9. Representación gráfica de la intensidad media generada por la célula de combustible para diferentes caudales de aire en las condiciones de humedad del cátodo óptimas. Condiciones de operación: válvula de hidrógeno cerrada, $P= 3,4$ psi, $T = 80$ °C, $T_{hum} (H_2)=60$ °C (42 %), $T_{hum} (H_2)=90$ °C (120 %), $V=0,3V$. y membrana protonada $T^a (H_2O_2)$ (140 °C, 70 kg/cm² y 2 min)

Como se puede observar claramente, a medida que aumenta el caudal de aire alimentado aumenta la intensidad media generada. En esta gráfica no se observa ningún efecto de secado ni de inundación.

8.4. HUMEDAD DEL ÁNODO

Por último, se ha estudiado el efecto de la humedad del ánodo en las respuestas a lo largo del tiempo. Las respuestas obtenidas se muestran en la Figura 8.10.

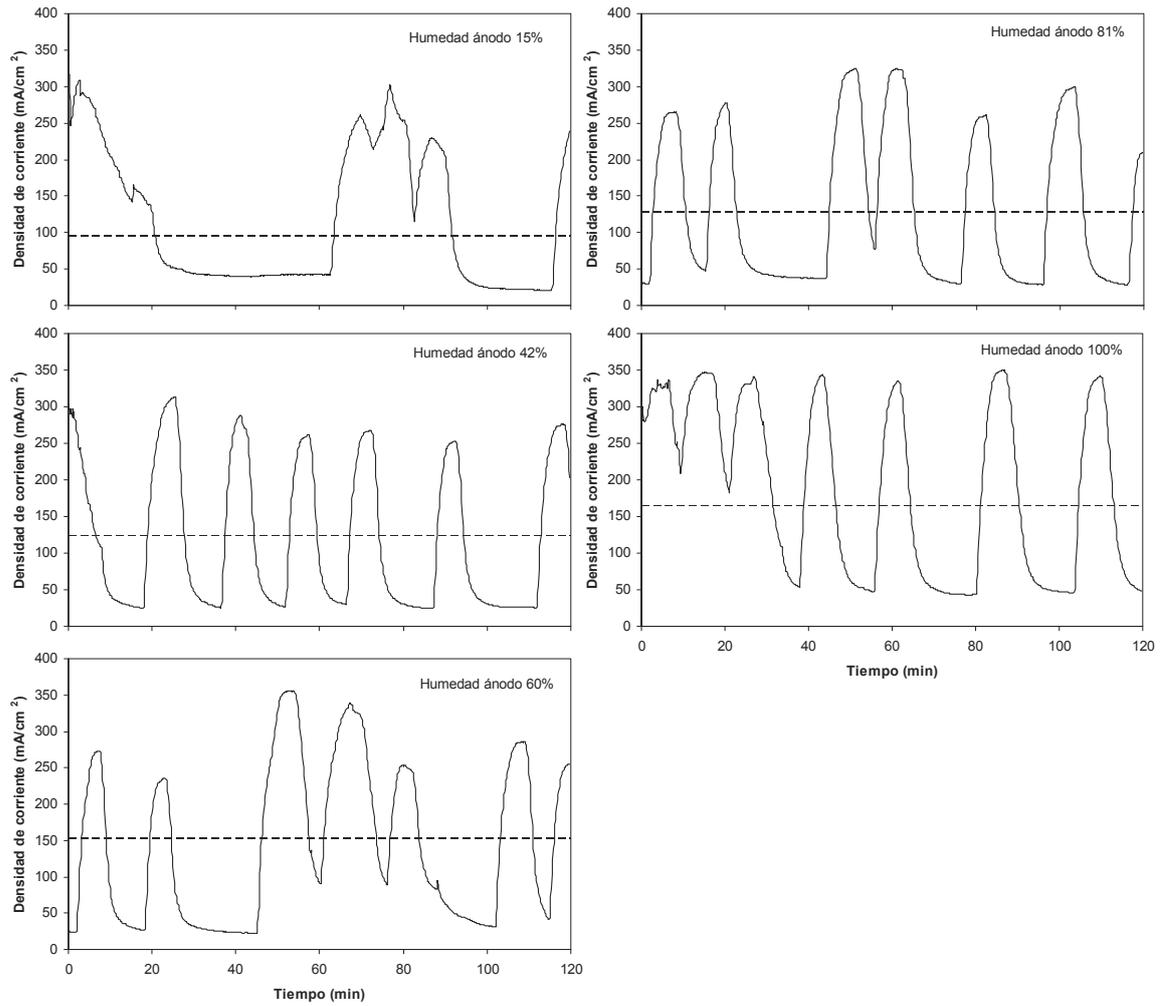


Figura 8.10. Respuestas obtenidas de la célula de combustible para diferentes humedades del ánodo en las siguientes condiciones de operación: válvula de hidrógeno cerrada, $Q_{(aire)} = 75 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P = 3,4 \text{ atm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{hum} (aire) = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ (42 % humedad), $V = 0,3 \text{ V}$ y membrana protonada $T^a (HNO_3)$ ($140 \text{ }^\circ\text{C}$, 238 kg/cm^2 , 2 min).

Tal y como se puede observar en esta figura, por mucho que se aumente la humedad del combustible suministrado no se obtiene una respuesta uniforme. Para todas las humedades ensayadas se obtienen respuestas oscilantes que presentan fluctuaciones periódicas.

Por lo tanto, se puede decir que la humedad que controla el proceso es la humedad del cátodo, ya que por mucho que se varíe la humedad del ánodo no se observa ninguna mejora en las respuestas obtenidas.

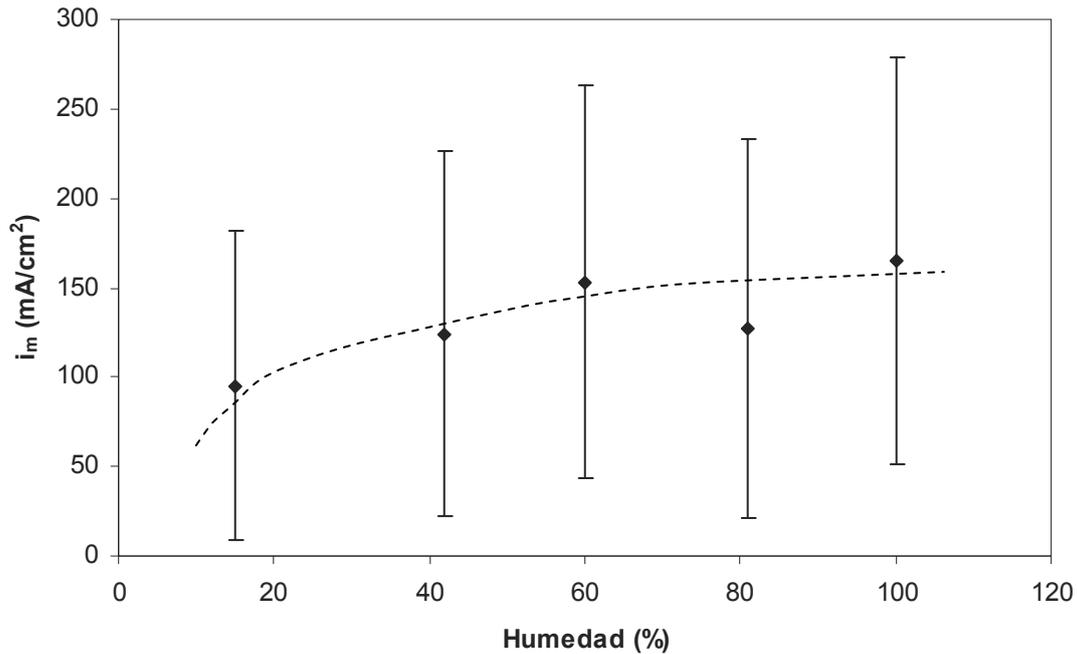


Figura 8.11. Representación gráfica de la intensidad media generada por la célula de combustible para diferentes humedades del cátodo. Condiciones de operación: válvula de hidrógeno cerrada, $Q_{(aire)} = 75 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P = 3,4 \text{ atm}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{hum} (aire) = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ (42 % humedad), $V = 0,3V$ y membrana protonada T^a (HNO_3) ($140 \text{ }^\circ\text{C}$, 238 kg/cm^2 , 2 min).

Observando la Figura 8.11, se puede ver que al aumentar la humedad del ánodo no se mejora en gran medida la densidad de corriente media generada. De igual manera, se puede observar que en todos los experimentos realizados la desviación producida es bastante elevada.

8.5. ANÁLISIS DE LAS RESPUESTAS TRANSITORIAS MEDIANTE UN MODELO DE GESTIÓN DE LA HUMEDAD

8.5.1. COMPORTAMIENTO TRANSITORIO DE LAS CÉLULAS DE COMBUSTIBLE

Como se ha visto en los anteriores apartados uno de los problemas de las células de combustible PEM que no se ha resuelto todavía es la gestión del agua, es decir, controlar el contenido acuoso de la membrana asegurando su buen funcionamiento bajo muy diferentes cargas o potencias. Actualmente, para resolver este problema se emplean equipos que controlan la humedad de los gases pero hacen que se encarezca el coste del

sistema. Hoy en día, se están llevando a cabo un gran número de investigaciones en el desarrollo de nuevos materiales (Ramani y cols., 2004), en el estudio de los parámetros de trabajo (Amirenejad y cols., 2006), y en el desarrollo de nuevos métodos de humidificación (Wang y cols., 2005).

El problema de la gestión del agua se da cuando las células de combustible trabajan bajo necesidades de cargas variables, como en el caso del transporte donde la potencia generada por los motores cambia dependiendo de la demanda (Parrondo y cols., 2008). Cuando la célula opera a una densidad de corriente fija, el agua producida por la reacción electroquímica puede equilibrarse con las pérdidas de agua en el gas de escape, por lo que la humedad de los gases alimentados a la célula se puede controlar. Las pérdidas óhmicas están fuertemente influenciadas por las condiciones de carga variable debidos a los tiempos de respuesta del sistema.

El análisis del comportamiento transitorio del sistema permite estudiar la respuesta de una célula comercial durante el arranque, la reserva y el apagado. Cuando se modifican las variables de operación de las células de combustible bajo estado estacionario, la potencia generada por la célula va cambiando con el tiempo hasta alcanzar un nuevo estado estacionario. La curva de respuesta puede utilizarse para obtener información útil de la dinámica del sistema, la cual se debe al transporte de corriente, a la transferencia de masa, a los cambios en las propiedades eléctricas con el contenido de agua y a la reacción electroquímica.

Los principales problemas que se dan en la operación de una célula de combustible PEM están relacionados con el secado de la membrana y del electrodo, lo cual aumenta las pérdidas óhmicas, y da lugar a una caída en la potencia generada. Con el fin de analizar la respuesta del sistema se ha planteado un modelo teórico y se han llevado a cabo una serie de experimentos para su verificación.

Estos experimentos se llevaron a cabo alimentado un caudal de 50 cm³/min de oxígeno y 100 cm³/min de hidrógeno a una presión de 4,4 atm. La carga se fijó en un valor deseado y el sistema se dejó evolucionar hasta alcanzar un estado estacionario. La respuesta del sistema fue registrada desde un estado estacionario inicial hasta alcanzar un nuevo estado estacionario diferente. En estos experimentos, el voltaje se varió de 0,1

a 0,6 V (disminución de la corriente) y de 0,6 a 0,1V (aumento de la corriente) de tal manera que se obtuvieron las respuestas transitorias de la célula de combustible a diferentes temperaturas tal y como se muestra en la Figura 8.12.

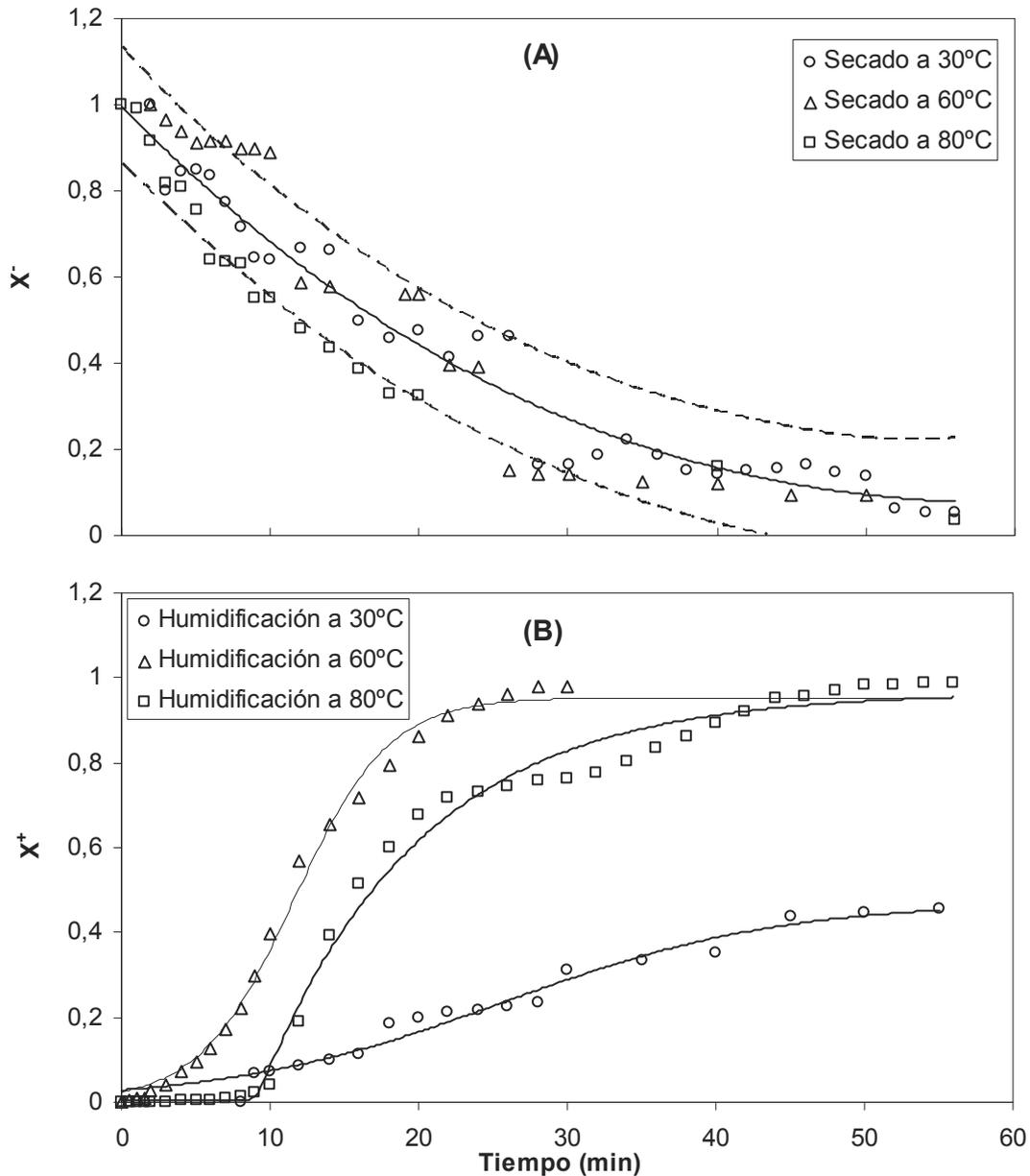


Figura 8.12 Potencia generada por la célula de combustible para (A) respuestas de disminución de la densidad de corriente a 0,6 V (B) respuestas de aumento de la densidad de corriente a 0,1 V. Condiciones de operación: temperatura de operación 30, 60 y 80 °C, presión 4,4 atm, $Q(O_2)=50 \text{ cm}^3/\text{min}$, $Q(H_2)=100 \text{ cm}^3/\text{min}$, gases alimentados secos.

Se utilizan variables adimensionales para representar y normalizar los resultados experimentales con el fin de realizar una comparación y un análisis adecuado de los datos.

$$X^+ = I - \frac{P_e - P_{e\infty}}{P_{e0} - P_{e\infty}} \quad \text{para las respuestas de aumento de la densidad de corriente (8.1)}$$

$$X^- = \frac{P_e - P_{e\infty}}{P_{e0} - P_{e\infty}} \quad \text{para las respuestas de disminución de la densidad de corriente (8.2)}$$

donde P_e es la potencia dependiente del tiempo que es producida por la célula de combustible y, P_{e0} y $P_{e\infty}$ son los correspondientes valores iniciales y finales que se muestran en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1. Potencia inicial y final producida por la célula de combustible en el estudio del comportamiento dinámico.

Voltaje de operación (V)	Temperatura (°C)	P_0 (mW/cm²)	P_∞ (mW/cm²)
0,6	30	54,1	46,6
	60	84,8	23,3
	80	93,5	0,1
0,1	30	173,1	178,0
	60	131,0	165,0
	80	0,1	226,0

Las respuestas de disminución de la densidad de corriente (Figura 8.12A) parece seguir el mismo patrón si tenemos en cuenta lo importante que es la variabilidad de los datos sobre todo al comienzo de los experimentos. Por lo tanto, tienen la misma cinética de disminución. Las respuestas de aumento de la densidad de corriente (Figura 8.12B) se comportan de manera diferente. Existen grandes diferencias entre las respuestas obtenidas a las tres temperaturas ensayadas. A bajas densidades de corriente, la velocidad del cambio aumenta con la temperatura, sin embargo a altas intensidades el aumento en la temperatura disminuye la velocidad del cambio de potencia. Este comportamiento se explica en profundidad más adelante usando el modelo desarrollado. El ruido observado en algunas de las curvas obtenidas esta probablemente causado por el control manual del sistema empleado.

8.5.2. MODELO DE GESTIÓN Y PARÁMETROS DEL MODELO

Como se ha comentado en varios ocasiones anteriormente, a las células de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) se alimenta hidrógeno, el cual se oxida en el ánodo, y oxígeno, el cual se reduce en el cátodo. Los protones liberados durante la oxidación del combustible son transportados a través de la membrana de

intercambio protónico (PEM) al cátodo. Debido a que la membrana no es eléctricamente conductora, los electrones liberados viajan desde el ánodo a través de un circuito eléctrico externo, generando electricidad que puede ser empleada en varios dispositivos. Esta visión simplificada involucra varios procesos físicos y electroquímicos que se pueden observar esquemáticamente en la siguiente figura.

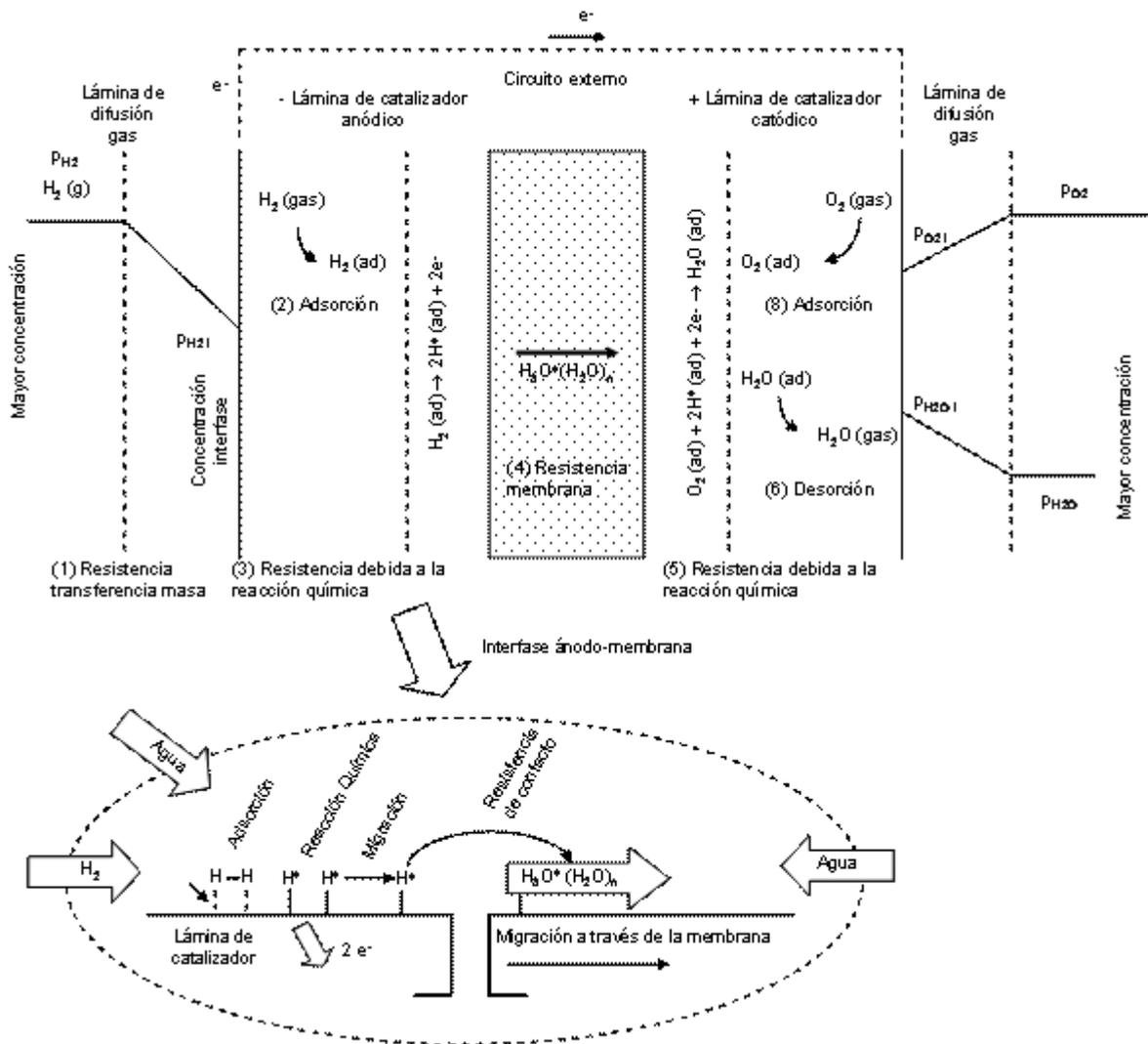


Figura 8.13 Principales procesos físicoquímicos que se producen en la operación de la célula de combustible PEM.

El funcionamiento de una célula de combustible puede describirse macroscópicamente mediante analogías con un sistema eléctrico, con resistencias que describen los flujos en diferentes etapas del proceso. Estas resistencias tienen en cuenta los diferentes procesos involucrados, tales como la conducción eléctrica, la transferencia de materia y las reacciones químicas, como se muestra en la Figura 8.13. Las resistencias individuales

pueden ser combinadas usando una analogía con la ley de Ohm para dar las resistencias totales.

El flujo de los reactivos y productos a través de las diferentes fases y la densidad de corriente generada están relacionados a través de la reacción estequiométrica. Para los procesos involucrados, la fuerza impulsora es el gradiente o salto en el potencial electroquímico de las especies. El flujo másico o la corriente eléctrica está producido debido a la fuerza impulsora, la cual deriva del gradiente de energía potencial (potencial electroquímico) o, en un amplio escenario, exergía, que describe la energía útil que puede ser recuperada del sistema.

El flujo es proporcional a la fuerza impulsora, siendo la constante de proporcionalidad el inverso de la resistencia o la conductividad del sistema (movilidad iónica en el caso de la electromigración del protón). Esta suposición es equivalente a la aproximación de Maxwell-Stefan, la cual asume que las pérdidas de energía son debidas a la fricción en una escala atómica (Krishna y cols., 1997).

La migración iónica a través de la membrana está impulsada por el gradiente del potencial electroquímico (Ecuación 8.3). La constante de proporcionalidad es la movilidad iónica a través de la membrana, la cual es el inverso de la resistencia total del sistema al flujo iónico:

$$v_i = J_i / C_i = -\frac{D_i z_i F}{RT} \nabla \bar{\mu}_i = u_i (-\nabla \bar{\mu}_i) = \frac{-\nabla \bar{\mu}_i}{r_i} \quad (8.3)$$

donde v_i es la velocidad de electromigración, J_i el flujo molar, C_i la concentración del ión, D_i es el coeficiente de difusión, z_i la carga del ión, F es la constante de Faraday, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, $\bar{\mu}_i$ el potencial electroquímico, u_i la movilidad del ión y r_i la resistencia total al flujo. Esta ecuación tiene en cuenta el flujo debido a la fuerza difusional y a la fuerza eléctrica, y puede ser derivada usando la aproximación de Maxwell-Stefan de la transferencia de masa. El potencial electroquímico se define por la siguiente ecuación:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i + \phi \quad (8.4)$$

donde μ_i^0 es el potencial químico de referencia, a_i es la actividad del ión y ϕ el potencial eléctrico. El potencial electroquímico es la capacidad de producir trabajo útil. Mientras se produce un flujo iónico, las fuerzas de fricción actúan a escala atómica manteniendo una velocidad de migración constante que equilibra las pérdidas de la fuerza electroquímica.

Bajo condiciones de operación normales, las células de combustible operan en un régimen cinético controlado por la resistencia iónica de la membrana a la electromigración de protones del ánodo al cátodo. Este estado de trabajo, normalmente denominado zona óhmica, se caracteriza en la gráfica corriente-voltaje por una línea recta con una pendiente negativa. La corriente eléctrica que pasa a través de la membrana debería ser principalmente debida al transporte de protones (conducción iónica) con una pequeña proporción debida a la corriente total de electrones (conducción eléctrica).

La resistencia de la membrana al flujo de protones depende principalmente del número y del estado físico de los canales iónicos dentro del catalizador, es decir, del contenido de agua de la membrana. Un bajo contenido de agua está relacionado con una alta resistencia de la membrana y altas pérdidas óhmicas que disminuyen la potencia de la célula. El contenido de agua de la membrana está afectado por las condiciones de trabajo de la célula de combustible: temperatura, presión, humedad relativa de los gases, etc.

Algunos aspectos de las células de combustible deben ser resueltos para mejorar la gestión del agua y la operación del sistema en condiciones de estado no estable, con algunas aproximaciones analíticas, semiempíricas y mecánicas para el modelado de las células y de los stacks han sido ya mencionados en la bibliografía (Weber y Newman, 2004; Um y Wang, 2004; Haraldsson y Wipke, 2004; Bernardi y Verbrugge, 1991).

Los métodos analíticos describen la operación de la célula de combustible por medio de un modelo paramétrico que lleva a una aproximación de la curva de polarización. El método analítico describe las pérdidas de voltaje como una suma de las polarizaciones de activación, óhmica y de concentración. Las pérdidas por activación son modeladas usando la ecuación de Tafel, las pérdidas óhmicas a través de la resistencia constante de la membrana y la polarización de concentración usando una relación empírica (Standaert y cols., 1996).

Los modelos semiempíricos combinan ecuaciones teóricas derivadas de leyes fundamentales de la física con relaciones empíricas que se utilizan cuando el fenómeno físico es difícil de modelar. Este tipo de modelos es el que más comúnmente se encuentra en la literatura (Springer y cols., 1991; Amphlett y cols., 1995; Maggio y cols., 2001).

Los modelos mecanísticos describen con bastante precisión los procesos que tienen lugar durante la operación de una célula de combustible y por ese motivo han sido objeto de estudio de bastantes autores (Weber y Newman, 2004; Bernardi y Verbrugge, 1991; Patankar, 1980).

El estudio experimental y la evaluación de los parámetros operacionales de las células de combustible son un complemento para el desarrollo del modelo que se emplea para simular y seleccionar las condiciones óptimas de operación con el fin de mejorar la gestión del agua. Las PEMs requieren una precisa gestión del agua mediante el control de la humidificación de los gases para dar a la membrana la cantidad de agua necesaria con el fin de prevenir su deshidratación que ocasionaría mayores pérdidas óhmicas o la inundación del cátodo lo que originaría una disminución del transporte de masa en el conjunto membrana-electrodo.

El modelo mecanístico usado aquí describe el transporte de corriente a través de la membrana (Shah y cols., 2007) teniendo en cuenta los procesos físico-químicos indicados y estableciendo la relación entre los perfiles de agua y el flujo de protones a través de la membrana, especialmente con relación a la distribución del contenido de agua. El principal objetivo de este trabajo es el análisis, usando un modelo simple, de los cambios de agua dentro de la membrana durante las variaciones en la carga. Estos

cambios originan importantes modificaciones en las condiciones de trabajo que producen respuestas transitorias, las cuales pueden ser analizadas para obtener datos útiles.

Modelo unidimensional del transporte iónico a través de células de combustible PEM.

El transporte iónico a través de la membrana de intercambio iónico en una célula de combustible puede ser modelado usando las ecuaciones que se muestran a continuación, las cuales describen el transporte de agua y la transferencia de carga a través de la membrana en un sistema unidimensional.

El transporte de agua a través de la membrana es debido a dos fenómenos: el arrastre electro-osmótico y la difusión molecular. La difusión de agua se describe por la Ecuación 8.3, la cual se simplifica de la siguiente manera:

$$J_{W,dif} = -D_W \frac{dW}{dx} \quad (8.5)$$

donde $J_{W,dif}$ es el flujo de agua debido al gradiente de concentraciones ($mol/m^2 s$), D_W el coeficiente de difusión de Fick (m^2/s) y W es la concentración de agua dentro de la membrana (mol/m^3).

El arrastre electro-osmótico es debido a la corriente eléctrica transportada por los protones a través de la membrana. Los protones tienen una estructura de hidratación compuesta por bastantes moléculas de agua que se arrastran durante el movimiento de los protones:

$$J_{W,arrastre} = \zeta \frac{i}{F} \quad (8.6)$$

donde $J_{W,arrastre}$ es el flujo de agua ($mol/m^2 s$) debido al arrastre electro-osmótico, i la densidad de corriente (A/m^2), i/F el flujo de protones ($mol/m^2 s$) y ζ el coeficiente de arrastre electro-osmótico (*moléculas de agua transportadas por protón*).

El flujo total es la suma de los flujos de difusión y de arrastre (Ecuaciones 8.5 y 8.6):

$$J_W = J_{W,dif} + J_{W,arrastr} \quad (8.7)$$

El balance de materia de agua dentro de la membrana da lugar a la siguiente ecuación diferencial parcial (PDE):

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-D_w \frac{\partial W}{\partial x} \right) + \frac{1}{F} \frac{\partial}{\partial x} (\zeta i) \quad (8.8)$$

Durante la operación en estado estacionario, W no varía con el tiempo y la densidad de corriente, i , no depende de la coordenada x , por lo que la Ecuación 8.8 se simplifica a la siguiente expresión:

$$\frac{d}{dx} \left(-D_w \frac{dW}{dx} \right) + \frac{i}{F} \frac{d\zeta}{dx} = 0 \quad (8.9)$$

Lo que significa que durante el estado estacionario dentro de la membrana el transporte electro-osmótico debería equilibrarse con el gradiente difusional. Esta ecuación debería resolverse en el dominio $[0 \delta]$, donde δ es el espesor de la membrana, con las siguientes condiciones límite.

En el lado del ánodo ($x=0$), el flujo neto de agua viene determinado por la humedad relativa de los gases y del electrodo. Estas pérdidas de agua en la membrana están relacionadas con la temperatura en la superficie de la membrana y la concentración de agua en la fase gas. El flujo puede expresarse usando la siguiente expresión:

$$N_a = \frac{1}{S} \frac{Q_a P_{v0}}{RT} (RH_s^* - RH_a) \quad (8.10)$$

donde N_a es el flujo de agua en el lado del ánodo ($mol/m^2 s$), Q_a la velocidad del flujo del combustible (m^3/s), p_{v0} la presión de vapor (Pa) del agua pura, RH_a la humedad del gas que entra en los canales del ánodo (%), RH_s^* la humedad del gas que sale del compartimento del ánodo y S es el área del MEA (m^2). En este modelo, se asume el equilibrio local en la superficie del polímero entre la membrana y el gas.

En el lado del cátodo ($x=\delta$), hay pérdidas de agua debidas a la transferencia de masa de la superficie de la membrana a la fase gas que fluye hacia la región del cátodo. En este electrodo, se da la reacción de reducción del oxígeno que produce agua, y por lo tanto la condición límite debe tener en cuenta la transferencia de agua y su producción electroquímica:

$$N_c = \frac{1}{S} \frac{Q_c P_{v0}}{RT} (RH_c^* - RH_c) - \frac{i}{2F} \quad (8.11)$$

donde N_c es el flujo de agua en el cátodo ($mol/m^2 s$), Q_c la velocidad del flujo del oxígeno (m^3/s), RH_c la humedad del gas que entra en los canales del cátodo, RH_c^* la humedad del gas que abandona el compartimento del cátodo y $i/2F$ es la cantidad de agua generada por la reacción electroquímica ($mol/m^2 s$).

Las pérdidas de voltaje a través de la membrana pueden ser calculadas usando la ley de Ohm:

$$i = \sigma E = \sigma \left(-\frac{d\phi}{dx} \right) \quad (8.12)$$

donde i es la densidad de corriente (A/m^2), σ la conductividad de la membrana (S/m), E el campo eléctrico (V/m) y ϕ es el potencial eléctrico (V). A través de la membrana, la densidad de corriente es constante bajo operación en estado estacionario, y por lo tanto, su gradiente es cero dando lugar a la Ecuación 8.13 que describe el transporte de corriente:

$$-\frac{d}{dx} \left(\sigma \frac{d\phi}{dx} \right) = 0 \quad (8.13)$$

Esta ecuación debe resolverse en el dominio $[0 \delta]$ con las siguientes condiciones límite

$$i_{x=0} = i \quad (\text{lado del ánodo}) \quad (8.14)$$

donde $i_{x=0}$ es la densidad de corriente neta (A/m^2) que genera la membrana en el ánodo y i es la condición (un valor fijo). En el lado del cátodo, la condición límite utilizada es un potencial fijo de referencia:

$$\phi_{x=\delta} = \phi_{ref} = 0 \quad (\text{lado del cátodo}) \quad (8.15)$$

Las ecuaciones anteriores si se resuelven usando las condiciones límite especificadas, describen el comportamiento de la membrana de intercambio iónico bajo diferentes condiciones de operación isotérmicas. La solución proporciona el perfil de agua dentro de la membrana y la caída de potencial que se produce debido a las pérdidas óhmicas. Las ecuaciones deben ser resueltas teniendo en cuenta la dependencia de la conductividad de la membrana (σ) y el coeficiente de difusión del agua (D_w) con el contenido de agua de la membrana.

Springer y cols., encontraron una correlación entre la conductividad de la membrana, el coeficiente de difusión y el coeficiente de arrastre electro-osmótico. La conductividad de la membrana está relacionada con el contenido de agua de la membrana mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = (\alpha_1 \lambda + \alpha_2) \exp[\alpha_3 (1/303 - 1/T)] \quad (8.16)$$

donde σ es la conductividad de la membrana (S/m), $\alpha_1(S/m)$, $\alpha_2 (S/m)$ y α_3 (adimensional) son los parámetros de la Ecuación 8.16 que se muestran en la Tabla 8.2., T es la temperatura absoluta (K) y λ es el contenido en agua expresado como moléculas de agua por molécula de grupo activo. Los valores de los parámetros que se utilizan para resolver este modelo pueden ser encontrados en bibliografía para las membranas que comúnmente se usan, tales como el Nafion[®].

Tabla 8.2. Parámetros usados para estimar σ y D_w (Ecuaciones 8.16 y 8.17) y λ (Ecuación 8.20)

σ			D_w			λ (isoterma de Chung-Pfost)		
α_1^a	0,5139	S/m	β_1^a	$2,563 \times 10^{-10}$	m^2/s	A^0	0,708	mol/J
α_2^a	-0,326	S/m	β_2^a	$-3,3 \times 10^{-11}$	m^2/s	B^0	0,42	mol SO ₃ /mol H ₂ O
α_3^a	1268	K	β_3^a	$2,64 \times 10^{-12}$	m^2/s			
			β_4^a	$-6,71 \times 10^{-14}$	m^2/s			
			β_5^a	2416		K		

^a Springer y col., 1991 ^b Obtenidas experimentalmente

El coeficiente de difusión del agua dentro de la membrana depende también del grado de hidratación (λ). Para un grado de hidratación $\lambda > 4$, donde se observa el pico en el coeficiente de difusión, se aplican las siguientes expresiones:

$$D_w = (\beta_1 + \beta_2 \lambda + \beta_3 \lambda^2 + \beta_4 \lambda^3) \exp[\beta_5 (1/303 - 1/T)] \quad (8.17)$$

El coeficiente de arrastre electro-osmótico (ζ) sigue la siguiente dependencia con el grado de hidratación de la membrana:

$$\zeta = \frac{2,5\lambda}{22} \quad (8.18)$$

La Ecuación 8.9 utilizada para modelar el transporte de agua a través de la membrana puede expresarse en función del grado de hidratación ($\lambda = W/\rho Q$), dando lugar a la siguiente ecuación:

$$\frac{d}{dx} \left(-D_w \frac{d\lambda}{dx} \right) + \frac{2,5i}{22\rho Q F} \frac{d\lambda}{dx} = 0 \quad (8.19)$$

donde Q es la capacidad de intercambio ácido ($mol H^+/kg$ de membrana seca) y ρ la densidad de la membrana (kg/m^3), la cual se asume que es constante.

La presión de vapor del agua en fase gas está relacionada con el contenido de humedad en la superficie de la membrana por la isoterma de Chung-Pfost (Ecuación 8.20) y se asume que se encuentra en equilibrio.

$$\lambda = \frac{1}{B} \left[\ln \left(\frac{A}{RT} \right) - \ln(-\ln a) \right] \quad (8.20)$$

donde a es la actividad del agua en fase gas ($a = p_v/p_v^0$).

La ecuación para el potencial eléctrico y sus condiciones límite permanecen como en los casos anteriores. Las condiciones límite para la ecuación de difusión (condiciones límite Neumann) deben ser modificadas para explicar el cambio producido en la variable. La condición límite para el ánodo es la siguiente:

$$-D_w \left. \frac{d\lambda}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{1}{\rho Q S} \frac{Q_a P_{v0}}{RT} (RH_a^* - RH_a) \quad (8.21)$$

La condición límite en el lado del cátodo toma la siguiente forma:

$$-D_w \left. \frac{d\lambda}{dx} \right|_{x=\delta} = \frac{1}{\rho Q S} \frac{Q_c P_{v0}}{RT} (RH_c^* - RH_c) - \frac{i}{2\rho Q F} \quad (8.22)$$

El sistema PDEs que describe el transporte en una dimensión de la corriente eléctrica y del agua dentro de la membrana se resuelve usando el programa *MATLAB*, teniendo en cuenta las condiciones límite arriba descritas.

Isotermas de Nafion®

El contenido de agua de la membrana está determinado por el montaje experimental y el procedimiento descrito en el Apartado 4.2.1 de la metodología experimental: el contenido de agua de la membrana se mide por pesada y la actividad del agua se determina a partir de la presión de vapor de los gases.

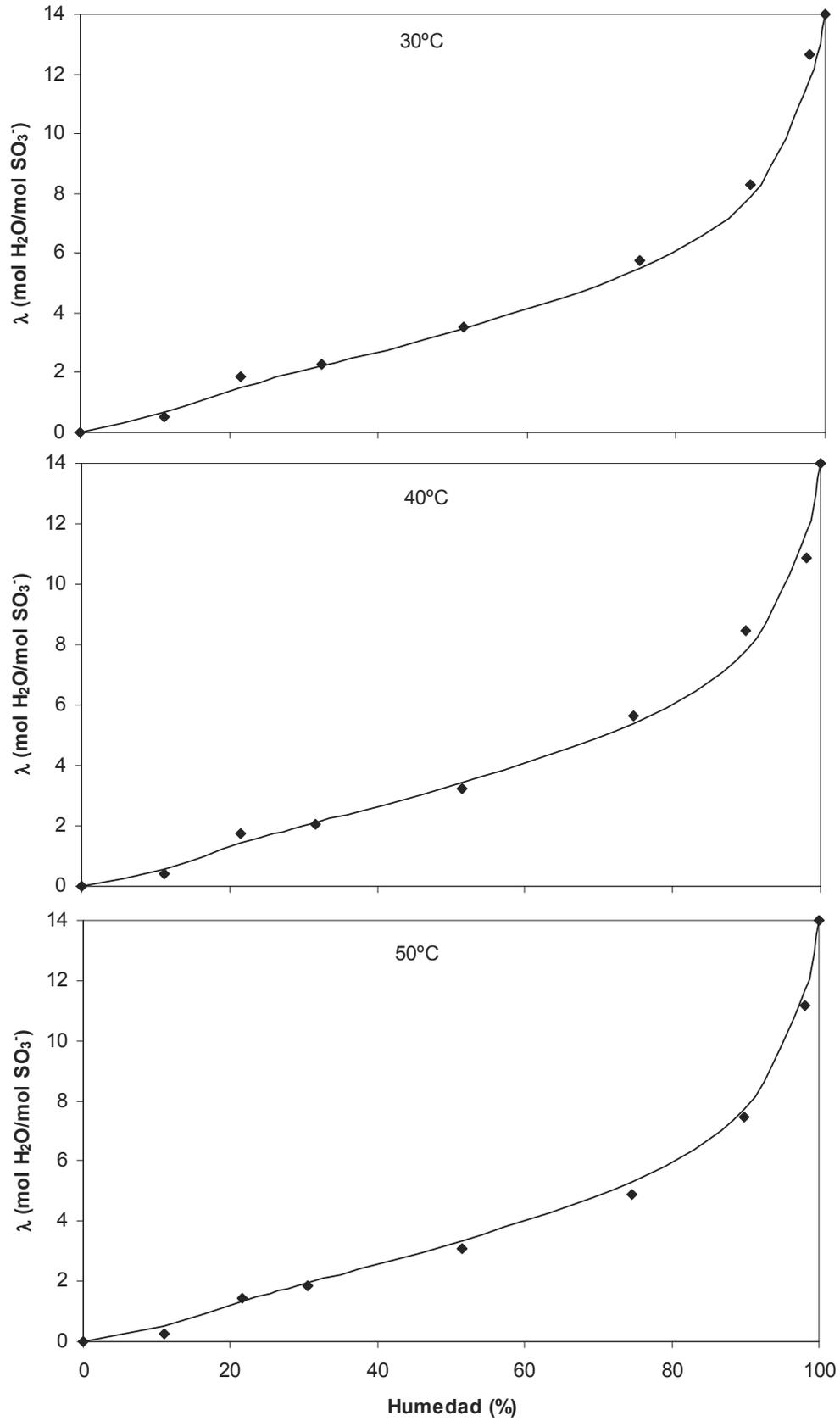


Figura 8.14. Isothermas del Nafion® a 30, 40 y 50 °C.

El grado de hidratación (λ) se define cómo la relación molar de agua y grupos sulfónicos. Las isotermas experimentales obtenidas a diferentes temperaturas se ajustan a la isoterma de Chung-Pfost, Ecuación 8.20, y se pueden observar en la Figura 8.14.

El efecto de la temperatura en estas isotermas es bastante pequeño debido a que la adsorción del agua presenta un bajo nivel de energía de activación (I/A)

8.5.3. GESTIÓN DEL AGUA EN ESTADO ESTACIONARIO

Cuando el circuito externo de la célula está cerrado, la reacción electroquímica produce una densidad de corriente y , consecuentemente, se libera una cantidad proporcional de calor. Este calor se genera en el MEA que es donde tienen lugar los procesos irreversibles. En el caso de los sistemas electroquímicos, el cambio en la energía libre de Gibbs (nFE), que es la cantidad de energía eléctrica útil, se toma de la variación en la energía química almacenada (ΔH), y por consiguiente, la cantidad total de calor liberado de la célula puede calcularse mediante la Ecuación 8.23.

$$Q = (-\Delta H) - nFE \quad (8.23)$$

donde ΔH es el cambio de la entalpía de reacción y E es el potencial de la célula. La célula opera a 70 °C y 450 mA/cm² (a 0,7V) donde libera alrededor de 2W, aumentando la temperatura cerca de la membrana y produciendo variaciones en el transporte de agua a través de los electrodos y de las láminas de difusión.

Los perfiles de agua dentro de la membrana y, por lo tanto, las pérdidas óhmicas y las curvas de polarización pueden ser calculados usando el modelo mecanístico descrito anteriormente.

El modelo planteado se emplea para analizar el efecto de los diferentes parámetros de trabajo en el funcionamiento de la célula de combustible PEM. Este modelo tiene en cuenta las pérdidas de agua como consecuencia de la transferencia de masa a la fase gas, y la entrada de agua debido a la reacción electroquímica en la lámina del cátodo del conjunto membrana-electrodo. Son dos fuerzas las que actúan sobre las moléculas de

agua dentro de la membrana: la difusión y el arrastre electro-osmótico. Los perfiles de agua de la membrana obtenidos con los parámetros mostrados en la Tabla 8.3 se pueden observar en la Figura 8.15.

Tabla 8.3. Parámetros utilizados en la simulación del modelo mecánico.

Parámetro	Valor	Unidad
Temperatura de la célula	353,15	K
Humedad relativa de los gases	50	%
Presión total en la célula de combustible	1	atm
Flujo de hidrógeno	100	cm ³ /min
Flujo de oxígeno	100	cm ³ /min
Pendiente de Tafel (α)	0,7	
Corriente de intercambio (i_0)	$2,5 \cdot 10^{-5}$	mA/cm ²
Densidad de la membrana	1980	kg/m ³
Capacidad de intercambio iónico de la membrana	0,89	equiv/kg

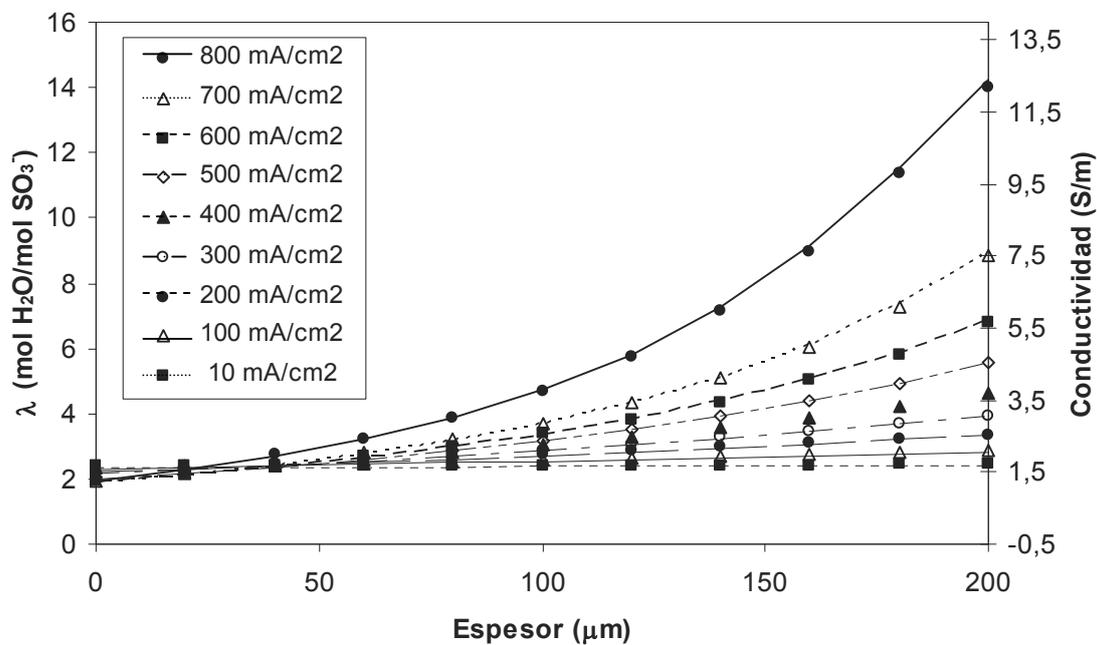


Figura 8.15. Perfiles de agua a través de la membrana obtenidos a partir del modelo mecánico. Condiciones de operación: temperatura=80 °C, presión=1 atm, humedad de los gases=50 %. Una membrana totalmente hidratada contiene alrededor de 14 mol H₂O/mol SO₃⁻.

En todas las condiciones de operación simuladas, se observa que la concentración de agua en el lado del cátodo es mayor que en el ánodo. Este hecho se debe al arrastre electro-osmótico que se produce. Cuando la densidad de corriente aumenta, la diferencia de concentración de agua entre ambos lados también aumenta debido a la relación proporcional que existe entre el arrastre electro-osmótico y la densidad de corriente.

La densidad de corriente aumenta la cantidad de agua producida por la reacción electroquímica en el lado del cátodo, pero el flujo de agua neto hacia el ánodo es menor debido al arrastre electro-osmótico. En la Figura 8.15, también se muestra la conductividad eléctrica debida a la movilidad del protón. Como se indica en la Ecuación 8.16, existe una relación lineal entre la conductividad eléctrica (movilidad del protón) y el contenido de agua de la membrana.

A altas densidades de corriente, el cátodo está más hidratado (alrededor de 14 mol de $\text{H}_2\text{O}/\text{mol SO}_3^-$) pero la concentración de agua en el ánodo continua siendo menor en todas las condiciones ensayadas (alrededor de 2 mol de $\text{H}_2\text{O}/\text{mol SO}_3^-$) debido a que el arrastre electro-osmótico reduce la difusión de agua desde el cátodo y, por lo tanto, el contenido de agua del ánodo. Este comportamiento hace que aumenten las pérdidas óhmicas a altas densidades de corriente ya que la resistencia de la membrana (conductividad iónica) es muy sensible al contenido de agua, como se puede observar en la Figura 8.15 (eje secundario y). La conductividad del ánodo es menor que la del cátodo debido a que las concentraciones de agua son menores.

En la Figura 8.16, la curva de polarización para la célula de combustible operando a 1 atm y 80 °C, con los gases al 50 % de humedad, se compara con la curva calculada suponiendo que la membrana esta totalmente humidificada. Debido al bajo contenido de agua en el lado del ánodo se dan bajas conductividades y, por lo tanto, altas pérdidas óhmicas (Figura 8.15). Observando los resultados mostrados en la Figura 8.16, el funcionamiento del sistema puede ser mejorado trabajando en condiciones de operación y con membranas que retengan mayor cantidad de agua, con las que la potencia liberada por la célula mostraría una pendiente positiva.

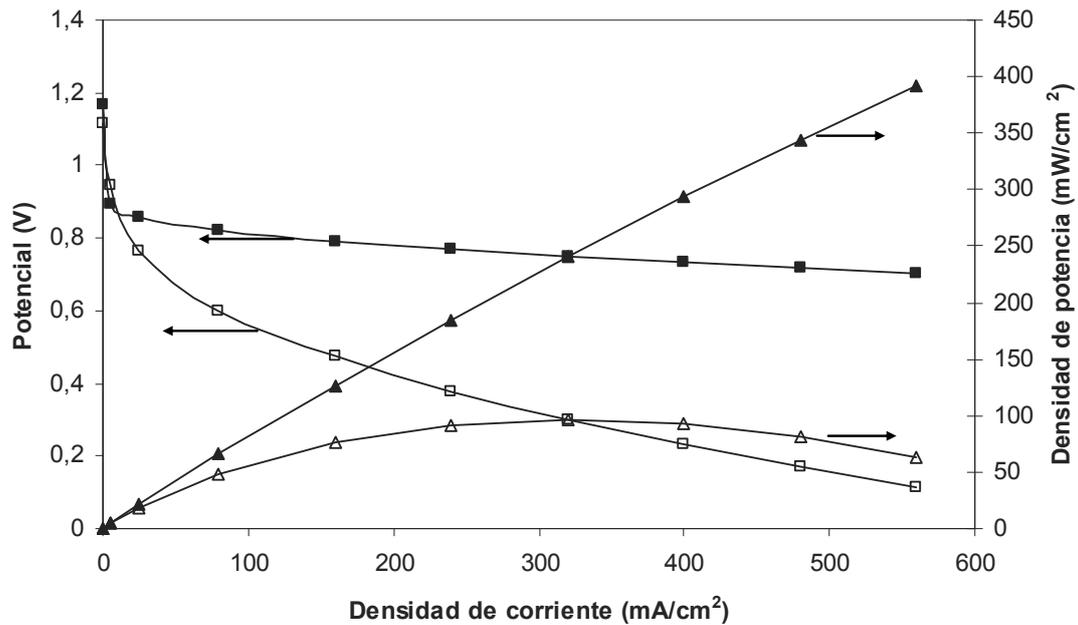


Figura 8.16. Curvas de polarización simuladas para una célula de combustible PEM que opera con gases a una humedad relativa del 50 % (parcialmente hidratados, □, △) y para una célula PEM que trabaja con una membrana totalmente hidratada (■, ▲).

El caudal de hidrógeno tiene un efecto positivo en la operación de la célula de combustible debido a que aumenta la presión parcial cerca del área catalítica (Figura 8.17.A). Además, teniendo en cuenta que en el ánodo el agua se transporta desde la fase gas (50 % humedad) a la membrana, un aumento en el caudal de gas aumenta la concentración de agua dentro de la membrana y por lo tanto, mejora el funcionamiento de la célula de combustible.

No obstante, esta variable muestra una influencia asintótica en la potencia liberada que se debe a los perfiles de agua representados en la Figura 8.15. Sin embargo, a mayores caudales de oxígeno, se mejora la transferencia de masa desde el ánodo y el grado de hidratación total de la membrana disminuye y por lo tanto, aumentan las pérdidas óhmicas (Figura 8.17.B). Cuando el caudal aumenta de 50 hasta 300 cm³/min, el potencial disminuye en 0,1V y la célula de combustible funciona a una densidad de corriente constante de 300 mA/cm².

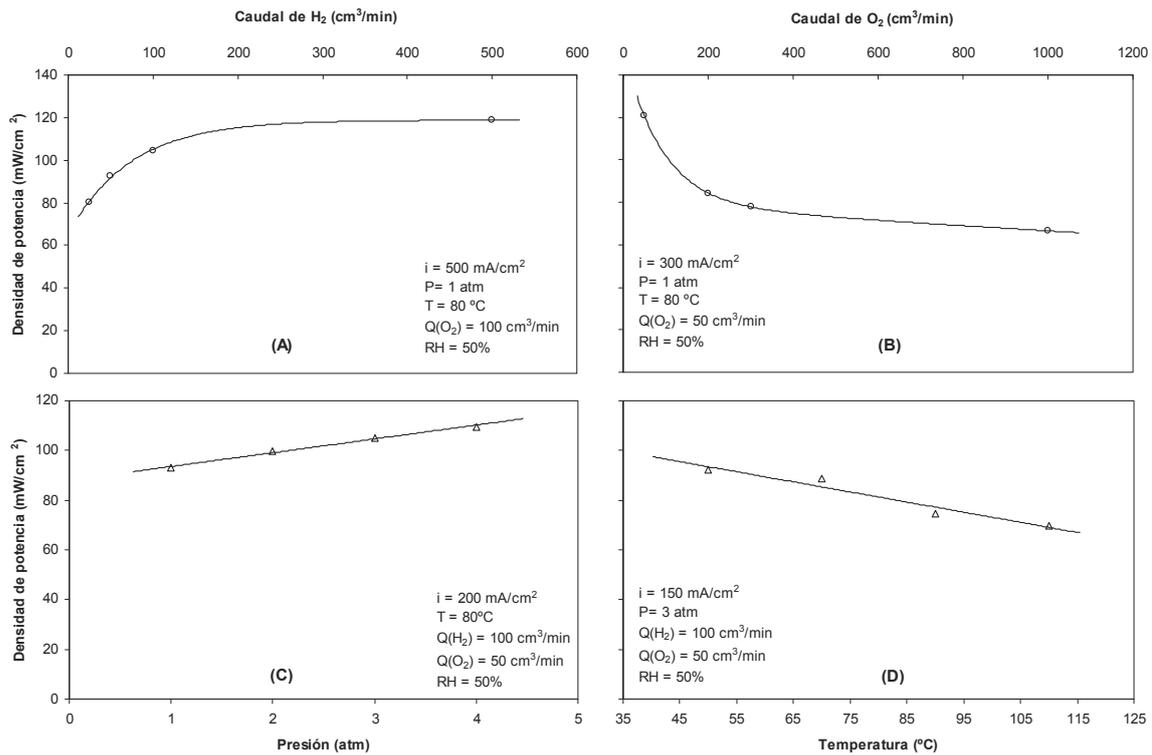


Figura 8.17. Efecto de los parámetros de trabajo en el funcionamiento de una célula de combustible, con los gases de salida en equilibrio con el contenido de agua de la membrana en ambos lados.

La presión de operación muestra una influencia positiva lineal en el potencial y en la potencia liberada por la célula de combustible PEM (Figura 8.17.C). Esto se produce como resultado de la disminución de la fracción molar de agua en el gas y, por lo tanto, la cantidad de agua liberada desde la membrana. Durante las simulaciones a diferentes temperaturas, la presión del sistema se mantiene a 3 atm y los caudales de oxígeno e hidrógeno a 50 y 100 cm³/min, respectivamente. La polarización óhmica es mayor a altas temperaturas debido a que la presión de vapor del agua aumenta y da como resultado pérdidas de agua que secan la membrana (Figura 8.17.D). Las humedades relativas de los gases del ánodo y del cátodo son también analizadas. Como era de esperar, un aumento de la humedad siempre mejora el funcionamiento de la célula de combustible PEM.

8.5.4. APLICACIÓN DEL MODELO DE GESTIÓN DE LA HUMEDAD AL ANÁLISIS DE LAS RESPUESTAS TRANSITORIAS

Como se ha explicado anteriormente, las pérdidas óhmicas están relacionadas con la concentración de agua dentro de la membrana debido a la relación de proporcionalidad

que se da entre la conductividad iónica y el grado de hidratación. La conductividad iónica está linealmente relacionada con la concentración de agua, y por lo tanto, la densidad de corriente también se encuentra linealmente relacionada con la concentración de agua dentro de la membrana. Asumiendo para cualquier condición de operación un estado pseudo-estacionario (en unos intervalos de tiempo suficientemente cortos), y basándose en que la respuesta eléctrica del sistema es lo suficientemente rápida comparada con la transferencia de masa, las relaciones propuestas para el modelo operacional pueden usarse para analizar el comportamiento transitorio de la célula de combustible.

Los perfiles de agua trans-membrana obtenidos a partir de la simulación y mostrados en la Figura 8.15 son integrados para evaluar la relación entre la densidad de corriente y la concentración media de agua tal y como se muestra en la siguiente figura.

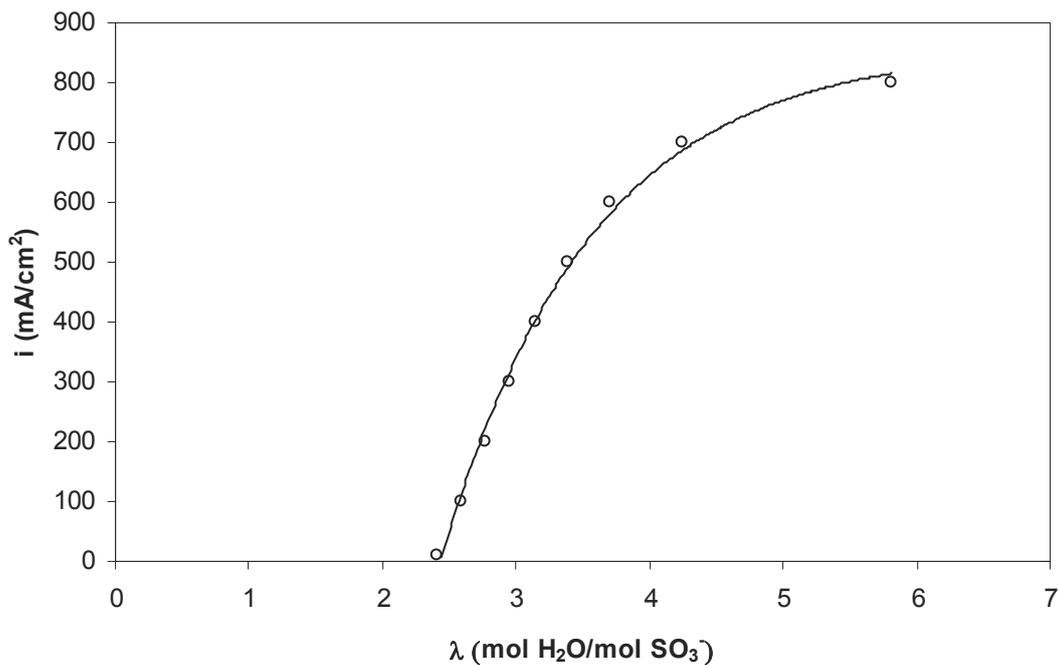


Figura 8.18. Relación entre la densidad de corriente y el contenido de agua dentro de la membrana.

Como se puede observar en la Figura 8.18, existe una relación lineal entre las dos variables para un amplio intervalo. El rango del grado de hidratación varía entre 2,4 y 6 mol H₂O/mol SO₃⁻, lo que está en concordancia con los valores de polarización óhmica obtenidos durante la experimentación. La deshidratación de la membrana, principalmente en el lado del ánodo, es debida a las pérdidas por el arrastre electro-

osmótico que disminuye el transporte de agua Fickian al ánodo y por la transferencia de masa desde la superficie de la membrana a la fase gas. No obstante, el menor valor (2,4 mol H₂O/mol SO₃⁻), es un valor limitante por debajo del cual no es posible el paso de corriente.

Modelos previos muestran que la pérdida de agua durante la operación es el principal problema que presenta la membrana, tal y como se observa en la Figura 8.17. A continuación se analizan los resultados experimentales obtenidos en términos de hidratación de la membrana utilizando la relación mostrada en la Figura 8.18. La densidad de corriente medida durante las respuestas transitorias puede emplearse para el cálculo del contenido medio de agua de la membrana asumiendo que la polarización óhmica no varía con el tiempo.

En realidad, los comportamientos transitorios que se muestran en la Figura 8.12 dependen en gran medida de la temperatura de operación. Las respuestas positivas, que se pueden observar en la Figura 8.12.B, se deben a un proceso de humidificación. La velocidad de humidificación cambia con la temperatura debido a que esta variable acelera la velocidad de reacción del cátodo. Las pérdidas de agua por evaporación se controlan con la presión de vapor y también con la temperatura de operación, como resultado de esto se observan comportamientos inesperados a altas temperaturas.

Por otro lado, la respuesta negativa (Figura 8.12.A) debe ser entendida como un proceso de secado de la membrana. Sorprendentemente, el cambio de la variable X con el tiempo no parece estar influenciada por la temperatura a pesar de que el aumento en la presión de vapor cerca de la membrana podría aumentar la velocidad de secado. Por consiguiente, se puede decir que la velocidad de secado constante depende ligeramente de la temperatura.

El grado medio de hidratación (λ) en la membrana puede ser calculado al ajustar los resultados experimentales de potencia en la Figura 8.12 al modelo propuesto. Los resultados obtenidos para los procesos de secado y humidificación respecto al tiempo se muestran en la Figura 8.19.

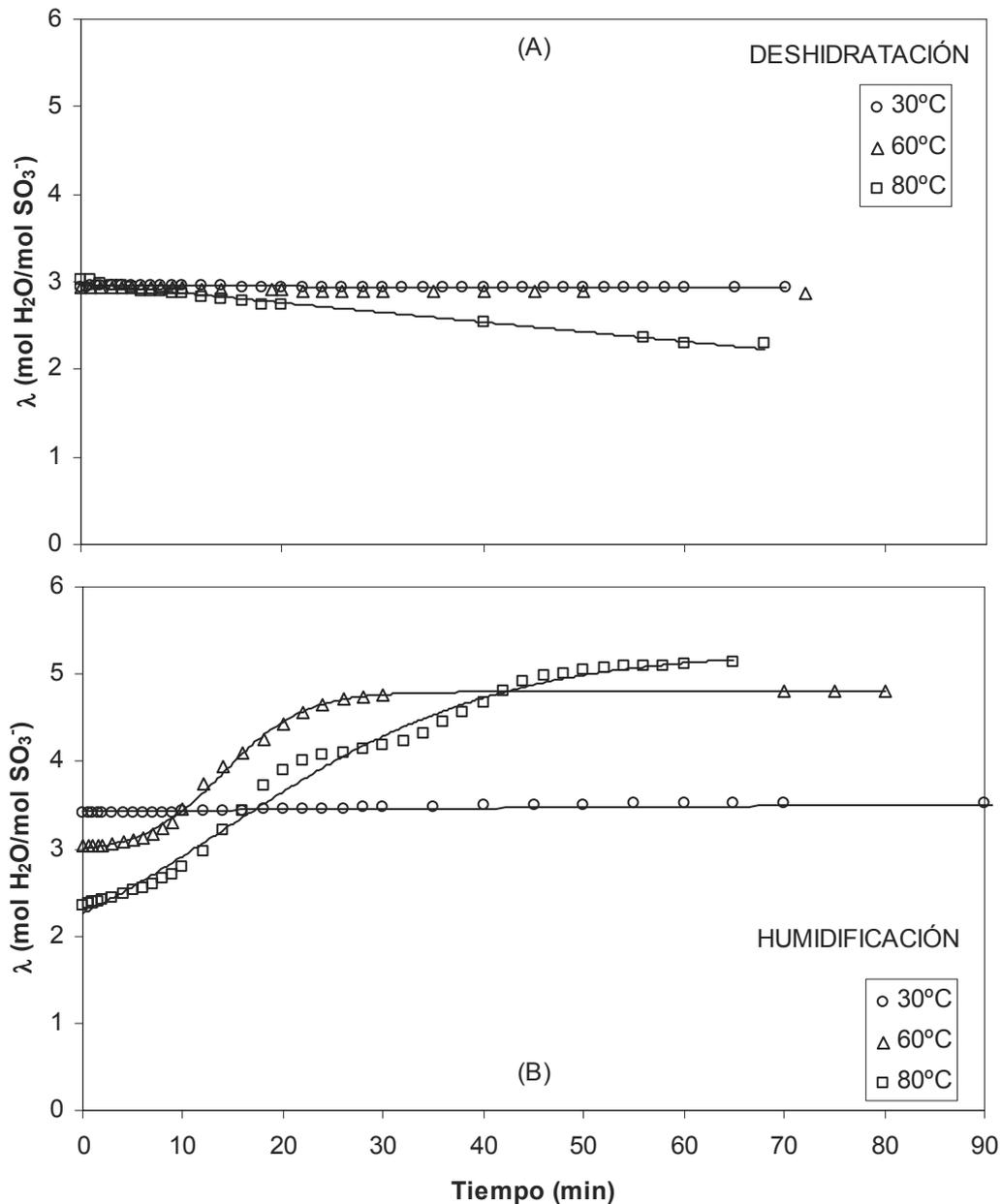


Figura 8.19. Concentración media de agua dentro de la membrana calculada a partir de las respuestas transitorias de la célula de combustible. (A) respuesta negativa (deshidratación) (B) respuesta positiva (humidificación).

En la Figura 8.19.A, se observa claramente que el contenido de agua de la membrana disminuye ligeramente en los procesos de secado; sin embargo, se observan grandes cambios en la potencia (Tabla 8.1). Esto puede ser debido a una distribución heterogénea dentro de la membrana. El contenido medio de agua calculado para todas las condiciones de operación apenas se encuentra distribuido, como se observa en la Figura 8.15, con valores de hidratación local por debajo de 2,40 cerca de la zona del ánodo. Esto explicaría los resultados experimentales mostrados en la Tabla 8.1 para

0,6V trabajando a 80 °C, donde la potencia obtenida es solo de 0,1 mW/cm² después de una hora de operación.

Las respuestas positivas se asocian a los procesos de humidificación. La Figura 8.19.B muestra que el contenido medio de agua de la membrana va aumentando a medida que pasa el tiempo. El incremento absoluto de agua (0,1, 1,8 y 2,8 mol H₂O/mol SO₃⁻, para 30, 60 y 80 °C respectivamente) aumenta con la temperatura debido a que la producción de agua por la reacción electroquímica se favorece en mayor medida que la eliminación de la misma por el proceso simultáneo de secado. La energía de activación asociada a la reacción electroquímica es considerablemente mayor que la asociada a la transferencia física de materia, y por consiguiente, su influencia en la constante de velocidad cinética (reacción química durante el proceso de secado) es mayor.

Los contenidos medios de agua estimados para la membrana durante las respuestas transitorias, Figura 8.19, están de acuerdo con los valores experimentales obtenidos por otros autores (Mosdale y cols., 1996). A partir de este análisis, se obtiene que contenidos de agua local menores de 2 mol H₂O/mol SO₃⁻ se comportan como cuellos de botella para el transporte de protones. Consecuentemente, la pérdida óhmica podría ser mayor a pesar de que, aparentemente, el grado de hidratación de la membrana es alto.

8.6. BIBLIOGRAFÍA

Amirenejad M., Rowshanzamir S., Eikani M.H., *Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell*, J. Power Sources 161(2) (2006), 872-875.

Amphlett J.C., Baumert R.M., Mann R.F., Peppley B.A., Roberge P.R., *Performance modelling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell I. Mechanistic model development*, J. Electrochem. Soc. 142(1) (1995), 1-8.

Atkins J.R., Savett S.C., Creager S.E., *Large-scale current fluctuations in PEM fuel cells operating with reduced feed stream humidification*, J. Power Sources 128 (2004), 201-207.

Bernardi D.M., Verbrugge M.W., *Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte*, AIChE J. 37 (8) (1991), 1151-1163.

Büchi F.N., Srinivasan S., *Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases*, J. Electrochem. Soc. 144 (8) (1997), 2767-2772.

Cappadonia M., Erning J.W., Niaki S.M.S., Stimming U., *Conductance of Nafion 117 membranes as a function of temperature and water content*, Solid State Ionics 77 (1995) 65-69.

Chen J., Zhou B., *Diagnosis of PEM fuel cell stack dynamic behaviors*, J. Power Sources 177 (2008), 83-95.

Creager S.E., Sumner J.J., Bailey R.D., Ma J.J., Pennington W.T., DesMarteau D.D., *Equivalent weight and crystallinity effects on water content and proton conductivity in bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl]imide-based ionomers*, Electrochem. Solid-State Lett. 2 (9) (1999), 434-436.

Gottesfeld S., Zawodzinski T.A., *Polymer electrolyte fuel cells* in: Alkire R., Gerischer H., Kolb D., Tobias C. (Eds.), *Advances in electrochemical science and engineering*, Vol. 5, Wiley VCH, Weinheim, Germany (1997), 195-301.

Haraldsson K., Wipke K., *Evaluating PEM fuel cell system models*, J. Power Sources 126 (1-2) (2004), 88-97.

Krishna R., Wessenlingh J.A., *The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*, Chem. Eng. Sci. 52 (6) (1997), 861-911.

Maggio G., Recupero V., Pino L., *Modelling polymer electrolyte fuel cells; an innovative approach*, J. Power Sources 101 (2) (2001), 275-286.

Mosdale R., Gebel G., Pineri M., *Water profile determination in a running proton exchange membrane fuel cell using small-angle neutron scattering*, J. Membr. Sci. 118 (2) (1996) 269-277.

Parrondo J., Barrio A., Lombr a J., Mijangos F., *Analysis of water transmembrane profiles and ionic transport during proton exchange membrane fuel cell transient behaviour*, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (13) (2008) 4481-4489.

Patankar S.V., *Numerical heat transfer and fluid flow*, Hemisphere: Bristol, PA (1980).

Ramani V., Kunz H.Z., Fenton J.M., *Investigation of Nafion/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation*, J. Membr. Sci. 231 (1-2) (2004), 31-44.

Shah A.A., Kim G.S., Sui P.C., Harvey D., *Transient non-isothermal model of a polymer electrolyte fuel cell*, J. Power Sources 163 (2) (2007), 793-806.

Springer T.E., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S., *Polymer electrolyte fuel cell model*, J. Electrochem. Soc. 138 (8) (1991), 2334-2342.

Standaert F., Hemmes K., Woudstra N., *Analytical fuel cell modelling*, J. Power Sources 63 (2) (1996), 212-234.

Um S., Wang C.Y., *Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells*, J. Power Sources 125 (1) (2004), 40-51.

Wang C., Liu Z.X., Mao Z.Q., Xu J.M., Ge K.Y., *Preparation and evaluation of a novel self-humidifying Pt/PFSA composite membrane for PEM fuel cell*, Chem. Eng. J. 112 (1-3) (2005) 87-91.

Watanabe M., Uchida H., Emori M., *Analices of self-humidification and supresi n of gas crossover in Pt-dispersed polymer electrolyte membranes for fuel cells*, J. Electrochem. Soc. 145 (4) (1998), 1137-1141.

Weber A.Z., Newman J., *Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells*, Chem. Rev. 104 (2004), 4679-4726.

Zawodzinski T.A., Springer T.E., Uribe F., Gottesfeld S., *Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications*, Solid State Ionics 60 (1-3) (1993), 199-211.

CAPÍTULO 9
CONCLUSIONES.

Como resultado de esta Tesis Doctoral se han extraído las siguientes conclusiones, atendiendo a su interés para el conocimiento o para futuras investigaciones:

A) Puesta a punto del equipo y experimentos previos.

Se ha realizado el montaje y la puesta a punto de una monocelda PEM y de los diferentes equipos asociados. La célula de combustible de 5 cm² dispone de un sistema de control de la temperatura y del caudal y de la presión de los gases. En un primer momento, se ha determinado la influencia de la presión, la temperatura, la humedad y el caudal de los gases en el funcionamiento de la célula de combustible PEM.

1. Las condiciones óptimas de funcionamiento se han conseguido para una temperatura de 80 °C, donde se obtiene el mejor funcionamiento de la célula debido a que el balance entre la cantidad de agua evaporada y la cantidad de agua producida es el adecuado. La densidad de corriente generada aumenta linealmente en el intervalo de presiones ensayadas (1-3,4 atm). La potencia máxima y la densidad de corriente límite generadas no se ven favorecidas al aumentar la cantidad de gas alimentado por encima de 10 cm³/min. Uno de los aspectos que más influyen en el funcionamiento de la célula es la carga iónica de la membrana, ya que al acondicionarla de forma protónica se mejoran las propiedades físicas de la matriz polimérica de tal manera que aumenta su capacidad de retención de agua.
2. Para analizar el comportamiento y para realizar la caracterización en operación de los conjuntos membrana-electrodo que han sido conformados en esta tesis, se han puesto a punto algunas de las técnicas electroquímicas convencionales: curva de polarización, espectroscopía de impedancia, voltamperometría lineal y voltamperometría cíclica, encontrándose que sobre las técnicas convencionales, la espectrometría de impedancia ofrece unos resultados altamente fiables y exhaustivos sobre el estado del MEA y el funcionamiento de la célula de combustible en operación.

B) Acondicionamiento de la membrana polimérica. Modificaciones y mejoras.

Las membranas perfluoradas con grupos sulfónicos están siendo objeto de estudio de numerosos investigadores. En esta tesis se ha utilizado, fundamentalmente,

membrana Nafion[®] fabricada por DuPont, debido a que combina la alta hidrofobia de su esqueleto perfluorado con una elevada concentración de los grupos ácidos que aportan zonas de alta hidrofilia interconectadas que favorecen la movilidad del protón en comparación con otros productos comerciales. La conductividad protónica y el nivel de hidratación de los grupos sulfónicos son unos de los parámetros que más influyen en el funcionamiento de la célula PEM. El contenido de agua y las propiedades físicas y químicas de la membrana pueden modificarse gracias a los procesos de acondicionamiento.

3. Una célula de electromigración ha sido diseñada y construida para estudiar el efecto del acondicionamiento sobre la movilidad del protón. Las membranas poliméricas totalmente hidratadas cargada con iones sodio o potasio proporcionan un coeficiente de difusión del protón más elevado que con membranas totalmente protonadas. El medio altamente ionizado que proporcionan los metales alcalinos aumenta la movilidad del protón posiblemente debido a que su coeficiente de actividad es más elevado.
4. La secuencia de acondicionamiento empleando reactivos oxidantes a alta temperatura $\text{RSO}_3\text{K-Na}^{\text{®}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 3 % (100 °C) $\rightarrow \text{HNO}_3$ 0,5M (100 °C) $\rightarrow \text{H}_2\text{O}_d$ (100 °C) $\rightarrow \text{H}_2\text{O}_d \rightarrow \text{RSO}_3\text{H}$ es la que confiere a la membrana las mejores características físicas y electroquímicas. Esta membrana es la que presenta mayor coeficiente de hinchamiento, mayor densidad de corriente liberada y menores resistencias.
5. En el proceso de acondicionamiento de las membranas poliméricas se produce un compromiso entre el tamaño de poro para facilitar un flujo de protones a través de la membrana y la resistencia óhmica asociada al espesor de la membrana. En este trabajo se ha observado que la relación $\Delta e/e_0$ debe ser próxima al 12 % (200 nm) para obtener la mayor densidad de corriente generada.
6. El transporte de protones y la densidad de corriente liberada en una célula de combustible se ven favorecidos al aumentar la temperatura de acondicionamiento, ya que las secuencias que han sido llevadas a cabo a 100 °C disminuyen la resistencia del conjunto membrana-electrodo durante la operación de la célula y aumentan la potencia liberada en un 16 %.

Para aumentar la humedad de la membrana durante la operación de la célula PEM se han preparado membranas modificadas mediante la adición de óxidos metálicos inorgánicos, SiO_2 , a la disolución Nafion[®], y posteriormente, se ha preparado las membranas y los MEAs en el laboratorio por conformado mediante la técnica DECAL. En este sentido se ha analizado el efecto del tamaño y del estado de la sílice.

7. Al modificar la membrana con óxido de silicio se evita o se atenúa el proceso de deshidratación a altas temperaturas de operación o a bajas humedades relativas de los gases y también se produce un cambio en el mecanismo de transporte de protones que se manifiesta a través de un cambio en la energía de activación asociada al proceso difusional. La presencia de sílice mejora el funcionamiento de la célula de combustible debido a que favorece la hidratación de la membrana polimérica.
8. El empleo de un tamaño de sílice de 20 nm y de sílice modificada con grupos tiol supondría una mejora en el proceso de difusión de los protones. No obstante, la permeabilidad de la membrana al hidrógeno se reduce notablemente para tamaños de partícula de sílice de 200 nm debido a que se modifica la cohesión de la membrana.

C) Preparación del conjunto membrana-electrodo.

Se han ensayado también las diferentes técnicas de fabricación de los conjuntos membrana-electrodo (MEA), determinándose la influencia del método de conformado sobre el funcionamiento de la célula de combustible y en las propiedades mecánicas y electroquímicas que le confieren al MEA.

9. Uno de los factores que afectan al mal funcionamiento de las pilas de combustible es la cohesión entre los diferentes elementos del conjunto membrana-electrodo. En las diferentes técnicas de fabricación de los MEAs el ensamblaje de los diferentes componentes se realiza normalmente por prensado en caliente (hot-press). Este proceso tiene la finalidad de mejorar la integridad y la adhesión de las láminas, de modo que la clave para obtener un buen MEA es lograr una buena unión entre las tres fases y una buena relación entre la conductividad eléctrica e iónica con la adecuada porosidad para permitir el

transporte del gas, protones y electrones. Los valores de las variables de prensado que confieren al MEA las mejores características, mejor contacto entre las diferentes fases y mejor rendimiento son 120 °C, 5 min y 50 kg/cm². A estas condiciones el conjunto membrana-electrodo presenta la mayor densidad de corriente generada y las menores resistencias.

10. La gestión del agua producida durante el funcionamiento de la célula de combustible tiene una gran influencia en el rendimiento del sistema y depende, en cierta medida, de las variables de prensado del MEA, especialmente del tiempo y de la presión. A ciertos valores de estas variables, los electrodos serían más compactos y con menor porosidad lo que favorece los procesos de condensación del agua a bajas temperaturas de operación.

D) Respuestas transitorias e inestables.

La gestión del agua y del calor son de vital importancia para el buen funcionamiento de la célula. La estabilidad electroquímica del sistema está determinada en los diferentes regímenes de operación por la gestión interna de la humedad aportada a través de los gases alimentados, el arrastre electro-osmótico, migración y transporte desde y hacia los electrodos, provocando ocasionalmente respuestas inestables, transitorias y oscilantes del sistema que han sido analizadas mediante un modelo matemático para la gestión de la humedad.

11. La elección de los caudales y de las humedades es importante para que el balance de agua suministrada, agua generada y agua arrastrada sea el adecuado para mantener una buena hidratación de la membrana y evitar los ciclos de secado-humidificación que se producen para ciertas condiciones de operación de la célula de combustible. Estos ciclos aparecen cuando la humedad de la membrana se va modificando durante la operación. El funcionamiento del sistema se puede mejorar trabajando bajo condiciones de operación adecuadas y con membranas que tengan una mayor retención de agua.
12. De las simulaciones realizadas, se observa que contenidos de agua local menores a 2 mol H₂O/mol SO₃⁻ generan un comportamiento de cuello de botella para el transporte de protones. Como consecuencia de esto, la pérdida óhmica que se produce podría ser mayor a pesar de que, aparentemente, el grado de hidratación de la membrana sea alto.

13. En el estudio del efecto de las variables de operación se ha observado que el caudal de hidrógeno y la presión de operación tienen un efecto positivo en el funcionamiento de la célula de combustible al aumentar la potencia generada al aumentar estas variables, mientras que el caudal de oxígeno y la temperatura de operación hacen que la densidad de corriente disminuya al aumentarlas, por lo que presentan un efecto negativo.

Las células de combustible de membrana polimérica son, seguramente, uno de los elementos clave en sistema energético del futuro, pero aún se enfrentan a una serie de limitaciones que influyen negativamente en el funcionamiento fiable y correcto de las mismas. Los estudios que han sido llevados a cabo y que son recogidos en esta memoria, han intentado incidir en algunos aspectos limitantes de su desarrollo comercial, y por tanto, contribuir a la implantación de células de combustible de membrana de intercambio iónico de mayor eficacia. El análisis y modelización de los fenómenos de electromigración a través de membranas poliméricas ha permitido la mejora de los procesos electroquímicos globales, controlando la deshidratación en la zona del ánodo durante la operación y también con el uso de membranas modificadas con sílice, que le confiere mejores propiedades, mayor conductividad iónica a bajas humedades, menor efecto del arrastre electro-osmótico y así mejorar la rehidratación de la membrana durante la operación y mayor movilidad del agua.

