

UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO
EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

TESIS DOCTORAL

**ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA COMO
HERRAMIENTA DE DIAGNÓSTICO EN EL FUNCIONAMIENTO Y
CARACTERIZACIÓN DE PILAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA
DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEMFC)**

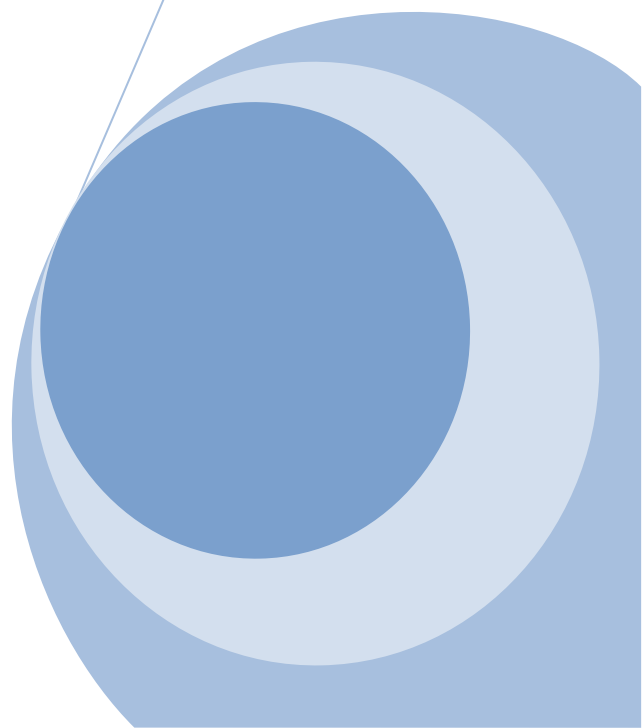
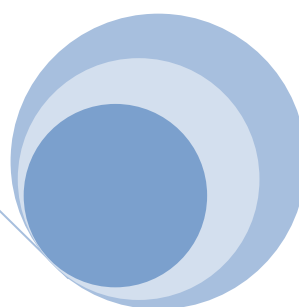
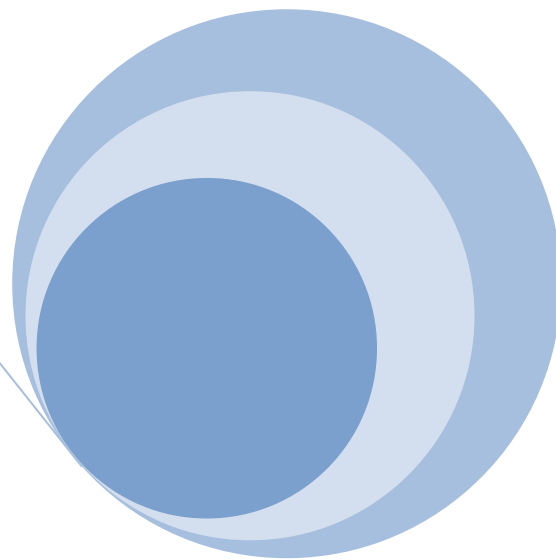
Autor: Mikel Alberro Astarbe

Directores: Florencio Fernández Marzo

Ángel Pérez Manso

Donostia-San Sebastián, 2017

Agradecimientos



A Eurne, que siempre ha estado a mi lado

A mis hijos Iñaki y Paula,
que me llenan de orgullo y felicidad

A mis padres
por todo su apoyo y amor

Este es un trabajo que empezó a gestarse en el año 2012 y que culmina ahora, cuatro años después, con la redacción de esta memoria. Ha sido un proceso largo y no exento de múltiples adversidades y reveses.

En primer lugar quisiera agradecer a mis directores de tesis, al Dr. Florencio Fernandez Marzo y al Dr. Ángel Pérez Manso, por haberme dado la oportunidad de realizar esta tesis doctoral en el departamento de Tecnología Electrónica.

Quiero expresar el gran apoyo que ha supuesto el trabajar junto al Dr. Florencio Fernandez Marzo, por todo lo que me ha enseñado, porque siempre creyó en mí, por el compromiso demostrado más allá de la obligación y por su amistad. Asimismo al Dr. Ángel Pérez Manso, por su gran apoyo en los momentos más difíciles y por todos sus sabios consejos.

Me gustaría hacer extensible mi agradecimiento al Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la UPV/EHU, y más concretamente al personal del Laboratorio de Química Industrial e Ingeniería Electroquímica de la Escuela de Ingeniería de Guipúzcoa de San Sebastián, Agustín Lorenzo Martín, por su continuo apoyo, consejos y ayuda en los ensayos de corrosión. A la Dra. Cristina Peña Rodríguez por su ayuda en la realización de los ensayos de microscopía óptica y mediciones de ángulo de contacto de las placas bipolares de PEMFC. A la Dra. Noelia Ruiz Jimenez por su ayuda en la parte experimental de los ensayos con la estación de Pílas de Combustible de Scribner. Agradezco a los compañeros de la Sección Departamental de Ingeniería Mecánica de la UPV/EHU en la Escuela de Ingeniería de Guipúzcoa su disposición y ayuda en los ensayos de rugosidad de las placas bipolares de PEMFC.

Igualmente, gracias a mis compañeros de la Sección Departamental de Tecnología Electrónica de la UPV/EHU en la Escuela de Ingeniería de Guipúzcoa de San Sebastián, por vuestra comprensión y amistad, porque sin vuestro apoyo y palabras de ánimo, esto no hubiera sido posible. En especial a Victor Dominguez Carrascoso, por sus consejos y ayuda en el modelado electrónico de la PEMFC.

Debo un especial reconocimiento al Laboratorio de Investigación en Tecnologías de la combustión (LIFTEC), especialmente al Dr. Félix Barreras Toledo, por los ensayos de tests de funcionamiento de stacks realizados en su laboratorio, así como por su disponibilidad para ayudarme.

También quisiera agradecer a la Escuela de Ingeniería de Guipúzcoa de Donostia-San Sebastián de la Universidad del País Vasco, al Gobierno Vasco (SAI13/362) y al Ministerio de Economía y Competitividad (ENE2012-38642-C02-01) por la ayuda económica prestada para llevar a cabo este trabajo.

Por último, el agradecimiento más profundo y sentido es para mi familia. Todo esto nunca hubiera sido posible sin su apoyo incondicional. A mi mujer e hijos, muchas gracias por vuestra comprensión y paciencia.

Entre los objetivos de la presente tesis doctoral se hallaban el estudiar la estructura interna y el comportamiento de una PEMFC, enfocándolo desde el punto de vista matemático, obteniendo modelos empíricos mediante el uso de circuitos equivalentes dinámicos, representando una pila de combustible mientras está produciendo corriente eléctrica (curva de polarización). Modelar la respuesta de una PEMFC respecto a estímulos eléctricos externos obteniendo analogías de funcionamiento basadas en modelos de circuitos equivalentes pasivos, representativos de pilas de combustible cuando no producen corriente eléctrica. Analizar la influencia que tienen los sustratos y los recubrimientos de las placas bipolares (PBs) de las pilas de combustible de tipo PEM, sobre las condiciones de funcionamiento y sobre su rendimiento. Ensayos de corrosión potenciodinámicos y potencioestáticos, y ensayos de EIS. Empleo de circuitos equivalentes para modelar el comportamiento de las pilas PEM.

Se ha realizado una revisión de modelos de PEMFC, desglosándolos en modelos de circuitos equivalentes dinámicos y modelos de circuitos equivalentes pasivos. Se ha implementado un nuevo modelo equivalente dinámico de PEMFC electrónico con amplificadores logarítmicos. Para adaptar el rango de potencia de la pila de combustible, en el modelo electrónico se ha propuesto una transconductancia, con el fin de simular fácilmente a la PEMFC trabajando a diferentes potencias.

Se han realizado ensayos experimentales de corrosión en condiciones exsitu, simulando las condiciones de funcionamiento anódico y catódico de una pila de combustible de tipo PEM. Tras someter a las PBs de AA7075-T6 recubiertas de Ni-P 30 y Ni-P-Cr-30 a una polarización potenciodinámica, se realizaron ajustes de Tafel tradicionales a las curvas resultantes. Se sometieron a las PBs a ensayos de polarización potencioestática, para simular la exposición de la superficie de las muestras de PBs al entorno de funcionamiento catódico de la pila. Para poder caracterizar los cambios que ocasionan los procesos de corrosión superficial en la morfología de los recubrimientos, en la resistencia a la conductividad eléctrica y en el carácter hidrófobo de los recubrimientos, antes y después de ambos ensayos experimentales de corrosión a las PBs se les realizaron medidas de ICR, rugosidad, ángulo de contacto y microscopía óptica. Utilizando PBs de Ni-P 40 se montaron dos stacks, uno de tres celdas y otro de cinco celdas, se realizaron tests de funcionamiento a alta temperatura 180 °C con objeto de estudiar el rendimiento de ambos stacks.

Se han obtenido datos de impedancia experimentales de la combinación de técnicas electroquímicas de corriente continua (polarización) y alterna (impedancia electroquímica), se han graficado mediante diagramas de Bode y Nyquist. Los datos se han ajustado por CNLS mediante Zview a dos modelos de circuito equivalente, ECM, en serie y paralelo. Los dos ECMs posibilitan interpretar los procesos físico-químicos que se producen en el recubrimiento ante la corrosión y obtener la variación de la constante de tiempo de cada proceso de polarización.

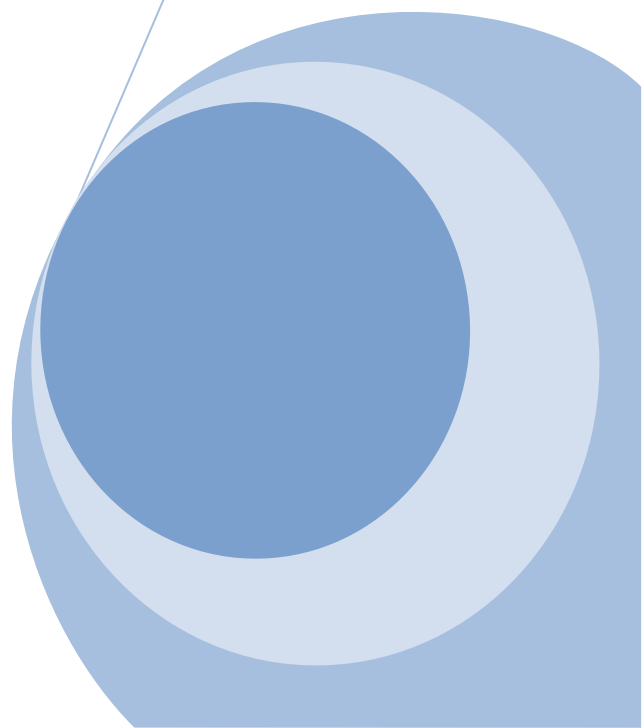
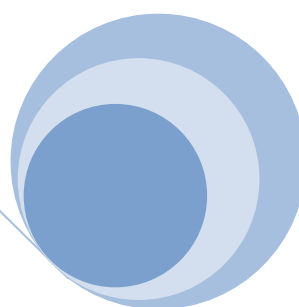
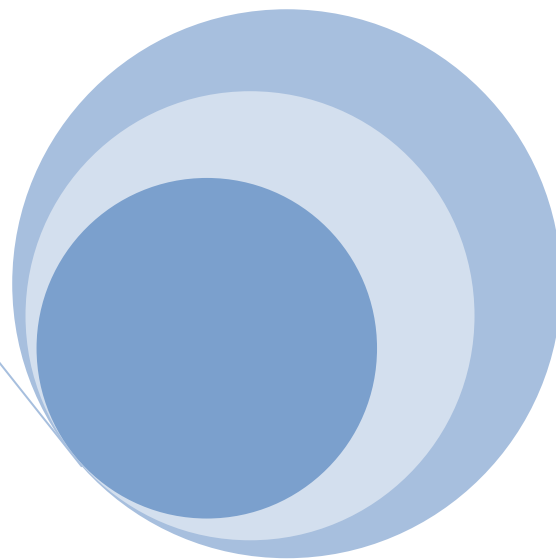
Como método alternativo, se ha utilizado un diagrama de Bode multi-curva con dos ejes Y, que contenga al mismo tiempo la representación de $\log(Z)$ y ángulo de fase respecto a $\log(f)$, mediante este método se han obtenido también los valores de los elementos que componen los modelos ECM, tanto en paralelo como en serie.

Para evitar la falta de singularidad de un problema específico de ajuste de datos de EIS mediante ECMs, se ha utilizado la distribución de los tiempos de relajación, o método DRT. Se ha realizado la deconvolución de los datos experimentales de impedancia para obtener la escala de tiempos de relajación característicos del sistema en estudio. Para ello se han discretizado los datos de impedancia, utilizando como base de discretización funciones de base radiales (RBFs) y posteriormente se ha utilizado un método regularización como el de Tikhonov para realizar la regresión.

Se ha comparado el descenso en el área de los picos de $\gamma(\tau)/\Omega$ en % de área del proceso de polarización, respecto a los cambios en los valores de resistencia de polarización R_p del semicírculo de baja frecuencia de las curvas de Nyquist para los mismos tiempos de ensayo.

Se han comparado las constantes de tiempo (τ) obtenidas mediante Zview, métodos gráficos de Bode y DRT.

Índice General



Índice General

1. Índice General	v
2. Índice de Figuras.....	xi
3. Índice de Tablas.....	xxii
4. Glosario	xxv

2.3.3. Rendimiento de la pila. Curvas V-I y P-I.....	42
2.3.3.1 Pérdidas por corrientes internas y crossover.....	44
2.3.3.2. Pérdidas de corriente por activación	44
2.3.3.3. Pérdidas óhmicas	45
2.3.3.4. Pérdidas por concentración o transporte de masa.....	45
2.3.3.5. Potencial teórico de la PEMFC considerando todas las pérdidas	46
2.3.4. Influencia de los materiales utilizados en las placas de las PEMFC en su rendimiento	46
2.4. Referencias	47

CAPÍTULO 3: Modelos de circuitos equivalentes dinámicos y pasivos representativos de PEMFC	55
3.1. Antecedentes.....	55
3.2. Técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	58
3.2.1. Representación de los datos de impedancia. Diagramas de Bode y Nyquist	60
3.3. Curva de polarización de una PEMFC	63
3.4. Relación entre los parámetros de PEMFCs obtenidos mediante interrupción de corriente o EIS	68
3.4.1. Parámetros que obtenemos a través del método de interrupción de corriente	68
3.4.2. Parámetros que se obtienen a través de EIS.....	70
3.5. EIS, circuitos equivalentes	73
3.5.1. Circuitos equivalentes pasivos representativos de PEMFCs	73
3.5.2. Circuitos equivalentes pasivos representativos de PEMFC, reversibles e irreversibles	77
3.5.2.1. Inundación y secado: circuitos equivalentes pasivos y reversibles	78
3.5.2.2. Contaminación del catalizador por CO: circuitos equivalentes pasivos y reversibles	80
3.5.2.3. Degradación del catalizador por corrosión: circuitos equivalentes pasivos e irreversibles.....	82

3.5.2.4 Ciclos térmicos de congelación y descongelación: circuitos equivalentes pasivos y reversibles.	84
3.6. Conclusiones.....	87
3.7. Referencias.....	88

CAPÍTULO 4: Modelado electrónico de PEMFC con amplificadores logarítmicos

.....	97
4.1. Introducción.....	97
4.2. Modelo electroquímico.....	100
4.3. Modelo de circuito electrónico equivalente.....	102
4.3.1. Amplificadores logarítmicos comerciales.....	102
4.3.2. Modelo simplificado del amplificador logarítmico.....	104
4.3.3. Modelo base del circuito equivalente PEMFC.....	106
4.4. Circuito electrónico equivalente total.....	107
4.4.1. Subcircuito de amplificación, V_{sample}	109
4.4.2. Subcircuito de pérdidas resistivas.....	109
4.4.3. Subcircuito para la obtención pérdidas de tensión por activación.....	110
4.4.4. Subcircuito obtención pérdidas de tensión por concentración.....	110
4.4.5. Subcircuito de suma de pérdidas de tensión en la PEMFC.....	111
4.4.6. Subcircuito diferencial de tensión de PEMFC y subcircuito de control de la corriente de carga.....	112
4.5. Ajuste de la respuesta del circuito electrónico equivalente a la curva de polarización de una pila comercial PEMFC.....	114
4.5.1. Modelos matemáticos de los bloques analógicos.....	114
4.5.2. Ajuste mediante Mathcad de la respuesta del circuito electrónico equivalente a la curva real de una pila Electrochem.....	116
4.6. Conclusiones.....	119
4.7. Referencias.....	120

CAPÍTULO 5: Caracterización de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre soportes de aluminio AA7075-T6 para su uso en placas bipolares de pilas de combustible de tipo PEM	129
5.1. Antecedentes	129
5.2. Experimental	136
5.2.1. Ensayos de corrosión.	136
5.2.2. Resistencia de contacto interfacial.	144
5.2.3. Ángulo de contacto y rugosidad superficial	149
5.3. Resultados experimentales y discusión	153
5.3.1. Estudio del comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al	153
5.3.2. Morfología de la superficie de las muestras recubiertas de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al	157
5.3.3. Medidas de la resistencia de contacto interfacial de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al	159
5.3.4. Medidas de ángulo de contacto de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al	163
5.3.5. Medidas de rugosidad de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al ...	164
5.3.6. Tests de funcionamiento de PEMFC con placas bipolares de Al recubiertas con Ni-P	167
5.4. Conclusiones.....	176
5.5. Referencias.....	178
CAPÍTULO 6: Estudio del comportamiento frente a la corrosión, mediante EIS, de recubrimientos de Ni-P-(Cr) en entornos simulados de funcionamiento catódico.....	189
6.1. Introducción	189
6.2. Procedimiento experimental	190
6.2.1. Deposición del recubrimiento.....	190

6.2.2. Tests de corrosión.....	190
6.3. Resultados experimentales.....	197
6.3.1. Deconvolución de procesos de polarización y distribución de los tiempos de relajación, DRT.....	197
6.3.1.1. Cálculo de DRT.....	199
6.3.1.2. Pre-procesamiento de las curvas de Nyquist.....	207
6.3.1.3. Cálculo de DRTs de datos experimentales de impedancia, utilizando DRTtools	211
6.3.2. Estudio de la degradación en los diferentes recubrimientos propuestos de las PBs mediante las curvas de Nyquist y diagramas de Bode.....	219
6.3.2.1. Ajuste de los datos experimentales de EIS de los diferentes recubrimientos propuestos a los modelos de circuitos equivalentes, ECM, a partir de las curvas de Nyquist.....	219
6.3.2.2. Relación entre los cambios en las áreas de procesos de polarización DRT respecto a los cambios en los valores de resistencia de polarización, R_p , de las curvas de Nyquist.....	223
6.3.2.3. Análisis de los datos del diagrama de Bode para obtener parámetros asociados a los modelos ECM.....	224
6.3.2.4. Tablas comparativas de los resultados obtenidos mediante ECM, diagramas de Bode y DRT.....	227
6.5. Referencias.....	230
CAPÍTULO 7: Conclusiones y trabajos futuros.....	239
7.1. Introducción.....	239
7.2. Conclusiones y aportaciones.....	239
7.3. Trabajos futuros.....	242
7.4. Referencias.....	243

CAPÍTULO 8: Contribución científica	251
8.1. Introducción	251
8.2. Artículos publicados en revistas científicas.....	251
8.3. Contribuciones a congresos	252

2. Índice de Figuras

Figura 2.1. Evolución de la población mundial y de la renta per cápita. GDP, acrónimo en inglés de Gross Domestic Product, o Producto Interior Bruto, PIB. Fuente: BP Energy Outlook 2035	15
Figura 2.2. Evolución de los consumos mundiales de energía por sectores y tipos de combustible. Fuente: BP Energy Outlook 2035 .	16
Figura 2.3. Acciones globales en el uso de energía primaria, carbón, petróleo/gas y la energía no fósil, que se ilustra con un "triángulo de la energía" (en porcentaje). Cuotas de mercado constantes de carbón, petróleo/gas y energías no fósiles (libres de carbón) se indican mediante sus respectivas líneas "isoshare".	17
Figura 2.4. Mezcla de suministro de hidrógeno global en el escenario B1-H2. Vapor reformado de gas natural y gasificación de biomasa son las tecnologías dominantes .	17
Figura 2.5. Evolución de las cuotas de mercado globales de diferentes vectores energéticos para el período 1990-2100 en el escenario B1-H2. La categoría de alcoholes incluye metanol y etanol	18
Figura 2.6. Diagrama de flujo en la sinergia entre el hidrogeno y la electricidad. Fuente: Totalized Hydrogen Energy Utilization System (THEUS), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)	19
Figura 2.7. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de hidrógeno	23
Figura 2.8. Diferentes pilas de combustible con diferentes electrolitos, potencias y temperaturas de funcionamiento	25
Figura 2.9. Electroquímica de una pila de combustible regenerativa. Este sistema de función dual se conoce como URFC (Acrónimo en inglés de Reversible or Unitized Regenerative Fuel Cell) ...	26
Figura 2.10. Esquema de funcionamiento de una ZAFC	28
Figura 2.11. Esquema de funcionamiento de una MFC	29
Figura 2.12. Mecanismo de circulación de electrones en la MFC	29
Figura 2.13. Capas de difusión de gas (Capas D y E), capas catalizadoras (Capas A y C) y la membrana de intercambio protónico (Capa B). Las fibras de refuerzo de la GDL están recubiertas con PTFE	

para que no sean inundadas con agua, mientras que las capas catalizadoras contienen una solución de ionómero entre las partículas de Pt / C para el transporte de protones.	33
Figura 2.14. Esquema de montaje de un stack	35
Figura 2.15. Comparación entre las dos tecnologías para la generación de electricidad: la convencional y por medio de células de combustible	36
Figura 2.16. Curva típica de polarización de una pila de tipo PEM	43
Figura 2.17. Curva de polarización y curva de potencia de una pila de tipo PEM	44
Figura 3.1. Sección transversal esquemática de una pila de combustible de tipo PEM	56
Figura 3.2. Esquema de los distintos modelos de circuitos equivalentes de una pila PEMFC.	57
Figura 3.3. Equipo de puesta a punto para la técnica de medición EIS. La señal AC impuesta a la pila de combustible se lleva a cabo mediante la modulación de la carga	58
Figura 3.4. Esquema conceptual de un experimento de impedancia electroquímica	59
Figura 3.5. Diagrama de Bode, obtenido mediante EIS, en el que se representa la impedancia del sistema frente a la frecuencia de ensayo. Se muestran también las distintas constantes de tiempo asociadas a los procesos que contribuyen a la pérdida de rendimiento de la pila de combustible. τ_C : constante de tiempo asociada a procesos de transporte de masa, τ_B : constante de tiempo de procesos de activación. τ_A : constante de tiempo de procesos óhmicos	61
Figura 3.6. Esquema representativo del montaje experimental para EIS en modo galvanostático	62
Figura 3.7. Diagrama típico de Nyquist para una PEMFC mostrando las cuatro pérdidas principales	63
Figura 3.8. Curva de polarización ideal de una PEMFC. Se muestran las diferentes regiones de pérdidas de potencial	64
Figura 3.9. Modelos de circuitos equivalentes dinámicos de una pila PEMFC. Representan a la pila de combustible en diferentes puntos de operación de su curva de polarización.	66
Figura 3.10. Modelo electrónico de una PEMFC basado en amplificadores logarítmicos	67
Figura 3.11. Circuito equivalente representativo de una pila de combustible	68
Figura 3.12. Evolución de la tensión frente al tiempo de una PEMFC tras la interrupción de corriente	69

Figura 3.13. (a) Representación esquemática. (b) Implementación real utilizando un transistor N-MOSFET.	69
Figura 3.14. Circuitos equivalentes de las pilas de combustible PEMFCs obtenidos a través de la técnica de Interrupción de Corriente.	70
Figura 3.15. Configuración de espectroscopia de impedancia de corriente alterna y circuito equivalente de pila de combustible.	70
Figura 3.16. Impedancia compleja resultante a diferentes frecuencias del circuito equivalente de la pila de combustible de la Figura 3.15	71
Figura 3.17. Circuito equivalente de una PEMFC, en el que se incluye una impedancia de Warburg, representativa de la polarización de concentración	72
Figura 3.18. Diagrama de Nyquist de una PEMFC que presenta la problemática de la difusión de especies en el extremo derecho del eje real del diagrama de Nyquist mediante una recta de pendiente constante.	73
Figura 3.19. Diagrama de Nyquist de una pila de combustible PEM de 1,2 kW a 7 A DC con una corriente AC superpuesta de una amplitud equivalente al 10% respecto a la DC.	74
Figura 3.20. Diagrama de Nyquist de pila PEMFC de 1,2 kW para corrientes de hasta 4 A dc.	75
Figura 3.21. Modelo de circuito equivalente de pila PEMFC de 1,2 kW para corrientes de hasta 4 A dc.	76
Figura 3.22. Diagrama de Nyquist de pila de PEMFC de 1,2 kW y corrientes de 5 a 40 A dc.	76
Figura 3.23. Modelo de circuito equivalente de pila de PEMFC de 1,2 kW y corrientes de 5 a 40 A dc	76
Figura 3.24. Incremento relativo de la resistencia interna de la PEMFC en función del proceso de degradación	77
Figura 3.25. Diagrama de Nyquist comparativo de una PEMFC, en el caso de una MEA inundada y sin inundar	78
Figura 3.26. Diagramas de Nyquist obtenidos con una PEMFC inundada y sin inundar	79
Figura 3.27. Modelo de circuito equivalente randles con un elemento de difusión Warburg de longitud finita	80
Figura 3.28. Curvas V-I e I-V de PEMFC no contaminadas H ₂ / aire, en comparación con PEMFC contaminadas H ₂ + 100 ppm de CO/aire.	81

Figura 3.29. Curvas I-V de PEMFC no contaminadas H ₂ / aire, en comparación con PEMFC contaminadas H ₂ + 100 ppm de CO/aire y H ₂ + 2% de CO/aire.	81
Figura 3.30. Patrones de impedancia de una PEMFC a 0,0 V para H ₂ / (H ₂ + 100 ppm de CO) (curva ii) y patrones de impedancia de una PEMFC a 0,0 V y para H ₂ / (H ₂ +2% CO) (curva iii).	82
Figura 3.31. Diagramas de Nyquist para las monoceldas N.9 y N.32 de una pila de 500 W utilizada a 110 W. Potenciales de las monoceldas: 0,73 V para N.9 y 0,42 V para N.32. El resultado del ajuste al circuito equivalente se indica mediante la línea continua.	83
Figura 3.32. Circuito equivalente utilizado para el modelado de los datos de la Figura 3.31.	84
Figura 3.33. Conductividad del Nafion® desde -40°C hasta +30°C.	85
Figura 3.34. Desglose de los distintos modelos de circuitos equivalentes pasivos de PEMFC, reversibles e irreversibles, y las diferentes técnicas utilizadas en su obtención.	86
Figura 4.1. Configuración para el ensayo controlado de pilas de combustible PEM.	99
Figura 4.2. Circuito integrado LOG100 (cortesía de Texas Instrument).	102
Figura 4.3. Función de transferencia del LOG100 para diferentes valores de K y I ₁ (cortesía de Texas Instrument)	103
Figura 4.4. Compensación en frecuencia y relación de corrientes I ₁ e I ₂ en función del condensador CC utilizado (cortesía de Texas Instrument)	104
Figura 4.5. Modelo simplificado del integrado LOG100 (cortesía de Texas Instrument).	106
Figura 4.6. Modelo base del circuito equivalente PEMFC.	107
Figura 4.7. Circuito electrónico equivalente completo.	108
Figura 4.8. (a) Subcircuito amplificación V _{sample} . (b) Subcircuito pérdidas resistivas.	109
Figura 4.9. Subcircuito pérdidas activación.	110
Figura 4.10. Subcircuito pérdidas por concentración.	111
Figura 4.11. Subcircuito sumador de pérdidas.	112
Figura 4.12. Subcircuito diferencial de tensión y de control de corriente de carga.	113
Figura 4.13. (a) Curvas de polarización y de potencia experimentales y simuladas a 40°C Para una PEMFC de 25 cm ² de área activa y un flujo de oxígeno de 0.5 l/min con reactivos a presión atmosférica. (b) Curvas de polarización y de potencia experimentales y simuladas a 70°C. Para una PEMFC de 25 cm ² de área activa y un flujo de oxígeno de 0.5 l/min con reactivos a presión atmosférica.	118

Figura 5.1. Clasificación de materiales utilizados en placas bipolares de pilas de combustible de tipo PEM	130
Figura 5.2. Comparación de la curva de densidad de corriente-potencial de acero inoxidable (izquierda) y las curvas de polarización del ánodo y del cátodo en una PEMFC (derecha). (RHE, electrodo reversible de hidrógeno).	135
Figura 5.3. Corte de las muestras de PBs en forma de discos de $\varnothing 11 \times 4$ mm.	137
Figura 5.4. Discos de Al con vástago incorporado tras ser procesados industrialmente.....	138
Figura 5.5. Recubrimiento níquel químico por electroless con excelente uniformidad.	138
Figura 5.6. Estructura amorfa de una capa de níquel químico (10÷12%P).	139
Figura 5.7. Microfotografía (400X) de una capa de Dúplex níquel químico + cromo duro sobre acero, 1ªcapa 10 μ m/ 2ªcapa 50 μ m.	139
Figura 5.8. Despiece del soporte de Kel-f para muestras planas diseñada para alojar el electrodo de trabajo en los ensayos de corrosión.	140
Figura 5.9. Curva de polarización potenciodinámica (ensayo anódico).....	141
Figura 5.10. Valores de ajuste de Tafel β_a , β_c , I_0 y E_0 mediante CViewTM.	142
Figura 5.11. Valores de ajuste de R_p mediante CViewTM.	142
Figura 5.12. Celda electroquímica utilizada en los ensayos de corrosión.....	144
Figura 5.13. Esquema del montaje para el ensayo de resistencia de contacto interfacial	145
Figura 5.14. a) Esquema de montaje para los ensayos de resistencia de contacto interfacial de la GDL. b) Esquema de montaje para medir la muestra, con la PB y dos GDLs.	145
Figura 5.15. a) Diseño del soporte. b) Detalles de la GDL y la muestra de PB.	147
Figura 5.16. Detalle del aislamiento sobre los soportes de cobre para poder obtener los valores resistivos de RT2	148
Figura 5.17. Configuración experimental utilizada en la medición de la resistencia de contacto interfacial.	148
Figura 5.18. Sistema de medición de ángulo de contacto en una placa bipolar.....	149
Figura 5.19. Rugosímetro Mitutoyo SurfTest SJ-301. Medida de rugosidad de una muestra de Al recubierta de Ni-P.	150
Figura 5.20. Medida de rugosidad de una placa bipolar.....	150
Figura 5.21. Parámetro de rugosidad R_a	151

Figura 5.22. Parámetro de rugosidad R_y	151
Figura 5.23. Parámetro de rugosidad R_z	152
Figura 5.24. Parámetros de rugosidad R_q y R_t	152
Figura 5.25. Curvas de polarización potencioestáticas de sustrato puro de Al y recubierto con Ni-P y Ni-P-Cr a 0.6V (vs Ag/AgCl) a pH 3 en una solución de H_2SO_4 + 0.1 ppm HF a 80°C saturada con aire. Tiempo de ensayo: 5 horas.....	154
Figura 5.26. Curvas de polarización potencioestáticas de sustrato puro de Al y recubiertas con Ni-P y Ni-P-Cr a 0.6V (vs Ag/AgCl) a pH 3, en una solución de H_2SO_4 + 0.1 ppm HF a 80°C saturada con aire. Tiempo de ensayo: 1h40 min.....	154
Figura 5.27. Curvas de polarización potentiodinámicas de las diferentes muestras de Al y recubiertas con Ni-P y Ni-P-Cr con respecto a las referencias del DOE.....	156
Figura 5.28. Micrografía óptica del Al base (x100).....	157
Figura 5.29. Película delgada de aleación amorfa de Ni-P depositada sobre un sustrato de Al mediante técnica electroless, vista en sección transversal (a); observación de la superficie (b).....	158
Figura 5.30. a) Micrografía óptica del recubrimiento de Ni-P 30 x100.b) Ni-P 30 (x100) tras pasar un ensayo de Tafel.....	158
Figura 5.31. Superficie de la muestra Ni-P 30 (x100) tras pasar un ensayo de polarización potencioestática de 5h.....	159
Figura 5.32. a) Micrografía óptica de la muestra Ni-P-Cr 30 (x50) y b) Ni-P-Cr 30 (x100) tras pasar un ensayo de polarización potencioestática de 5h.....	159
Figura 5.33. Resistencias de contacto interfacial de muestras de Al con recubrimientos Ni-P, Ni-P-Cr, Al y grafito de diferentes espesores.....	160
Figura 5.34. Resistencias de contacto interfacial de muestras de Al con recubrimientos Ni-P. Los valores de ICR de los recubrimientos Ni-P 30 cumplen los objetivos técnicos del DOE de 0.02 $\Omega\cdot cm^2$	161
Figura 5.35. ICR de muestras de Al con recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr antes y después de los ensayos de Tafel.....	161
Figura 5.36. Magnificación en el rango de presión de compactación. Valores de ICR de muestras de Al con recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr antes y después de los ensayos de Tafel.....	162

Figura 5.37. Ángulos de contacto de los diferentes recubrimientos antes de ser sometidos a un ensayo de Tafel.	163
Figura 5.38. Ángulos de contacto de los diferentes recubrimientos tras ser sometidos a un ensayo de Tafel.	164
Figura 5.39. Rugosidad superficial de PBs con distintos recubrimientos. a) Ni-P 30. b) Ni-P 30 después de un ensayo de Tafel. c) Ni-P 30 después de un ensayo potentiostático de 4h 55 min. d) Ni-P 30 después de un ensayo potentiostático de 24h.	165
Figura 5.40. Rugosidad superficial de PBs con distintos recubrimientos después de un ensayo de Tafel. a) Ni-P 40. b) Ni-P 60. c) Ni-P-Cr 30.	166
Figura 5.41. Densidad de corriente bajo condiciones de demanda de 0.11V/celda a 180 °C de temperatura, presión en ambos circuitos de gases de 0.2 bar, y una estequiometría de 1.2 y 9 para el hidrógeno y oxígeno.	167
Figura 5.42. Vista del montaje de las placas con recubrimientos de Ni-P 40 y HT-MEA del stack.	168
Figura 5.43. Vista de los canales de tipo serpentín, junta de sellado y HT-MEA de una de las monoceldas del stack después del ensayo.	169
Figura 5.44. Curvas de polarización y de potencia del stack de 5 monoceldas.	170
Figura 5.45. Evolución con el tiempo de los valores de potencial de las cinco monoceldas que componen el stack.	171
Figura 5.46. Estado superficial de las placas de Al recubiertas de Ni-P 40, después del test de funcionamiento. Se observaron depósitos tanto en el interior como fuera de los canales de flujo.	172
Figura 5.47. Espectro de difracción de Rayos X del depósito de la superficie de la placa. La ausencia de picos, representativos de estructuras cristalinas, nos indica que dicho recubrimiento tiene una estructura amorfa.	172
Figura 5.48. Espectro Raman del residuo depositado en las placas de Al recubiertas de Ni-P 40 durante el funcionamiento del stack. Equipo: Renishaw Invia; Condiciones: Laser: 785nm (Torsana), Potencia: 10% (unos 15 mW), Objetivo: 50x, Tiempo x acumulaciones: 20s x 5.	173
Figura 5.49. Imagen de SEM obtenida de los depósitos. Las zonas señaladas como "spectrum" 1, 2, 3, corresponden a las zonas analizadas por EDX. Las medidas se realizaron con un equipo Carl Zeiss EVO 40 con EDS X-MAX de Oxford Instruments.	174

Figura 5.50. Composición superficial de la zona marcada como "Spectrum 1" de la Figura 5.49. .	174
Figura 5.51. Imagen SEM de la superficie del residuo presente en la superficie de las placas de Al recubiertas de Ni-P 40, después del funcionamiento del stack.	175
Figura 6.1. Celda de corrosión calorifugada.	191
Figura 6.2. Superficie de la muestra expuesta al electrolito.	192
Figura 6.3. Despiece del diseño del soporte para las muestras de PB.	192
Figura 6.4. Electrodo de referencia modificado utilizado en los ensayos de corrosión [4].	193
Figura 6.5. Curvas de Nyquist obtenidas para el recubrimiento Ni-P-Cr 30 en las que se observan los artefactos obtenidos en las medidas de EIS en OCP. Como relleno del capilar Luggin se utilizó la solución electrolítica del ensayo.	194
Figura 6.6. Curvas de Nyquist obtenidas para el recubrimiento Ni-P-Cr 30 en las que se observa la minimización de los artefactos obtenidos en las medidas de EIS en OCP, como relleno del capilar Luggin se utilizó KCl 3M.	195
Figura 6.7. Vistas superiores de las distintas posiciones relativas de los tres electrodos WE, CE, REF y del pseudo electrodo de hilo de platino que cierra el acoplamiento capacitivo con REF.	196
Figura 6.8. Curvas de Nyquist obtenidas para el recubrimiento Ni-P-Cr 30 en función de las posiciones relativas de los electrodos, medidas de EIS en OCP y utilizando como relleno del capilar Luggin KCl 3M.	196
Figura 6.9. a) Función de distribución de los procesos de polarización $g(f)$. b) Función de distribución de procesos de polarización "no ideales"	199
Figura 6.10. Concepto de la función de distribución de los tiempos de relajación (DRT). a) sistema idealizado con tiempos de relajación discretos. b) "Sistema real" con los procesos que muestran una distribución de los tiempos de relajación	199
Figura 6.11. Esquema de la DRT utilizando discretización RBF	203
Figura 6.12. Esquema de la DRT basado en RBF. En primer lugar $\gamma(\ln\tau)$ es discretizada con RBFs como una función del vector de parámetros x (panel superior izquierdo). La reducción al mínimo de la suma de cuadrados conduce a la estimación de x (panel superior derecho). $\gamma(\ln\tau)$ se estima a partir x (panel inferior)	205

Figura 6.13. Esquema que muestra la relación entre la FWHM y la separación de los puntos τ_{m-1} y τ_{m+1} respecto al centro de la escala de tiempo de la función RBF τ_m . La doble flecha indica la FWHM para la RBF central .	207
Figura 6.14. Modelo de circuito equivalente en paralelo con elementos pasivos	208
Figura 6.15. Modelo de circuito equivalente en serie con elementos pasivos	209
Figura 6.16. Curvas de Nyquist. Ajuste CNLS con ZView de datos experimentales de impedancia al modelo de circuito equivalente en paralelo para el recubrimiento de Ni-P 30. Datos experimentales obtenidos a OCP, después de 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs. Ag/AgCl) en $H_2SO_4 + 0.1$ ppm HF (pH 3) a 80°C. El electrolito saturado con aire.	209
Figura 6.17. Curvas de Nyquist. Ajustes CNLS y simulación con ZView de datos experimentales de impedancia al modelo de circuito equivalente en paralelo para el recubrimiento de Ni-P 30, cerrando el bucle de impedancia. Datos experimentales obtenidos a OCP, después de 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs. Ag/AgCl) en $H_2SO_4 + 0.1$ ppm HF (pH 3) a 80°C. El electrolito saturado con aire.	210
Figura 6.18. Curvas de Nyquist. Ajuste CNLS con ZView de datos experimentales de impedancia al modelo de circuito equivalente en serie para el recubrimiento de Ni-P 30. Datos experimentales obtenidos a OCP, después de 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs. Ag/AgCl) en $H_2SO_4 + 0.1$ ppm HF (pH 3) a 80°C. El electrolito saturado con aire.	210
Figura 6.19. Curvas de Nyquist. Ajustes CNLS y simulación con ZView de datos experimentales de impedancia al modelo de circuito equivalente en serie para el recubrimiento de Ni-P 30, cerrando el bucle de impedancia. Datos experimentales obtenidos a OCP, después de 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs. Ag/AgCl) en $H_2SO_4 + 0.1$ ppm HF (pH 3) a 80°C. El electrolito saturado con aire.	211
Figura 6.20. Pantalla principal de la toolbox de Matlab DRTOOLS	212
Figura 6.21. Evolución de las curvas de impedancia de recubrimientos Ni-P 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en $H_2SO_4+0.1$ ppm HF (pH 3) a 80°C, con el electrolito saturado con aire.	213
Figura 6.22. Detalle de la evolución de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos	

de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en H ₂ SO ₄ +0.1 ppm HF (pH 3) a 80°C, con el electrolito saturado con aire.....	214
Figura 6.23. Función de distribución $\gamma(\tau)$ de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en H ₂ SO ₄ +0.1 ppm HF (pH 3) a 80°C, con el electrolito saturado con aire.....	214
Figura 6.24. Detalle de la función de distribución $\gamma(\tau)$ de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en H ₂ SO ₄ +0.1 ppm HF (pH 3) a 80°C, con el electrolito saturado con aire.....	215
Figura 6.25. Función de distribución de los procesos de polarización $g(f)$ de las curvas de impedancia de recubrimientos Ni-P 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en H ₂ SO ₄ +0.1 ppm HF (pH 3) a 80°C, con el electrolito saturado con aire.....	215
Figura 6.26. Evolución de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P-Cr 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en H ₂ SO ₄ +0.1 ppm HF (pH 3) a 80°C, con el electrolito saturado con aire.....	216
Figura 6.27. Detalle de la evolución de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P-Cr 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en H ₂ SO ₄ +0.1 ppm HF (pH 3) a 80°C, con el electrolito saturado con aire.....	217
Figura 6.28. Función de distribución $\gamma(\tau)$ de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P-Cr 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en H ₂ SO ₄ +0.1 ppm HF (pH 3) a 80°C, con el electrolito saturado con aire.....	217
Figura 6.29. Detalle de la función de distribución $\gamma(\tau)$ de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P-Cr 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en H ₂ SO ₄ +0.1 ppm HF (pH 3) a 80°C, con el electrolito saturado con aire.....	218

Figura 6.30. Función de distribución de los procesos de polarización $g(f)$ de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P-Cr 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en $H_2SO_4 + 0.1$ ppm HF (pH 3) a 80°C, con el electrolito saturado con aire.	218
Figura 6.31. Modelo de circuito equivalente paralelo con elementos pasivos	219
Figura 6.32. Modelo de circuito equivalente serie con elementos pasivos	220
Figura 6.33. Diagrama de Bode correspondiente al recubrimiento de Ni-P 30, para un tiempo de tratamiento acumulado potencioestático de 120 min a +600 mV (vs Ag/AgCl) en $H_2SO_4 + 0.1$ ppm HF (pH 3), a 80°C. Electrolito saturado con aire.....	225
Figura 6.34. Diagrama de Bode correspondiente al recubrimiento de Ni-P-Cr 30, para un tiempo de tratamiento acumulado potencioestático de 0 min a +600 mV (vs Ag/AgCl) en $H_2SO_4 + 0.1$ ppm HF (pH 3), a 80°C. Electrolito saturado con aire.....	226
Figura 8.1. Ranking de la revista en la que se ha publicado clasificada en sus categorías temáticas basado en el factor de impacto.....	251

3. Índice de Tablas

Tabla 2.1. Energía específica y densidad de energía de los combustibles	19
Tabla 2.2. Métodos básicos de almacenamiento de hidrógeno (ρ_m = densidad gravimétrica; ρ_v = densidad volumétrica).....	20
Tabla 2.3. Comparativa de los distintos tipos de pilas de combustible y sus características principales.	31
Tabla 2.4. Entalpías y entropías de formación de los productos y reactantes de una PEMFC, a 25 °C y presión atmosférica.	38
Tabla 2.5. Entalpías, entropías y energía libre de Gibbs para el proceso de oxidación del hidrógeno, a 25 °C y presión atmosférica.	39
Tabla 2.6. Entalpía, entropía, energía libre de Gibbs y potencial teórico de pila para la reacción de oxidación del hidrógeno a diferentes temperaturas.	40
Tabla 4.1. Valores de ajuste obtenidos para los componentes resistivos del circuito electrónico equivalente para diferentes temperaturas de funcionamiento.	117
Tabla 5.1. Propiedades de siete alternativas de placas bipolares de composite y metálicas	133
Tabla 5.2. Análisis de costes de diferentes BP compuestos y metálicos	134
Tabla 5.3. Propiedades del aluminio AA7075-T6.	137
Tabla 5.4. Propiedades de los recubrimientos.	139
Tabla 5.5. Parámetros de corrosión de AA7075-T6 recubierto con depósitos de Ni-P y Ni-P-Cr. Estos recubrimientos fueron formados por técnicas electroless (a) y electroplating (b). Los parámetros del sustrato de Al están incluidos en la sección (a).	156
Tabla 5.6. Valores de ICR obtenidos para sustratos de Al recubiertos con Ni-P y Ni-P-Cr antes y después de los ensayos de Tafel, a una presión de compactación de 150 (N/cm ²).	162
Tabla 5.7. Valores de ángulo de contacto para sustratos de Al recubiertos con Ni-P y Ni-P-Cr antes y después de los ensayos de Tafel, a una	164
Tabla 5.8. Valores de la rugosidad superficial de las muestras antes y después de ser sometidas a un ensayo de Tafel.	166

Tabla 5.9. Voltajes individuales de las monoceldas que componen el stack en función de la densidad de corriente.....	168
Tabla 5.10. Protocolo de acondicionamiento de pilas PEM utilizado en LIFTEC	169
Tabla 5.11. Resultados obtenidos durante el funcionamiento del stack de 5 monoceldas. Estos datos están representados en las Figuras 5.44 y 5.45.	170
Tabla 5.12. Composición del depósito, obtenido mediante SEM-EDX, de las tres zonas señaladas en la Figura 5.49.....	175
Tabla 5.13. Objetivos del DOE* para placas bipolares de PEMFC.....	177
Tabla 6.1. Opciones del método de discretización en DRTOOLS.	203
Tabla 6.2. Parámetros de ajustes obtenidos con ZView del ECM paralelo representativo del sustrato de Al recubierto con Ni-P 30. Los tiempos se corresponden con el tiempo acumulado de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/AgCl) en H ₂ SO ₄ + 0.1 ppm HF (pH 3), a 80°C. Electrolito saturado con aire.....	221
Tabla 6.3. Parámetros de ajustes obtenidos con ZView del ECM paralelo representativo del sustrato de Al recubierto con Ni-P-Cr 30. Los tiempos se corresponden con el tiempo acumulado de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/AgCl) en H ₂ SO ₄ + 0.1 ppm HF (pH 3), a 80°C. Electrolito saturado con aire.....	222
Tabla 6.4. Parámetros de ajustes obtenidos con ZView del ECM serie representativo del sustrato de Al recubierto con Ni-P 30. Los tiempos se corresponden con el tiempo acumulado de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/AgCl) en H ₂ SO ₄ + 0.1 ppm HF (pH 3), a 80°C. Electrolito saturado con aire.....	222
Tabla 6.5. Parámetros de ajustes obtenidos con ZView del ECM serie representativo del sustrato de Al recubierto con Ni-P-Cr 30. Los tiempos se corresponden con el tiempo acumulado de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/AgCl) en H ₂ SO ₄ + 0.1 ppm HF (pH 3), a 80°C. Electrolito saturado con aire.....	223
Tabla 6.6. Tabla comparativa de las áreas de picos de $\gamma(\tau)/\Omega$ en % de área respecto a los cambios en los valores de R _p del semicírculo de baja frecuencia de las clásicas curvas de Nyquist para los mismos tiempos de ensayo para el recubrimiento de Ni-P 30.	223

Tabla 6.7. Tabla comparativa de las áreas de picos de $\gamma(\tau)/\Omega$ en % de área respecto a los cambios en los valores de R_p del semicírculo de baja frecuencia de las clásicas curvas de Nyquist para los mismos tiempos de ensayo para el recubrimiento de Ni-P-Cr 30.	224
Tabla 6.8. Resultados obtenidos del análisis del diagrama de Bode para recubrimientos de Ni-P 30 para distintos tiempos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/AgCl) en H_2SO_4 + 0.1 ppm HF (pH 3), a 80°C. Electrolito saturado con aire.	225
Tabla 6.9. Resultados obtenidos del análisis del diagrama de Bode para recubrimientos de Ni-P-Cr 30 para distintos tiempos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/AgCl) en H_2SO_4 + 0.1 ppm HF (pH 3), a 80°C. Electrolito saturado con aire.	226
Tabla 6.10. Tabla comparativa de las constantes de tiempo obtenidas mediante Z_{view} del ECM paralelo y deconvolución por DRT para los recubrimientos de Ni-P 30.	227
Tabla 6.11. Tabla comparativa de las constantes de tiempo obtenidas mediante Z_{view} del ECM paralelo y deconvolución por DRT para los recubrimientos de Ni-P-Cr 30.....	227
Tabla 6.12. Tabla comparativa de las constantes de tiempo obtenidas mediante Z_{view} del ECM serie y deconvolución por DRT para los recubrimientos de Ni-P 30.	228
Tabla 6.13. Tabla comparativa de las constantes de tiempo obtenidas mediante Z_{view} del ECM serie y deconvolución por DRT para los recubrimientos de Ni-P-Cr 30.....	228
Tabla 6.14. Tabla comparativa de las constantes de tiempo obtenidas mediante diagramas de Bode y deconvolución por DRT para los recubrimientos de Ni-P 30.	228
Tabla 6.15. Tabla comparativa de las constantes de tiempo obtenidas mediante diagramas de Bode y deconvolución por DRT para los recubrimientos de Ni-P-Cr 30.....	229

4. Glosario

CAE-PVD (Acrónimo en inglés de *cathodic arc evaporation physical vapor deposition*)

CF (Acrónimo en inglés de *carbon fiber*; Fibra de carbono)

CI (Acrónimo en inglés de *current interruption*; interrupción de la corriente)

CMMA (Acrónimo en inglés de *composition modulated multilayer alloy*; recubrimientos multicapa con su composición nano-modulada)

CNLS (Acrónimo en inglés de *complex nonlinear least square*; método no lineal de mínimos cuadrados complejos)

CNT (Acrónimo en inglés de *Carbon Nanotubes*)

CPC (Acrónimo en inglés de *conductive polymer composites*)

C.R (Acrónimo en inglés de *corrosion rate*; Ratio de corrosión)

CVD (Acrónimo en inglés de *Chemical Vapor Deposition*; deposición de vapor químico)

DBT (Acrónimo en inglés de *double bath technique*; técnica de doble baño)

DIA (Acrónimo en inglés de *Differential Impedance Analysis*)

DOE (Acrónimo en inglés de *United States Department of the Energy*; Departamento de energía de Estados Unidos)

DP (acrónimo en inglés de *Decreasing percentages of the areas under the Bode plots*)

DRT (Acrónimo en inglés de *Distribution of Relaxation Times*; Distribución de los tiempos de relajación)

ECM (Acrónimo en inglés de *equivalent circuit model*; Modelo del circuito equivalente)

EDS (Acrónimo en inglés de *Energy Dispersive Spectrometer*)

EIS (Acrónimo en inglés de *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica)

EN (Acrónimo en inglés de *Electroless Nickel plating*; Recubrimientos de Ni-P sin corriente eléctrica)

EG (Acrónimo en inglés de *expanded graphite*)

FWHM (Acrónimo en inglés de *full width at half maximum*; anchura total a la mitad del máximo)

GDP (Acrónimo en inglés de *Gross domestic product*; Producto Interior Bruto)

G (Acrónimo en inglés de *graphite*)

HT-MEAs (Acrónimo en inglés de *High Temperature Membrane Electrode Assemblies*)

IBP (acrónimo en inglés de *Intersection of Bode Plots*; Intersección de Diagramas de Bode)

ICR (Acrónimo en inglés de *Interfacial Contact Resistance*; Resistencia de contacto superficial)

MEA (Acrónimo en inglés de *Membrane Electrode Assemblies*)

MFC (Acrónimo en inglés de *Microbial Fuel Cells*; Pilas de combustible microbianas)

MW (Acrónimo en inglés de *molecular weight*; Peso molecular)

LASSO (Acrónimo en inglés de *Least Absolute Shrinkage and Selection Operator*)

OCDE (Acrónimo en Inglés de *The Organisation for Economic Co-operation and Development*; Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos)

OCP (Acrónimo en Inglés de *Open circuit Potential*),

PEMFC (Acrónimo en inglés de *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*; Pilas de combustible de Membrana de Electrolito Polimérico)

PIB (Producto Interior Bruto, ingreso Per cápita)

PWL (Acrónimo en inglés de *piece-wise linear approximation*; aproximación lineal por tramos)

RBFs (Acrónimo en inglés de *radial basis functions*; funciones de base radiales)

RF (Acrónimo en inglés de *radio frequency*; Radio frecuencia)

RHE (Acrónimo en inglés de *Reversible hydrogen Electrode*)

rms (Acrónimo en inglés de *root mean square*)

SAWM (Acrónimo en inglés de *Simple Additive Weighting Method*)

SBT (Acrónimo en inglés de *single bath technique*; técnica de un solo baño)

SEM (Acrónimo en inglés de *Scanning Electron Microscopy*)

URFC (Acrónimo en inglés de Reversible or Unitized Regenerative Fuel Cell)

WGS (Acrónimo en inglés de *water gas shift*)

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each composed of concentric circles in different shades of blue. These circles are arranged along a diagonal line that runs from the top-left towards the bottom-right. The largest circle is at the top, a smaller one is in the middle, and a very large one is at the bottom right, partially cut off by the edge of the page. The background is white with thin blue lines extending from the top-left corner towards the circles.

Capítulo 1

Objetivos y contenidos de la tesis

Índice

CAPÍTULO 1: Objetivos y contenido de la tesis	5
1.1. Objetivos.....	5
1.2. Contenido de la tesis	6

CAPÍTULO 1: Objetivos y contenido de la tesis

1.1. Objetivos

El crecimiento demográfico y de la renta per cápita son los principales impulsores de la creciente demanda de energía. Para el año 2035, la población mundial se espera que alcance los 8700 millones de personas, lo que significa que aproximadamente 1600 millones más de personas necesitarán energía. El desglose de la energía total consumida respecto al tipo de combustible, está agravada por los efectos de las regulaciones ambientales y los bajos precios del gas en los mercados clave, por lo que el consumo del carbón sufrirá un descenso brusco. El gas natural es el que mayor crecimiento de consumo tiene entre los combustibles fósiles, aunque el crecimiento más rápido entre los recursos energéticos se observa en las energías renovables.

A pesar de que el hidrógeno es el tercer elemento químico más abundante en la atmósfera de la Tierra, está invariablemente ligado en compuestos químicos con otros elementos. No es una fuente de energía sino un vector energético, es decir, de él podemos obtener energía, pero no sin transformación previa. Se produce a partir de otras fuentes que contienen hidrógeno utilizando electricidad o el calor. El hidrógeno puede ser producido a partir de gas natural, carbón, hidrocarburos, biomasa e incluso de los residuos municipales usando diversas técnicas. También se puede obtener mediante el proceso de electrolisis, aunque sólo puede ser considerado hidrógeno limpio si la electricidad utilizada proviene a su vez de fuentes de energía limpias como las energías renovables.

Las pilas de combustible son hoy en día una de las alternativas de generación de energía eléctrica limpia más adecuadas y, entre ellas, las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico o membrana de electrolito polimérico (PEMFC). Estas producen energía eléctrica por conversión electroquímica del hidrógeno y el oxígeno en agua. La eficiencia de las pilas de combustible es un 30-90% mayor que en un vehículo de transporte con motor de combustión interna de gasolina.

Utilizando la electricidad limpia de las energías renovables y utilizando pilas de combustible PEMFC reversibles o regenerativas como electrolizador es posible separar el agua en hidrógeno y oxígeno. El gas hidrógeno obtenido se almacena para cuando la energía renovable no esté disponible y poder utilizarlo en la pila de combustible de modo reversible para generar electricidad.

Actualmente, muchos de los esfuerzos en investigación se centran en el desarrollo y mejora de cada uno de los elementos que componen la PEMFC para hacerlas más eficientes con un menor coste.

Los procesos físico-químicos que afectan a la degradación de los elementos que componen una PEMFC, exhiben escalas de tiempo claramente diferenciadas, dependiendo de que estos procesos sean reversibles o irreversibles. A través de ensayos de curva de polarización, ensayos de corrosión potenciodinámicos y potencioestáticos, y ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) (Acrónimo en inglés de *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) es posible identificar, modelizar y evaluar la degradación de los elementos que componen la PEMFC.

Así, este proyecto de tesis se centra en los siguientes objetivos:

- a) Estudiar la estructura interna y el comportamiento de una PEMFC enfocándolo desde el punto de vista matemático. Obtener modelos empíricos mediante el uso de circuitos equivalentes dinámicos, representando una pila de combustible mientras está produciendo corriente eléctrica (curva de polarización). Estos modelos deben incluir una fuente de alimentación y representar las diferentes pérdidas de voltaje inherentes a las pilas de combustible.
- b) Modelizar la respuesta de una PEMFC respecto a estímulos eléctricos externos, CI (Acrónimo en inglés de *current interruption*), EIS, conexión/desconexión de la carga, obteniendo analogías de funcionamiento basadas en modelos de circuitos equivalentes pasivos, representativos de pilas de combustible cuando no producen corriente eléctrica.
- c) Análisis de la influencia que tienen los sustratos y los recubrimientos de las placas bipolares de las pilas de combustible de tipo PEM, sobre las condiciones de funcionamiento y sobre su rendimiento, a través de ensayos de corrosión potenciodinámicos y potencioestáticos, y ensayos de EIS. Empleo de circuitos equivalentes para modelizar el comportamiento de las pilas PEM, analizando los parámetros de cada uno de los elementos que componen el modelo respecto al proceso físico-químico que afectan a la degradación.

1.2. Contenido de la tesis

El segundo capítulo de este proyecto de tesis tiene por objetivo situar el papel que pueden desempeñar las pilas de combustible en la demanda de energía mundial y efectos en las regulaciones ambientales. Establecer una visión global de los tipos de pilas de combustible y de los fundamentos electroquímicos de las pilas de combustible de tipo PEMFC.

En el capítulo 3 se describen dos enfoques a la hora de modelizar el funcionamiento de la PEMFC. El primer enfoque es matemático, que distingue entre los modelos empíricos, y los mecánicos. El segundo enfoque consiste en modelizar la respuesta de una PEMFC respecto a estímulos eléctricos externos, utilizando técnicas de interrupción de corriente, de conexión-desconexión de la carga o de EIS.

En el Capítulo 4 se presenta un sencillo y novedoso modelo de circuito equivalente para poder simular con precisión los tres tramos de la curva de polarización de una PEMFC. Es un modelo electrónico de PEMFC implementado con amplificadores logarítmicos para la simulación de prototipos de pila de combustible de tipo PEM. Para adaptar el rango de potencia de la pila de combustible en el modelo electrónico simulado se propone una transconductancia con el fin de simular fácilmente una PEMFC trabajando a diferentes potencias.

En el Capítulo 5 se presenta la caracterización de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre soportes de aluminio AA7075-T6 para su uso en placas bipolares de pilas de combustible de tipo PEM. Para ello se han realizado estudios exsitu de la resistencia a la corrosión de las placas bipolares (en adelante PBs) con sustrato metálico de Al recubiertas de Ni-P y de Ni-P-Cr, en condiciones simuladas de funcionamiento de PEMFCs. Los ensayos de corrosión se han complementado con estudios de resistencia de contacto superficial ICR (Acrónimo en inglés de *Interfacial Contact Resistance*), ángulo de contacto, medidas de rugosidad y microscopia óptica con el fin de dilucidar la influencia de la degradación de los sustratos metálicos en el rendimiento de la pila. Utilizando PBs de Al con recubrimientos de Ni-P 40 y MEAs de ácido fosfórico PBI (polybenzimidazole) HT-MEAs (Acronimo en ingles de High Temperature Membrane Electrode Assemblies) se ensamblaron dos stacks, un stack compuesto de tres celdas y otro compuesto de cinco celdas. Se realizaron tres test de funcionamiento con objeto de estudiar el rendimiento de los stacks y la degradación de las PBs recubiertas de Ni-P 40. Tras los test de funcionamiento se hallaron depósitos en las PBs de los stacks. Para tratar de justificar la morfología y la composición de dichos depósitos, se realizaron pruebas de Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), un estudio superficial análisis Raman y un estudio SEM-EDS para poder realizar un análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies

El Capítulo 6 está dedicado al estudio del comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de Ni-P-(Cr) sobre sustratos de AA7075-T6. Se realizaron test acelerados de durabilidad en entornos simulados de funcionamiento catódico de PEMFC mediante ensayos combinados de corriente continua y alterna, potencioestáticos y EIS. Representando los datos de impedancia obtenidos mediante curvas de Nyquist y diagramas de Bode, y utilizando técnicas Bode pueden observarse las evoluciones de sus comportamientos frente a la corrosión sin o con la utilización de circuitos equivalentes eléctricos con elementos pasivos.

Realizando ajustes CNLS mediante Zview, o utilizando las asíntotas en un diagrama dual de Bode mediante Origin, pueden obtenerse los valores de los elementos que componen el modelo del circuito equivalente (ECM), (Acrónimo en inglés de equivalent circuit model) de la PB recubierta en función del tiempo de ensayo, posibilitando la interpretación de los procesos físico-químicos que se producen en el recubrimiento durante el ensayo de corrosión y obtener la variación de la constante de tiempo de cada proceso de polarización.

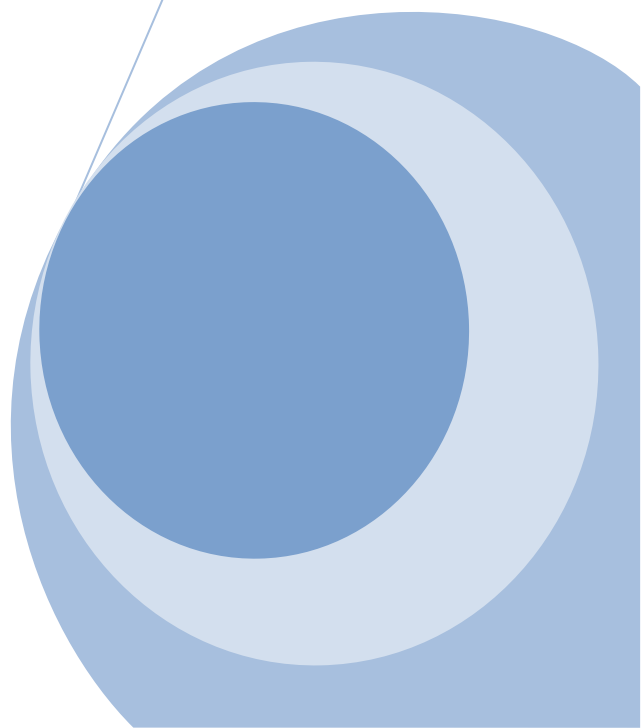
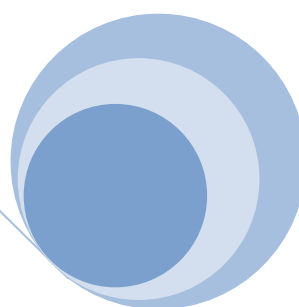
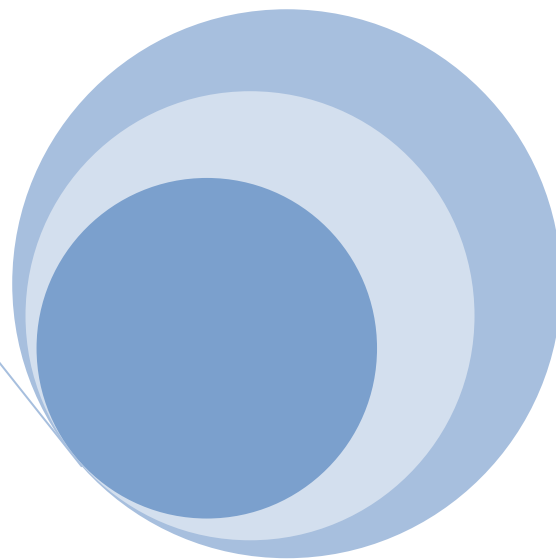
Para desglosar y modelar más detalladamente la respuesta de datos de espectroscopia de impedancia (EIS) del sistema electroquímico analizado, esta puede ser deconvolucionada en un sumatorio de términos de relajación, con diferentes tiempos de relajación y valores de pico. Para ello es necesario discretizar los datos de impedancia, utilizando como base de discretización funciones de base radiales (RBFs) y posteriormente utilizar un método de regularización como el de Tikhonov para realizar la regresión. La toolbox de Matlab DRTtools permite realizar la discretización y la regularización, facilitando el cálculo de la función de distribución de los procesos de polarización individuales, obteniendo la distribución de los tiempos de relajación DRT.

En el Capítulo 7 en una primera línea de trabajo futuro se propone un estudio de PBs con sustrato de acero inoxidable y recubrimientos de tantalina de 30 μm . Para una segunda línea de trabajo futuro y con objeto de encontrar superficies eficientes y baratas mediante procedimientos industriales que proporcionen la mejor protección contra la corrosión, se propone estudio de PBs con recubrimientos de Ni-P multicapa nano-modulada (nanolaminated). Se propone combinar estas dos líneas de trabajo futuros con tratamientos térmicos superficiales, con objeto de mejorar sus características de resistencia a la corrosión y reducir sus valores de ICR. Para evaluar las posibles mejoras obtenidas en los recubrimientos en ambas líneas de trabajo futuras se utilizaría la misma sistemática de caracterización del capítulo 5 y los test acelerados de durabilidad utilizados en el capítulo 6 de la presente tesis.

Para finalizar, en el Capítulo 8 se recoge la contribución científica derivada de la realización de este proyecto de tesis.

Capítulo 2

Introducción



CAPÍTULO 2: Introducción	15
2.1. Antecedentes	15
2.1.1. Barreras a la tecnología del hidrógeno.	18
2.1.2. Sector del Hidrogeno y Plataformas.	21
2.1.3. Usos potenciales del hidrógeno	21
2.2. Pilas de combustible.....	22
2.2.1. Tipos de pilas de combustible	24
2.2.1.1. Pilas de combustible reversibles o regenerativas, RFC (Regenerative Fuel Cells)	25
2.2.1.2. Pilas de combustible de Zinc-Aire, Z AFC (Acrónimo en inglés de Zinc Air Fuel Cells)	27
2.2.1.3. Celdas de combustible microbianas (Microbial Fuel Cells, MFCs)	28
2.2.2. Comparativa de los diferentes tipos de pilas de combustible.	30
2.3. Funcionamiento de una PEMFC	32
2.3.1. Componentes de una pila de tipo PEM.....	32
2.3.1.1. Membrana de intercambio protónico (PEM).....	34
2.3.1.2. Electrodos.....	34
2.3.1.3. Placas.....	35
2.3.2. Fundamentos electroquímicos de la pila de combustible PEMFC	36
2.3.2.1. Potencial o voltaje teórico de la pila de combustible	38
2.3.2.2. Influencia de la temperatura en el potencial teórico de la pila	39
2.3.2.3. Influencia de la presión	40
2.3.2.4. Eficiencia de la pila de combustible	41
2.3.3. Rendimiento de la pila. Curvas V-I y P-I	42
2.3.3.1 Pérdidas por corrientes internas y crossover.....	44
2.3.3.2. Pérdidas de corriente por activación	44
2.3.3.3. Pérdidas óhmicas	45
2.3.3.4. Pérdidas por concentración o transporte de masa.....	45
2.3.3.5. Potencial teórico de la PEMFC considerando todas las pérdidas	46
2.3.4. Influencia de los materiales utilizados en las placas de las PEMFC en su rendimiento	46
2.4. Referencias.....	47

CAPÍTULO 2: Introducción

2.1. Antecedentes

El crecimiento demográfico y de la renta per cápita son los principales impulsores de la creciente demanda de energía. Para el año 2035, la población mundial se espera que alcance los 8700 millones de personas, lo que significa que aproximadamente 1600 millones más de personas necesitarán energía. Durante el mismo período, el PIB (Producto Interior Bruto) se espera que se duplique, aportando Asia (no perteneciente a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos, OCDE) casi el 60% de ese crecimiento. A nivel mundial, se espera que en 2035 la renta per cápita pase a ser un 75% más elevada, un aumento de la productividad que representa tres cuartas partes del crecimiento del PIB mundial. China e India son los motores principales del crecimiento fuera de la OCDE y se prevé que crezcan un 5.5% anual entre 2013 y 2035. En este año, 2035, se espera que sean la primera y tercera economías más grandes del mundo respectivamente, lo que representa en conjunto alrededor de un tercio de la población mundial y del PIB [1].

La Figura 2.1 muestra el crecimiento demográfico y el incremento de la renta per cápita, responsables de la creciente demanda de energía.

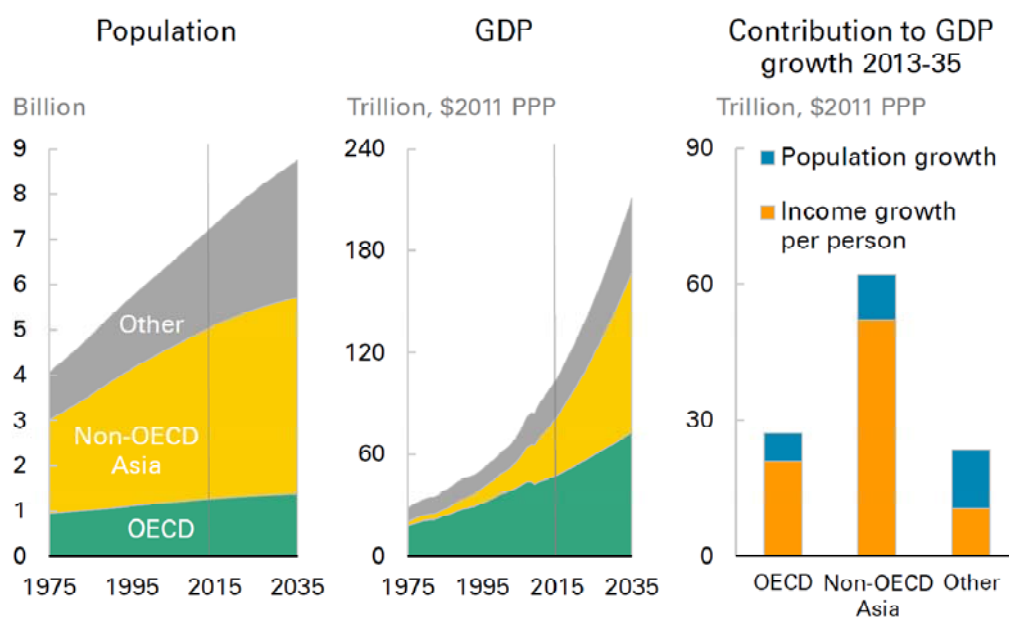


Figura 2.1. Evolución de la población mundial y de la renta per cápita. GDP, acrónimo en inglés de Gross Domestic Product, o Producto Interior Bruto, PIB. Fuente: BP Energy Outlook 2035 [1].

En la Figura 2.2 se observa el desvanecimiento de la industrialización en la división de consumo de energía primaria por sectores. Además de los sectores industriales y de transporte, el otro

sector (residencial, servicios y agricultura) se convierte en el sector de mayor crecimiento, con un promedio del 1.6% anual en el periodo 2013-35. El transporte sigue desempeñando un papel relativamente pequeño en el crecimiento de la energía primaria, creciendo de manera constante (1.2% anual) y representa sólo el 15% del crecimiento total en este mismo periodo. En el desglose de la energía total consumida respecto al tipo de combustible, el carbón sufrirá un cambio brusco, pasando de ser el combustible fósil de más rápido crecimiento desde el año 2000 (3.8% anual), al combustible de crecimiento más lento en el periodo 2013-2035 (0.8% anual). Esto refleja la desaceleración de la industrialización en Asia, basada en el carbón y agravada por los efectos de las regulaciones ambientales y los bajos precios del gas en los mercados clave. El gas natural es el combustible fósil de mayor crecimiento (1.9% anual). El crecimiento más rápido de combustible se observa en las energías renovables (6.3% anual). La energía nuclear (1.8% anual) y la energía hidroeléctrica (1.7% anual) crecen más rápido que el consumo del sector de energía primaria con mayor crecimiento, que tiene un promedio del 1.6% anual respecto a la energía total consumida.

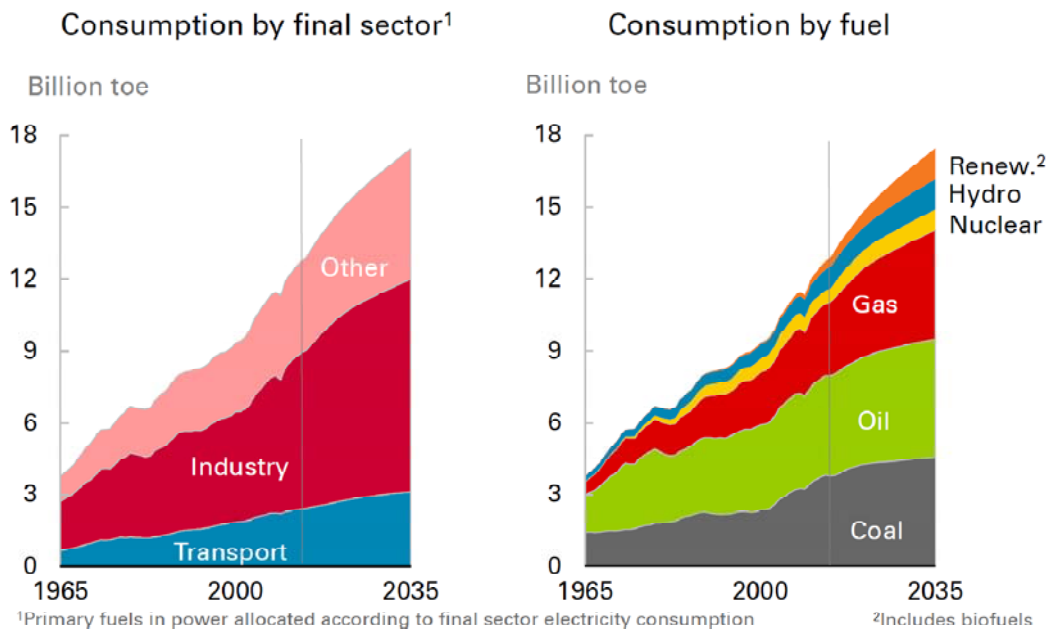


Figura 2.2. Evolución de los consumos mundiales de energía por sectores y tipos de combustible. Fuente: BP Energy Outlook 2035 [1].

El desarrollo de la energía primaria de la Figura 2.3 ilustra los cambios proyectados en la estructura de energía primaria mundial frente al tiempo. Los cambios históricos reflejan los grandes cambios tecnológicos, pasando del uso tradicional de los flujos de energía renovable a la era del carbón y del vapor del siglo XIX. Seguidamente la preponderancia del petróleo a lo largo del siglo XX y la aparición posterior de gas natural [2]. El escenario B1-H2 [3] ilustra una transición relativamente suave hacia un sistema energético global post-fósil. Los combustibles fósiles seguirán dominando el suministro de energía primaria hasta 2050, pero durante este período, el sistema se desplaza desde el carbón y el petróleo, que reducen sustancialmente sus acciones, hacia el gas natural. Este último funciona como el principal combustible de transición a la era post-fósil, que se desarrolla en la segunda mitad del Siglo XXI. Durante este período,

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

son evidentes notables cambios estructurales, con picos de consumo mundial de energía primaria en alrededor de 900 EJ (exajulio, equivale a 10^{18} julios) en 2070 y un descenso posterior. Las fuentes de energía renovables, en particular, la biomasa, aumentan su acción sustancialmente, Figura 2.4. Se lleva a cabo una transición a un sistema de energía descentralizado.

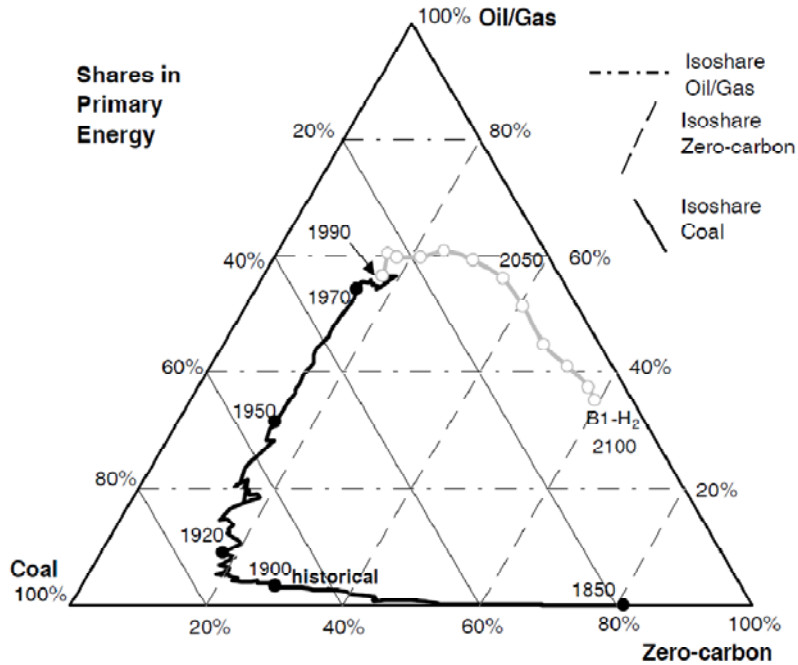


Figura 2.3. Acciones globales en el uso de energía primaria, carbón, petróleo/gas y la energía no fósil, que se ilustra con un "triángulo de la energía" (en porcentaje). Cuotas de mercado constantes de carbón, petróleo/ gas y energías no fósiles (libres de carbón) se indican mediante sus respectivas líneas "isoshare" [2].

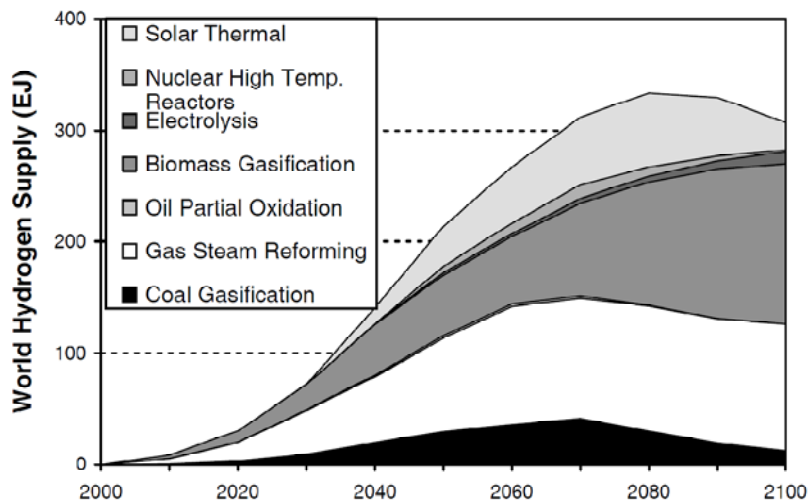


Figura 2.4. Mezcla de suministro de hidrógeno global en el escenario B1-H2. Vapor reformado de gas natural y gasificación de biomasa son las tecnologías dominantes [2].

Durante el transcurso del siglo XXI, la mezcla final de energía del escenario B1-H₂ cambia considerablemente, ya que la tendencia hacia los portadores de energía más limpios, más flexibles y convenientes sigue, véase la Figura 2.5 [2].

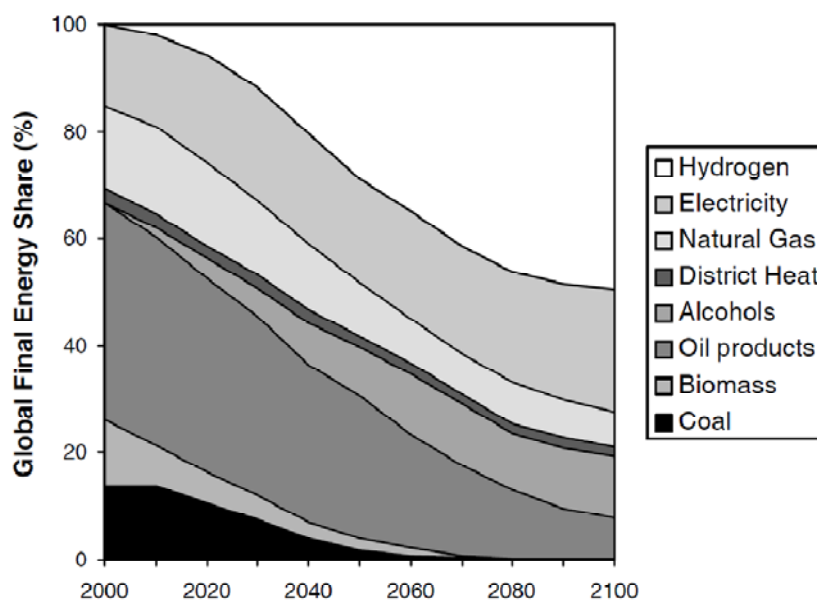


Figura 2.5. Evolución de las cuotas de mercado globales de diferentes vectores energéticos para el período 1990-2100 en el escenario B1-H₂. La categoría de alcoholes incluye metanol y etanol [2].

2.1.1. Barreras a la tecnología del hidrógeno.

A pesar de que el hidrógeno es el tercer elemento químico más abundante en la atmósfera de la Tierra, está invariablemente ligado en compuestos químicos con otros elementos. No es una fuente de energía sino un vector energético, es decir, de él podemos obtener energía, pero no sin transformación previa, produciéndose a partir de otras fuentes que contienen hidrógeno utilizando electricidad o el calor. El hidrógeno puede ser producido a partir de gas natural, carbón, hidrocarburos, biomasa e incluso de los residuos municipales usando diversas técnicas. También se puede obtener mediante el proceso de electrolisis.

El hidrógeno tiene una densidad energética mayor que cualquier otra sustancia. Desafortunadamente, al ser el elemento químico más ligero, también tiene una muy baja densidad de energía por unidad de volumen Tabla 2.1 [4].

Tabla 2.1. Energía específica y densidad de energía de los combustibles [4]

Fuel	Specific energy (kWh/kg)	Energy density (kWh/dm ³)
Liquid hydrogen	33.3	2.37
Hydrogen (200 bar)	33.3	0.53
Liquid natural gas	13.9	5.6
Natural gas (200 bar)	13.9	2.3
Petrol	12.8	9.5
Diesel	12.6	10.6
Coal	8.2	7.6
NH ₃ BH ₃	6.5	5.5
Methanol	5.5	4.4
Wood	4.2	3.0
Electricity (Li-ion battery)	0.55	1.69

El almacenamiento y transporte del hidrógeno producido es otra barrera por superar ya que, debido a su baja densidad energética, para alimentar procesos con alta demanda energética son necesarios volúmenes de hidrógeno muy grandes. Se requiere entonces emplear un método que densifique el hidrógeno y que permita su transporte en vehículos de forma segura, evitando agregar peso adicional excesivo, véase la Figura 2.6 [5].

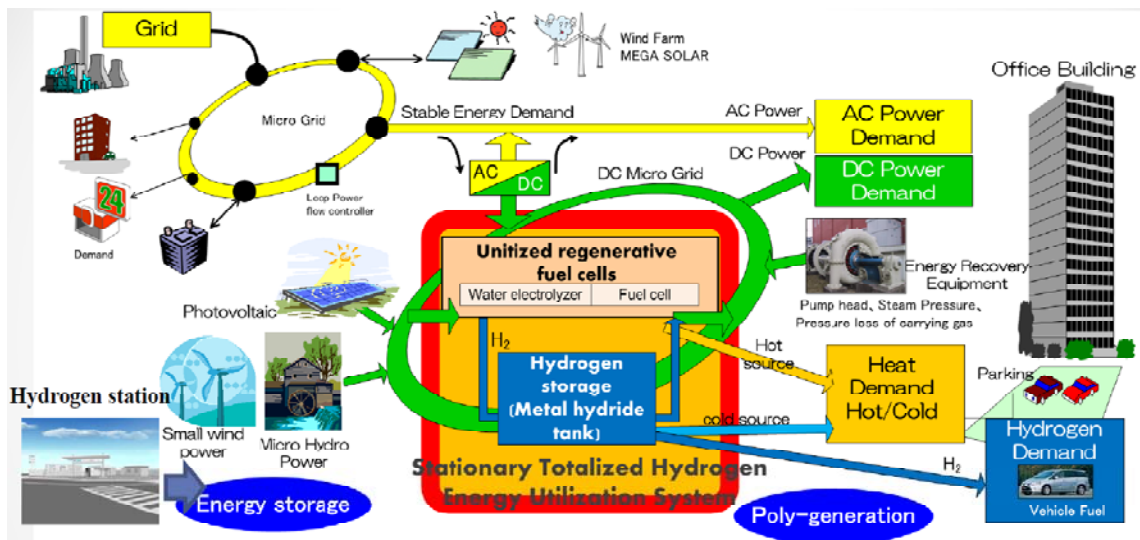


Figura 2.6. Diagrama de flujo en la sinergia entre el hidrógeno y la electricidad. Fuente: Totalized Hydrogen Energy Utilization System (THEUS), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) [5].

En la Tabla 2.2 se muestran los seis métodos básicos de almacenamiento de hidrógeno, como gas comprimido, como líquido criogénico o absorbido en un sólido en forma de hidruro metálico. Se indica la capacidad de almacenamiento en cada caso, como densidad gravimétrica ρ_m (masa de hidrógeno contenida como porcentaje de la masa del elemento contenedor), y como densidad volumétrica ρ_v (masa de hidrógeno almacenada con relación al volumen ocupado por el contenedor).

En la actualidad se investigan nuevos métodos de almacenamiento que se ajusten a cada necesidad específica y que sean seguros, eficientes y económicos. Por ejemplo tanques de alta presión, adsorbentes porosos y borohidruros metálicos como posibles materiales de almacenamiento de hidrógeno, originado por su elevado contenido de hidrogeno y flexibilidad estructural. Esto permite almacenar cantidades suficientes de hidrógeno en espacios más reducidos con un menor consumo de energía [6], [7], [8].

Tabla 2.2. Métodos básicos de almacenamiento de hidrógeno (ρ_m = densidad gravimétrica; ρ_v = densidad volumétrica) [6].

Método de almacenamiento	ρ_m (H% masa)	ρ_v (kg H/m ³)	T (°C)	P (bar)	Fenómeno y observaciones
Cilindros de gas a alta presión	<2 a 10	10 a <40	25	130 a 800	Gas comprimido (H ₂ molecular) en cilindros de acero o material compuesto (de resistencia a tracción 2000 Mpa)
Hidrógeno líquido en tanques criogénicos	Depende del tamaño	70,8	-252	1	Hidrógeno líquido (H ₂ molecular), pérdida continua de pocos % de hidrógeno a T _{amb} .
Hidrógeno Adsorbido	≈ 2	20	-80	100	Fisorción (H ₂ molecular) sobre materiales de gran área específica (p. ej. carbón), totalmente reversible
Absorbido en sitios intersticiales de un metal (Hidruro metálico)	≈ 2	150	25	1	Hidrógeno (H atómico) intercalado en metal anfitrión, los hidruros metálicos trabajando a T _{amb} son totalmente reversibles
Compuestos complejos	<18	150	>100	1	Compuestos complejos ([AlH ₄] o [BH ₄]), Desorción a temperatura elevada, absorción a altas presiones.
Metales y complejos junto con agua	<40	150	25	1	Oxidación química de metales con agua y liberación de hidrógeno, no directamente reversible

2.1.2. Sector del Hidrogeno y Plataformas.

Hoy en día, muchos países de todo el mundo están trabajando para acelerar el desarrollo de las tecnologías del hidrógeno y las pilas de combustible con el fin de mejorar su potencial energético, reduciendo el impacto ambiental y permitiendo ser económicamente rentable. La construcción de una infraestructura a lo largo de todo el mundo, que resulte segura, eficiente y económica para la producción de hidrógeno, su almacenamiento, transporte, distribución y uso, es un reto que requerirá la mejor planificación y la experiencia de todos los sectores implicados. Las colaboraciones internacionales ayudarán a los países a lograr de manera más eficiente los objetivos de los programas nacionales del hidrógeno y de la tecnología de pilas de combustible, tanto para los sistemas de transporte como de las aplicaciones estacionarias [9].

En el año 2000, cinco organizaciones del hidrógeno nacionales establecieron la Asociación Europea del Hidrógeno (EHA) (European Hydrogen Association) [10] y comenzaron una estrecha colaboración para promover el uso del hidrógeno como vector energético en Europa. En 2004 las principales industrias europeas afines al desarrollo del hidrógeno y las pilas de combustible se unieron a la EHA, y con el objetivo de crear un mercado comercial para aplicaciones estacionarias y de transporte, y representar el papel de líder del mercado en el sector de pilas de combustible de hidrógeno Europeo. Desde 2008, en la EHA está la sede de la Asociación Europea del Hidrógeno, Pilas de Combustible y electro-movilidad en las Regiones de Europa, Hyer (antes HyRaMP), y representa a más de 35 regiones implicadas en el despliegue de vehículos y energía eléctrica limpia.

La Asociación Española del Hidrógeno (AeH2) ha promovido la Plataforma Tecnológica Española del Hidrógeno y Pilas de Combustible, está activa desde mayo de 2005 [11]. Es una organización sin ánimo de lucro cuyo principal objetivo es fomentar el desarrollo de las tecnologías del hidrógeno como vector energético, y promover su utilización en aplicaciones industriales y comerciales.

2.1.3. Usos potenciales del hidrógeno

El hidrógeno producido se puede utilizar directamente como fuente de energía (combustión) o transformándolo en electricidad (reacción electroquímica) por medio de las pilas de combustible. La combustión directa de hidrógeno para la generación de electricidad mediante turbinas de gas y ciclos combinados o como combustible de motores ofrece ventajas frente a los combustibles fósiles. Quemar hidrógeno produce mucha menos polución que la gasolina o el combustible diesel. El hidrógeno tiene una alta velocidad de llama en flujo laminar, límites de flamabilidad altos, además presenta alta temperatura de detonación, y necesita menos energía para su ignición que la gasolina. Por las características que presenta el hidrógeno como combustible, pueden alcanzarse elevadas eficacias (aumentos del rendimiento del 25-30% con

respecto a los motores equivalentes en gasolina) y el único producto de su combustión es vapor de agua, estando exento de NO_x (si se controla la temperatura para inhibir la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno atmosféricos) y de CO₂, evitando la contribución al calentamiento global [12].

Existen pilas de combustible generadoras de hidrógeno que se conectan a la batería del automóvil y al switch de encendido, generando hidrógeno a demanda (a base de agua), para ser utilizado durante el proceso de combustión del motor, dando como principal resultado el ahorro de gasolina [13].

En opinión del ingeniero Stephen A. Ciatti del Centro de I+D de Tecnología del Transporte de Argonne, Illinois [14], *"los motores de combustión interna alimentados por hidrógeno constituyen una tecnología económica a corto plazo y pueden ser el catalizador para construir una infraestructura del hidrógeno para las pilas de combustible"*.

2.2. Pilas de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química de un combustible en electricidad y proporcionan energía de manera continua mientras se mantenga la alimentación de los reactivos. Las que utilizan hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante, los únicos subproductos son el calor de la reacción y agua.

La Figura 2.7 [15] muestra un esquema básico de una pila de combustible de hidrógeno. Esta se compone principalmente de dos electrodos (que contienen un catalizador) separados por un electrolito.

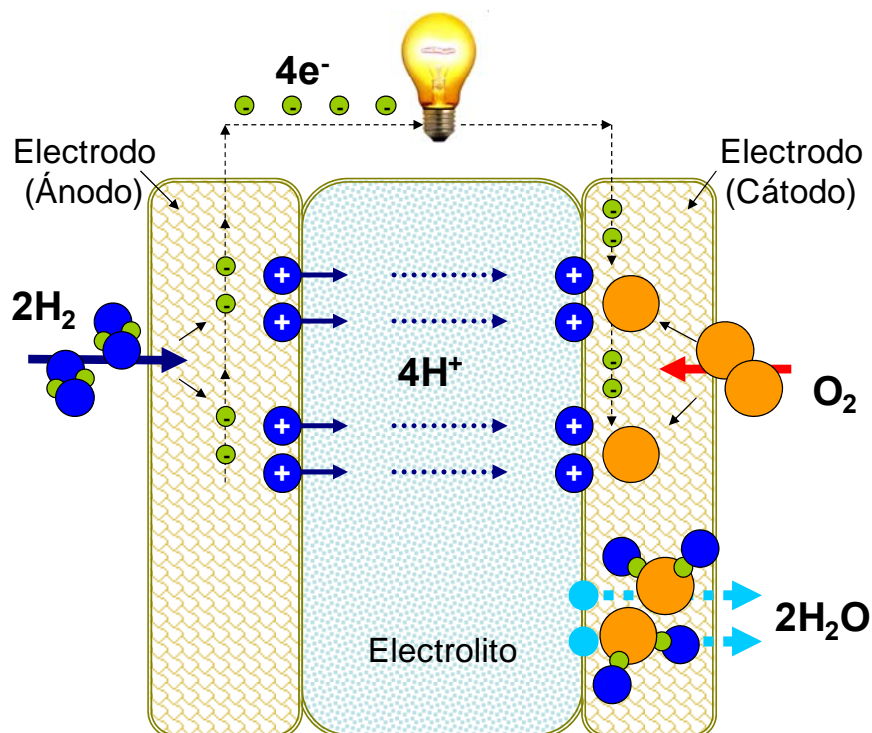


Figura 2.7. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de hidrógeno [15]

Un electrolito es una sustancia que contiene iones libres y que se comporta como un medio conductor eléctrico. En una pila de combustible el hidrógeno entra en contacto con el catalizador del electrodo en el ánodo y se descompone en protones y electrones. Los electrones circulan a través del electrodo hacia un circuito externo realizando un trabajo eléctrico, mientras que los protones son conducidos a través del electrolito desde el ánodo hacia el cátodo. En el cátodo el oxígeno reacciona con los protones y electrones llegados desde el ánodo formando agua. Las reacciones básicas que se producen en el ánodo y cátodo son:



La alta eficiencia de las pilas de combustible es un 30-90% mayor que en un vehículo de transporte con motor de combustión interna de gasolina, ICE (Acrónimo en inglés de Internal Combustion Engine) [27]. Las perspectivas de generación de electricidad sin emisiones han convertido a las pilas de combustible en serias candidatas a sustituir a los ICE. Esta eficiencia radica en que, como en un reactor electroquímico, la pila de combustible produce energía eléctrica cuando convierte el hidrógeno y el oxígeno en vapor de agua a temperatura baja, mientras que en un motor de combustión interna la mayor parte de la energía generada en la combustión se pierde en forma de calor, que se cede al medio ambiente, y sólo una fracción muy pequeña de esa energía se convierte en energía mecánica útil.

2.2.1. Tipos de pilas de combustible

La clasificación de las pilas de combustible atiende al tipo de electrolito que utilizan. La clasificación no sólo determina el tipo de electrolito que emplean sino el tipo de reacciones electroquímicas que tienen lugar en la pila, el tipo de catalizadores necesarios, el rango de temperaturas de operación de la pila o el tipo de combustible a utilizar. Teniendo en cuenta estas características, las pilas de combustible se pueden clasificar en [16]:

- Pilas de combustible con electrolito de membrana de intercambio protónico sólido PEMFC (Acrónimo en inglés de *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*) ; eficiencia eléctrica: 40-60 %.
- Pilas de combustible de metanol directo, DMFC (Direct Methanol Fuel Cells), con electrolito de membrana de intercambio protónico sólido; eficiencia eléctrica: superior al 40 %.
- Pilas de combustible alcalinas, AFC (Alkaline Fuel Cells), con electrolito de solución de hidróxido de potasio en agua; eficiencia eléctrica: 60-70 %.
- Pilas de combustible de ácido fosfórico, PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells), con electrolito de cerámica de ácido fosfórico líquido en una matriz de óxido de litio y aluminio; eficiencia eléctrica: 36-42 %.
- Pilas de combustible de carbonatos fundidos, MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells). El electrolito normalmente consta de álcali (Na y K) y carbonatos retenidos en una matriz cerámica de LiO_2 ; eficiencia eléctrica: 50-60 %.
- Pilas de combustible de óxido sólido, SOFC (Solid Oxide Fuel Cells), con electrolito cerámico sólido, zirconia estabilizada generalmente con itria (YSZ); eficiencia eléctrica: 50-60 %.

Según la temperatura de operación, las pilas de combustible también se pueden clasificar en:

- Pilas de baja temperatura (alrededor de 80 °C)
 - PEMFC
 - DMFC
 - AFC
- Pilas de temperatura media (alrededor de 200 °C)
 - PAFC
- Pilas de alta temperatura (entre 650 °C y 1000 °C)
 - MCFC
 - SOFC

Respecto a las aplicaciones más adecuadas de las pilas de combustible en función de su temperatura de operación, las de baja temperatura son más adecuadas para aplicaciones de transporte (10-200 kW), aplicaciones estacionarias de baja potencia (hasta 5 kW) y aplicaciones portátiles. Las pilas de combustible de temperatura media son adecuadas para aplicaciones estacionarias de hasta 10 MW, y las pilas de combustible de alta temperatura son las más adecuadas para aplicaciones estacionarias en donde la potencia demandada puede llegar hasta los 100 MW [17].

La Figura 2.8 muestra las diferentes pilas de combustible con diferentes electrolitos, potencias y temperaturas de funcionamiento.

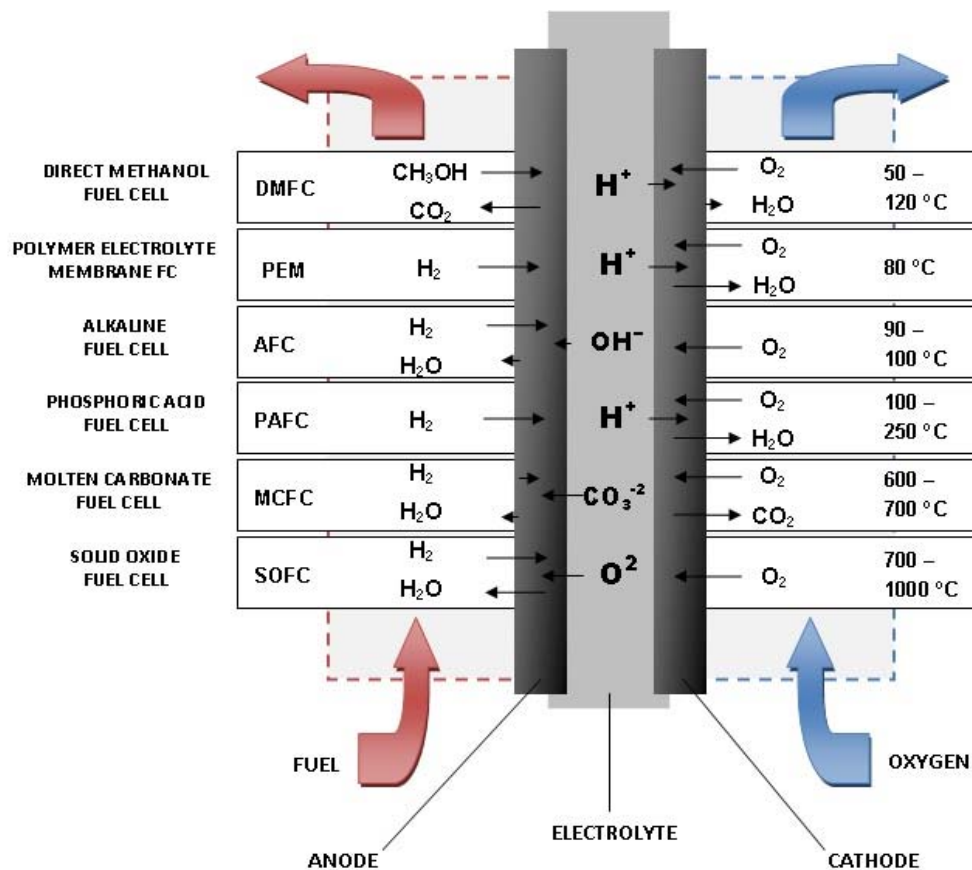


Figura 2.8. Diferentes pilas de combustible con diferentes electrolitos, potencias y temperaturas de funcionamiento [16].

2.2.1.1. Pilas de combustible reversibles o regenerativas, RFC (Regenerative Fuel Cells)

Son una variante de las pilas de membrana de intercambio protónico (PEMFC) que pueden funcionar como pila de combustible o como electrolizador en función de las necesidades, ver Figura 2.9. Uno de los principales inconvenientes de las fuentes de energía renovables es su

intermitencia, lo que hace que este tipo de dispositivos de ciclo cerrado sean muy atractivos para la generación de energía. Cuando se genera un exceso de electricidad con recursos renovables, energía solar, energía eólica, energía de las olas o energía mareomotriz, este exceso de energía puede ser utilizado en un electrolizador mediante pila de combustible para separar el agua en gases hidrógeno y oxígeno. El agua de subproducto se recircula de vuelta al electrolizador donde el proceso comienza de nuevo. El gas hidrógeno obtenido se almacena para cuando la energía renovable no esté disponible y poder utilizarlo en la pila de combustible de modo reversible para generar electricidad. Los sistemas de pila de combustible regenerativos tipo PEM y SOFC están actualmente en desarrollo [18].

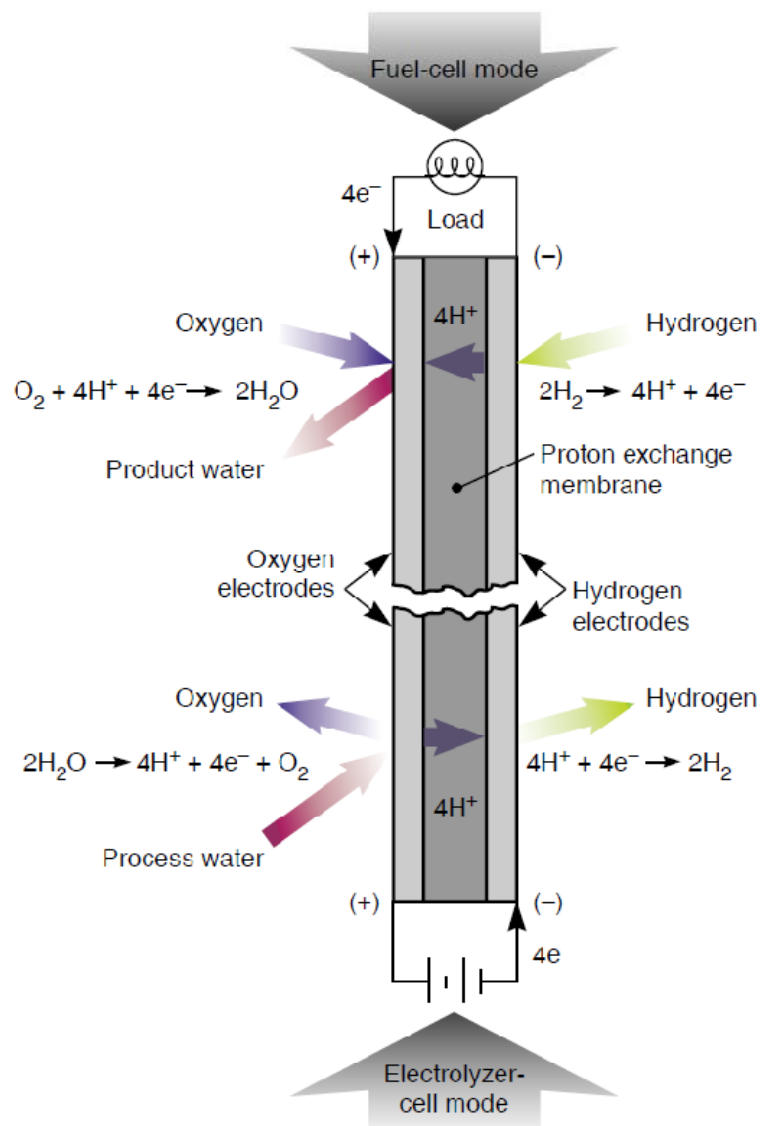


Figura 2.9. Electroquímica de una pila de combustible regenerativa. Este sistema de función dual se conoce como URFC (Acrónimo en inglés de Reversible or Unitized Regenerative Fuel Cell) [19].

Las reacciones parciales que se producen en el ánodo y cátodo de la URFC al trabajar en modo de pila de combustible son las siguientes:



Y cuando trabaja en modo de electrolizador:



2.2.1.2. Pilas de combustible de Zinc-Aire, ZAFC (Acrónimo en inglés de Zinc Air Fuel Cells)

Combinan una mezcla líquida de metal de zinc pulverizado con un electrolito acuoso de hidróxido de potasio (KOH) concentrado. La densidad de energía de zinc es de aproximadamente 2500 veces la del hidrógeno a presión y temperatura estándar. El electrodo de zinc (el ánodo) es un lecho de partículas de zinc sumergidas en hidróxido de potasio concentrado (KOH) en contacto con un colector de corriente. En la reacción del ánodo, ecuación (2.9), las partículas de zinc se disuelven, el volumen del lecho disminuye, y las partículas que no han reaccionado caen de la tolva de combustible en la zona electroactiva de la pila de combustible [20].

La tecnología de pilas de combustible de Zinc-aire ofrece una alternativa a las pilas de combustible de hidrógeno. Aunque durante el proceso se genera óxido de zinc residual a través de la electrólisis, este se puede reciclar de nuevo en combustible de zinc reutilizable. Ya existen pilas de combustible Zinc-aire regenerativas (ZRFC) que regeneran las partículas de Zinc [21]. Los sistemas ZAFC tienen uso potencial en aplicaciones de transporte. La Figura 2.10 muestra el esquema de funcionamiento de una ZAFC [22].

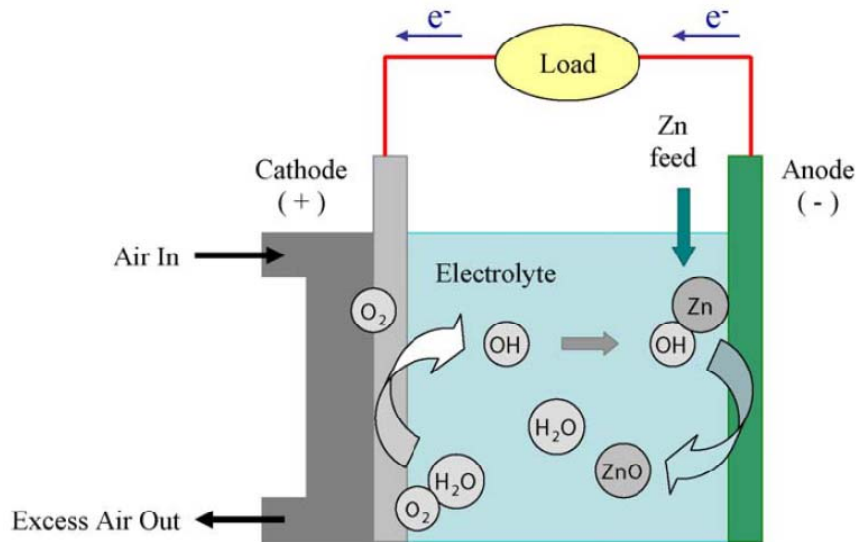
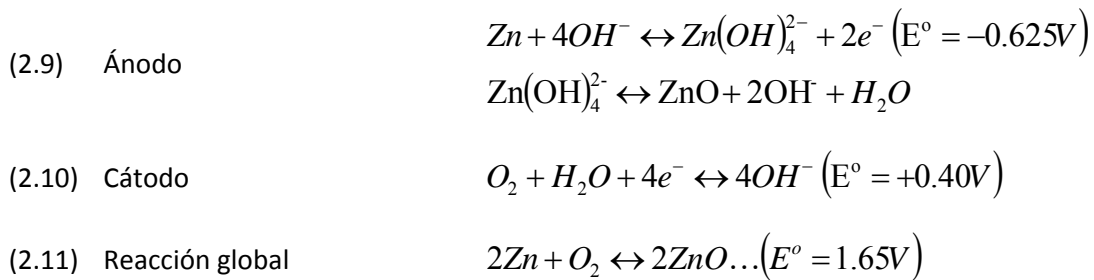


Figura 2.10. Esquema de funcionamiento de una ZAF [22]



En las ecuaciones anteriores, E° representa el potencial de electrodo estándar de cada reacción con respecto al electrodo estándar de hidrógeno a la temperatura y presión estándar.

2.2.1.3. Celdas de combustible microbianas (Microbial Fuel Cells, MFCs)

Mediante esta tecnología los microorganismos convierten la energía almacenada en los enlaces químicos de los compuestos orgánicos (por ejemplo glucosa, acetato, aguas residuales) en energía eléctrica.

Los compuestos orgánicos del compartimento sustrato, en un ambiente reductor, son consumidos por los microorganismos. Como parte del proceso digestivo, los electrones que se extraen del combustible, son conducidos a un circuito externo con la ayuda de mediadores inorgánicos, Figura 2.11 [23].

Las MFCs operan entre 20-40°C. Estos sistemas alcanzan eficiencias de hasta el 50 %. La Figura 2.12 [23] muestra un esquema del funcionamiento de las MFCs.

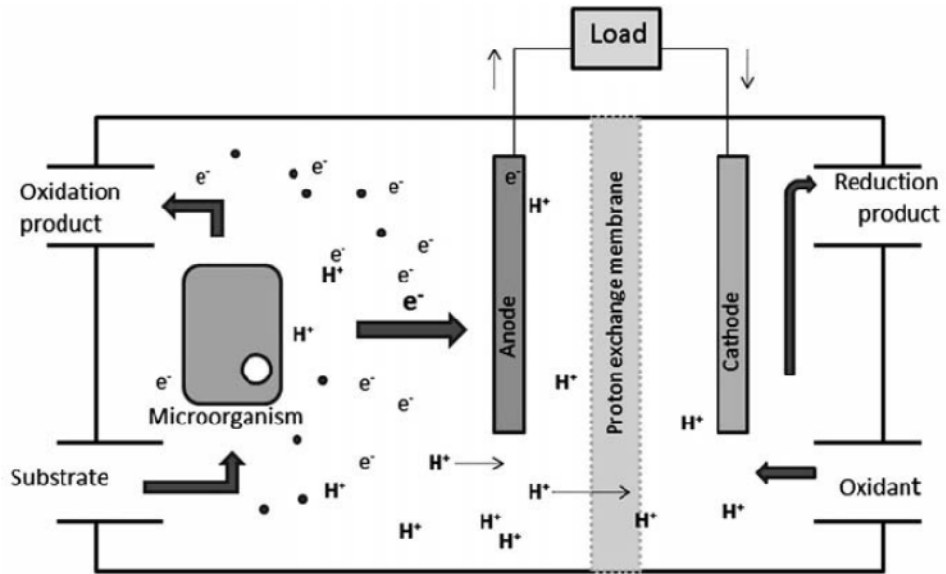


Figura 2.11. Esquema de funcionamiento de una MFC [23]

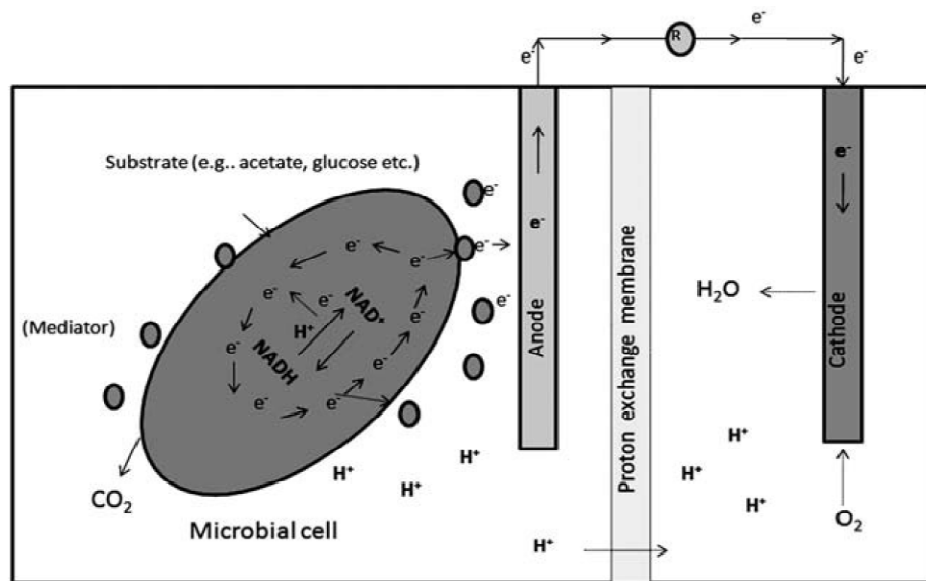
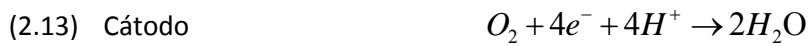


Figura 2.12. Mecanismo de circulación de electrones en la MFC [23]

Si el sustrato utilizado es acetato, las reacciones parciales que se producen en el ánodo y cátodo de la MFC son las siguientes:



Para evaluar la generación de electricidad bacteriana, se deben determinar las vías metabólicas que regulan los flujos de protones y electrones microbianos. Además de la influencia del sustrato, el potencial del ánodo también determinará el metabolismo bacteriano [24].

2.2.2. Comparativa de los diferentes tipos de pilas de combustible.

La Tabla 2.3 muestra, a modo de resumen, una comparativa de los diferentes tipos de pilas de combustible, destacando, en cada caso, sus principales características [25]. Las pilas de combustible resultan adecuadas para proporcionar energía en zonas aisladas, en sistemas de alimentación ininterrumpida (UPS) (Acrónimo en inglés de uninterruptible power supply), o en estaciones de generación de energía de sistemas distribuidos (DG) (Acrónimo en inglés de distributed generation). Además los vehículos de pila de combustible de hidrógeno (FCV) (Acrónimo en inglés de fuel cell vehicle) o FCV híbridos [26], tienen aplicación en áreas urbanas, instalaciones industriales, aeropuertos y regiones con normas de emisión estrictas de CO₂, dada su alta fiabilidad, funcionamiento silencioso, alta eficiencia y un menor impacto ambiental [27]. Debido a la creciente demanda de energía por los consumidores y los problemas ambientales producidos por el consumo de otras fuentes de energía, además de las energías renovables, las pilas de combustible pueden paliar en parte dichos problemas si se utilizan para la producción de energía eléctrica limpia. Si el hidrógeno utilizado como combustible para producir energía eléctrica proviniese de electrolizadores que trabajasen con energías renovables, se ganaría en eficiencia, limpieza y suministro rentable de potencia demandada. [28].

Tabla 2.3. Comparativa de los distintos tipos de pilas de combustible y sus características principales [15].

	Electrolito	Temperatura de operación	Rango potencias	Eficiencia eléctrica	Aplicaciones	Ventajas	Inconvenientes
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	Ácido perfluorosulfónico	50 - 100 °C	< 1kW - 250kW	53 - 58% en aplicaciones de transporte 25 - 35% en aplicaciones estacionarias	<ul style="list-style-type: none"> - Portátiles - Generación distribuida - Transporte - Vehículos especiales 	<ul style="list-style-type: none"> - Menores problemas de corrosión - Baja temperatura - Arranque rápido 	<ul style="list-style-type: none"> - Catalizadores caros - Sensible a las impurezas del combustible y al CO₂ - No permite cogeneración
Alcalina (AFC)	Solución acuosa de hidróxido de potasio empapado en una matriz	90 - 100 °C	10kW - 100 kW	60%	<ul style="list-style-type: none"> - Militares - Espaciales 	<ul style="list-style-type: none"> - Reacción catódica rápida - Electrolito con alto rendimiento en la conducción - Componentes más baratos 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensible al CO₂ del combustible - Gestión del electrolito
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico empapado en una matriz (H ₂ PO ₄)	150 - 200 °C	50 kW - 1 MW (250 kW modulo típico)	>40%	<ul style="list-style-type: none"> - Generación distribuida 	<ul style="list-style-type: none"> - Permite cogeneración - Aumento de la tolerancia a las impurezas del combustible 	<ul style="list-style-type: none"> - Catalizadores caros - Arranque lento - Densidad de corriente y potencia bajos
Carbonatos fundidos (MCFC)	Solución de litio, Sodio y/o carbonatos de potasio empapado en una matriz	600 - 700 °C	< 1kW - 1 MW (250 kW modulo típico)	45 - 47%	<ul style="list-style-type: none"> - Generación distribuida 	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiencia - Flexibilidad de combustible - Puede usar una variedad de catalizadores - Permite cogeneración 	<ul style="list-style-type: none"> - Corrosión y vida reducida de los componentes por la alta temperatura - Arranque lento - Baja densidad de potencia
Óxido sólido (SOFC)	Zirconita u óxido de zirconio, ZrO ₂ estabilizada con Óxido de itrio, Y ₂ O ₃ ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	600 - 1000 °C	< 1 kW - 3 MW	35 - 43%	<ul style="list-style-type: none"> - Potencia auxiliar - Generación distribuida 	<ul style="list-style-type: none"> - Alta eficiencia - Flexibilidad de combustible - Puede usar una variedad de catalizadores - Permite cogeneración - Electrolito sólido 	<ul style="list-style-type: none"> - Corrosión y vida reducida de los componentes por la alta temperatura - Arranque lento

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos describe la generación combinada de calor y electricidad como CHP (Acrónimo en inglés de combined heat and power), también conocida como cogeneración. Es un enfoque eficiente, limpio y fiable para la generación de energía eléctrica y térmica a partir de una única fuente de combustible. Mediante la instalación de un sistema de cogeneración diseñado para satisfacer las cargas de base térmica y eléctrica de una instalación, la cogeneración puede aumentar en gran medida la eficiencia operativa de la instalación y reducir los costos de energía. Al mismo tiempo, la cogeneración reduce la emisión de gases de efecto invernadero que contribuyen al cambio climático. En este sentido, las celdas de combustible operan de forma continua, proporcionando una energía de carga base fiable y de calor utilizable en el punto de uso. La energía que se pierde por ejemplo en los Estados Unidos asociado al calor perdido en el sector de generación de energía es mayor que el uso total de energía de Japón [29].

2.3. Funcionamiento de una PEMFC

El sistema formado por una pila de combustible de tipo PEM parece bastante simple, aunque existen diferentes reacciones electroquímicas y fenómenos de transporte que tienen lugar en su interior que dificultan la comprensión de su funcionamiento interno. Respecto a los fenómenos de transporte, se pueden destacar el transporte de masa convectivo de los reactivos y productos hacia la superficie de los electrodos, el transporte de masa de reactantes y productos a través de los electrodos porosos, la conducción de electrones a través de las capas difusoras y placas, la conducción de iones a través del electrolito y los electrodos, la generación de agua en el cátodo y su movimiento a través del medio poroso, así como los procesos de conducción, convección y radiación de calor a través de la pila.

2.3.1. Componentes de una pila de tipo PEM

La Figura 2.13 [30], [31] muestra una sección transversal de una monocelda de una pila de combustible de tipo PEM en la que se muestran las diferentes zonas y componentes que intervienen en el funcionamiento de la misma.

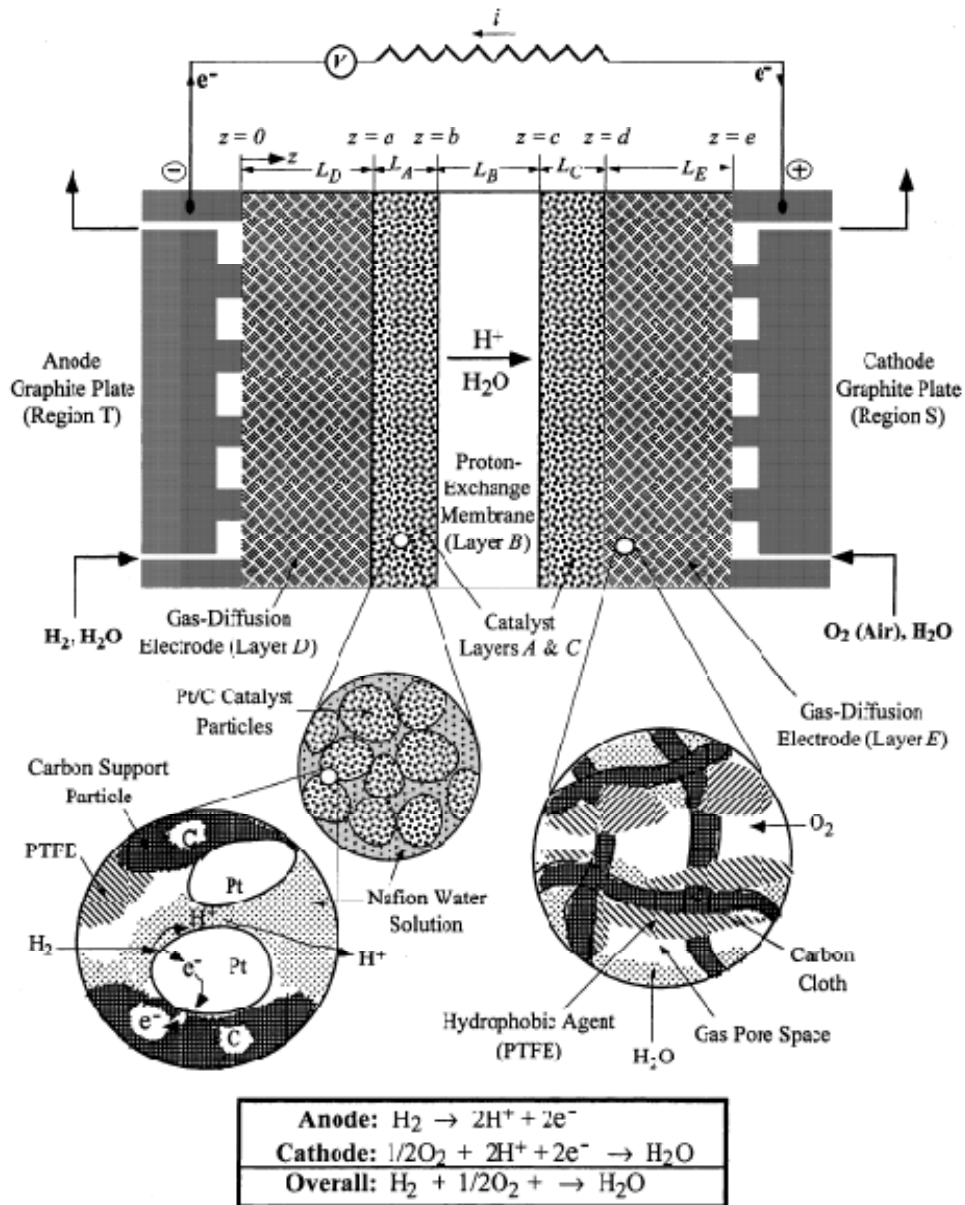


Figura 2.13. Capas de difusión de gas (Capas D y E), capas catalizadoras (Capas A y C) y la membrana de intercambio protónico (Capa B). Las fibras de refuerzo de la GDL están recubiertas con PTFE para que no sean inundadas con agua, mientras que las capas catalizadoras contienen una solución de ionómero entre las partículas de Pt / C para el transporte de protones. [30]

Según se aprecia en la Figura 2.13, la pila de combustible tiene dos zonas (anódica y catódica) separadas por una membrana (electrolito polimérico sólido). En el electrodo de la zona anódica se oxida el combustible (hidrógeno) y en el electrodo de la zona catódica tiene lugar la reducción del oxidante (oxígeno).

2.3.1.1. Membrana de intercambio protónico (PEM)

El electrolito es uno de los elementos más importantes de una pila de combustible. En el caso de las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico, el electrolito es una membrana de ácido polimérico capaz de conducir protones (H^+) mientras que es impermeable al paso de los gases reactivos y los electrones. El electrolito más comúnmente utilizado es el Nafion® de la marca DuPont™, que consiste en un polímero perfluorado con grupos sulfonato polares que en presencia de agua se convierte en un excelente conductor protónico. La conductividad protónica depende directamente del contenido de agua, por lo que es imprescindible mantener un nivel de hidratación de la membrana para obtener un óptimo funcionamiento de la pila. El espesor de la membrana también es importante, una membrana fina reduce las pérdidas por resistencia a la conducción iónica. Sin embargo, si la membrana es demasiado fina, algunas moléculas de hidrógeno podrían atravesarla para llegar al cátodo recombinándose con el oxígeno sin proporcionar electrones al circuito eléctrico externo. Este efecto se denomina *crossover* y genera una pérdida de rendimiento de la pila. El espesor de la membrana suele ser de 5 μm a 200 μm .

2.3.1.2. Electroodos

Están compuestos de una o varias capas difusoras y una capa que contiene el catalizador necesario para que las reacciones electroquímicas tengan lugar.

Capa catalítica

A la temperatura de operación de una pila PEMFC las reacciones electroquímicas ocurren a una velocidad muy lenta, sobre todo en el cátodo. Para que las reacciones tengan lugar en los electroodos a una velocidad adecuada, es imprescindible la presencia de catalizadores. En este caso el más utilizado es el platino (Pt) soportado sobre carbón, en forma de una fina capa sobre la propia membrana de Nafion®.

Capas difusoras o GDL

Las capas difusoras o GDL (Acrónimo en inglés de *Gas Diffusion Layer*) son capas porosas formadas por fibras de carbón encargadas de la distribución de los reactantes hacia la capa catalítica, de eliminar los productos de la reacción y de conducir los electrones hacia el circuito externo. Al conjunto formado por la membrana, las capas catalizadoras y las capas difusoras se denomina MEA (Acrónimo en inglés de *Membrane Electrode Assembly*).

2.3.1.3. Placas

Las placas son uno de los componentes clave de una pila de combustible, ya que realizan diferentes funciones esenciales para el buen funcionamiento del sistema: servir de soporte mecánico, mantener separados los diferentes reactantes, distribuir los reactantes a lo largo de la superficie catalizadora mediante canales de flujo, conducir la corriente eléctrica generada o gestionar el agua y el calor producidos en el interior de la pila. Algunas de estas funciones están más asociadas a las propiedades fisicoquímicas del material. Otras, en cambio, están íntimamente ligadas a la geometría de los canales de flujo.

Para conseguir la tensión y corriente necesarias, las monoceldas se agrupan combinándolas en serie y paralelo, formando un *stack* o apilamiento de celdas de combustible, Figura 2.14 [15]. Cuando las placas ejercen las funciones de ánodo y cátodo a la vez, se denominan placas bipolares.

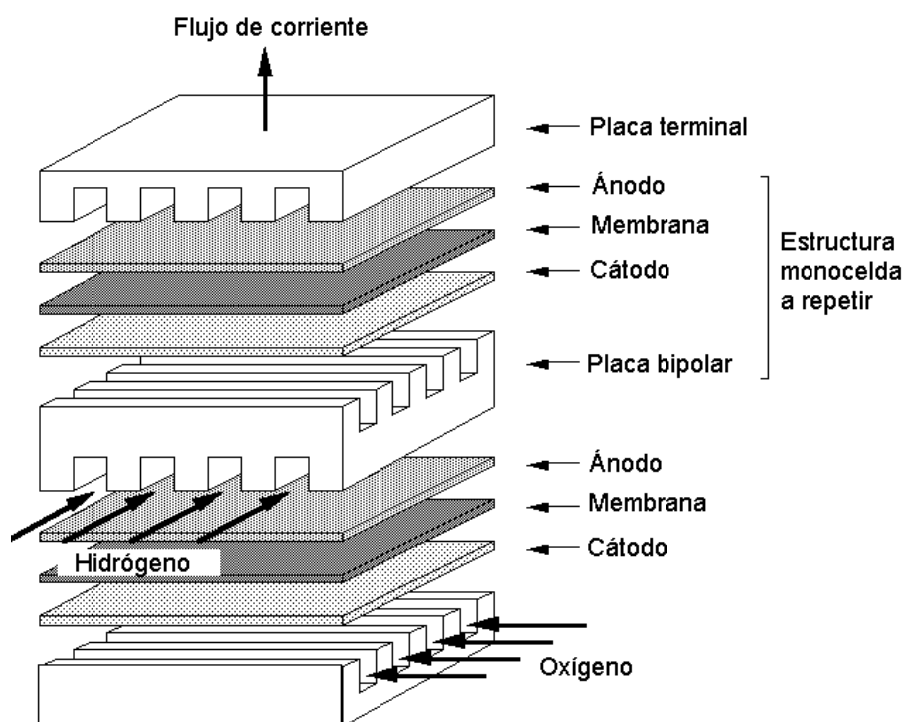


Figura 2.14. Esquema de montaje de un stack [15]

2.3.2. Fundamentos electroquímicos de la pila de combustible PEMFC

Una pila de combustible es un convertidor energético capaz de transformar la energía química del combustible de una forma directa en corriente eléctrica continua, evitando los numerosos pasos intermedios de conversión de energía de un generador convencional. Ver Figura 2.15 [32].

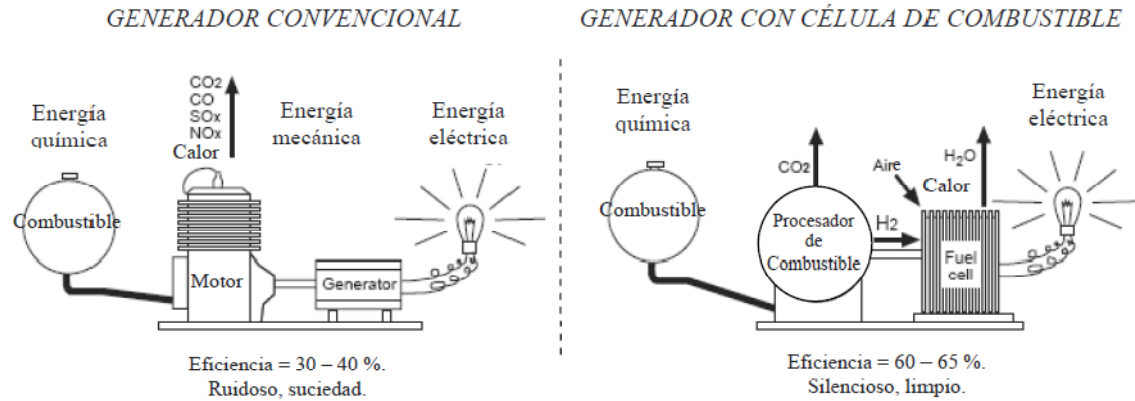


Figura 2.15. Comparación entre las dos tecnologías para la generación de electricidad: la convencional y por medio de células de combustible [32]

Dado que una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica, su funcionamiento está sujeto a las leyes de la termodinámica. Las reacciones electroquímicas que se suceden simultáneamente en el ánodo y el cátodo son:



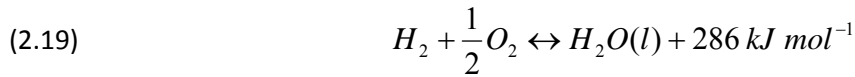
El calor (o entalpía) de la reacción es la diferencia entre los calores de formación de los productos y reactivos, es decir:

$$(2.17) \quad \text{Calor} = \Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - (h_f)_{O_2}$$

Sustituyendo por los valores indicados en la Tabla 2.4:

$$(2.18) \quad \text{Calor} = \Delta H = -286.02 - 0 - 0 = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El signo (negativo por convención) denota que es un calor que se cede al sistema, es decir, que la reacción es exotérmica. Este valor se corresponde con el poder calorífico superior del hidrógeno. La reacción global se puede escribir entonces como:



Esta ecuación es válida cuando la reacción es completa a 25 °C, presión atmosférica y para el agua en estado líquido.

Si la reacción se produce con exceso de oxígeno (o aire) el producto es agua en estado vapor y, por lo tanto, el calor producido es menor ($241.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) coincidiendo con el poder calorífico inferior del hidrógeno.

En una pila de combustible la entalpía de la reacción de combustión del hidrógeno, es decir, la capacidad calorífica del hidrogeno, se utiliza como medida de la energía de entrada. Representa la cantidad de calor que se puede generar en la combustión completa de un mol de hidrógeno. Es la máxima cantidad de energía térmica que se puede obtener a partir del hidrógeno.

En cualquier reacción electroquímica se produce algo de entropía (ΔS), por esta causa una parte de la capacidad calorífica del hidrogeno no se puede convertir en electricidad.

La parte de entalpía de la reacción (ΔH) (capacidad calorífica del hidrogeno) que puede ser convertida en electricidad corresponde a la energía libre de Gibbs y está dada por la ecuación (2.20) [33]:

$$(2.20) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Existen por tanto pérdidas irreversibles en la conversión de energía, debidas a la creación de entropía, (ΔS). Este incremento de la entropía, se define como la diferencia entre las entropías de los productos y reactantes, ecuación (2.21).

$$(2.21) \quad \Delta S = (S_F)_{H_2O} - (S_f)_{H_2} - 0.5 \cdot (S_f)_{O_2}$$

Los valores de las entalpías y entropías de formación de los reactantes y productos que intervienen en una pila de combustible, a 1 atm y 25 °C, se muestran en la Tabla 2.4 [33].

Tabla 2.4. Entalpías y entropías de formación de los productos y reactantes de una PEMFC, a 25 °C y presión atmosférica.

	h_f (kJ mol ⁻¹)	s_f (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Hidrógeno, H ₂	0	0.13066
Oxígeno, O ₂	0	0.20517
Agua (líquida), H ₂ O (l)	-286.02	0.06996
Agua (vapor), H ₂ O (g)	-241.98	0.18884

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.

2.3.2.1. Potencial o voltaje teórico de la pila de combustible

El trabajo eléctrico es el producto de la carga por el potencial, según la ecuación (2.22):

$$(2.22) \quad W_{el} = q E$$

donde:

W_{el} = trabajo eléctrico (J mol⁻¹)

q = carga (Culombios mol⁻¹)

E = Potencial (Voltios)

Por otra parte, la carga transferida en la reacción (2.14) es:

$$(2.23) \quad q = n N_{Avg} q_{el}$$

donde:

q = carga (Culombios mol⁻¹)

n = número de electrones liberados por molécula ($n=2$ para este caso)

N_{Avg} = número de moléculas por mol o número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas mol⁻¹)

q_{el} = carga de un electrón (1.602×10^{-19} Culombios electrón⁻¹)

El producto del número de Avogadro y la carga de un electrón se conoce como la constante de Faraday, $F = 96485 \text{ Culombios electrón}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

La máxima cantidad de energía eléctrica generada por una pila de combustible se corresponde con la energía libre de Gibbs, por lo tanto, en un proceso a temperatura y presión constante el trabajo eléctrico se puede expresar mediante la ecuación (2.24).

$$(2.24) \quad W_{el} = n F E = -\Delta G$$

El potencial teórico de la pila a 25 °C, presión atmosférica y suponiendo que el producto de la reacción es agua en estado líquido será la expresada en la ecuación (2.25).

$$(2.25) \quad E = \frac{-\Delta G}{n F} = \frac{237.34 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{2 \times 96485 \text{ A s mol}^{-1}} = 1.2299 \cong 1.23 \text{ Voltios}$$

2.3.2.2. Influencia de la temperatura en el potencial teórico de la pila

El potencial teórico de la célula varía con la temperatura. Si se sustituye en la Ecuación (2.20) la expresión de la energía libre de Gibbs, Ecuación (2.24), se obtiene la siguiente expresión matemática, ecuación (2.26).

$$(2.26) \quad E = -\left(\frac{\Delta H}{n F} - \frac{T \Delta S}{n F} \right)$$

En la ecuación (2.26) se puede observar cómo un aumento de la temperatura de la pila hace que disminuya el potencial teórico de la misma. La Tabla 2.5 muestra los valores de la entalpía (ΔH), entropía (ΔS) y energía libre de Gibbs para el proceso de oxidación del hidrógeno a 25 °C y presión atmosférica.

Tabla 2.5. Entalpías, entropías y energía libre de Gibbs para el proceso de oxidación del hidrógeno, a 25 °C y presión atmosférica.

	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	-286.02	-0.1633	-237.34
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	-241.98	-0.0444	-228.74

Dado que ΔH y ΔS son valores negativos, el aumento de la temperatura de operación de la pila conllevará una reducción del potencial teórico de la misma. Sin embargo, para temperaturas de hasta 100 °C las variaciones del potencial teórico no son muy significativas como puede observarse en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Entalpía, entropía, energía libre de Gibbs y potencial teórico de pila para la reacción de oxidación del hidrógeno a diferentes temperaturas.

T (K)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	E (V)
298.15 (25 °C)	-286.02	-0.16328	-273.34	1.23
333.15 (60 °C)	-284.85	-0.15975	-231.63	1.2
353.15 (80 °C)	-284.18	-0.15791	-228.42	1.118
373.15 (100 °C)	-283.52	-0.15617	-225.24	1.167

2.3.2.3. Influencia de la presión

Las ecuaciones presentadas hasta el momento sólo son válidas para presión atmosférica. Sin embargo, una pila puede operar a presiones hasta 5-7 bar. Para un proceso isotérmico la variación en la energía libre de Gibbs se puede expresar como [34]:

$$(2.27) \quad dG = V_m dP$$

donde V_m es el volumen molar (m³ mol⁻¹) y P es la presión (Pa). Además, para un gas ideal:

$$(2.28) \quad P V_m = R T$$

Por lo tanto:

$$(2.29) \quad dG = R T \frac{dP}{P}$$

Integrando la ecuación anterior:

$$(2.30) \quad G = G_0 + R T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

donde G_0 es la energía libre de Gibbs en condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm y 25 °C) y P_0 es la presión estándar o de referencia (1 atm).

Para cualquier reacción química se puede escribir:



La variación de la energía libre de Gibbs de la reacción es la variación entre los productos y los reactantes:

$$(2.32) \quad \Delta G = mG_C + nG_D - jG_A - kG_B$$

Sustituyendo la ecuación (2.32) en la ecuación (2.30) se obtiene:

$$(2.33) \quad \Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P_0}\right)^m \left(\frac{P_D}{P_0}\right)^n}{\left(\frac{P_A}{P_0}\right)^j \left(\frac{P_B}{P_0}\right)^k} \right]$$

La ecuación (2.33) se conoce como ecuación de Nernst, donde P es la presión parcial de los reactantes o productos y P_0 es la presión estándar o de referencia (1 atm). La ecuación de Nernst para una pila de combustible de hidrógeno y oxígeno es:

$$(2.34) \quad \Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left[\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}} \right]$$

Finalmente, sustituyendo la ecuación (2.25) en la ecuación (2.34) se obtiene:

$$(2.35) \quad E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right]$$

Donde E_0 es el potencial teórico a 25 °C y presión atmosférica, es decir, 1.23 V. El potencial obtenido mediante la ecuación de Nernst se corresponde con un estado de equilibrio y que se denomina potencial de circuito abierto OCV (Acrónimo en inglés de *Open Circuit Voltage*). El potencial bajo condiciones de operación (cuando $I \neq 0$) es siempre menor que E_0 . Además, la ecuación anterior sólo es válida cuando tanto los productos como los reactantes están en fase gaseosa. Cuando el agua producida en el cátodo está en fase líquida, $P_{H_2O} = 1$. De la ecuación (2.35) se deduce que a medida que la presión de los reactivos aumenta se incrementa el potencial de la pila. Además, si los reactivos están diluidos (por ejemplo al utilizar aire en lugar de oxígeno puro) la presión parcial de los mismos es proporcional a su concentración y, en consecuencia, el potencial de la pila es menor.

2.3.2.4. Eficiencia de la pila de combustible

La eficiencia de cualquier dispositivo de conversión de energía está definida como la relación entre la energía útil extraída y la energía total utilizada en el proceso. En el caso de una pila de combustible, la energía útil es la energía eléctrica generada y la energía total utilizada es la entalpía del hidrógeno. Es decir:

$$(2.36) \quad \eta_{Teórico} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.34}{286.02} = 83\%$$

La eficiencia teórica de una pila expresada como relación de potenciales:

$$(2.37) \quad \eta_{\text{Teórico}} = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = \frac{\frac{-\Delta G}{nF}}{\frac{-\Delta H}{nF}} = \frac{1.23}{1.482} = 0.83$$

donde:

$\frac{-\Delta G}{nF} = 1.23$ voltios es el potencial teórico de la pila suponiendo como producto de la reacción agua en estado líquido.

$\frac{-\Delta H}{nF} = 1.482$ voltios es el potencial correspondiente al poder calorífico superior del hidrógeno.

Si la eficiencia se expresa con relación al poder calorífico inferior del hidrógeno, tal y como se expresa la eficiencia de los motores de combustión interna, la eficiencia sería:

$$(2.38) \quad \eta_{\text{Teórico}} = \frac{-\Delta G}{-\Delta H_{\text{PCI}}} = \frac{\frac{-\Delta G}{nF}}{\frac{-\Delta H_{\text{PCI}}}{nF}} = \frac{\frac{-228.74}{nF}}{\frac{-241.98}{nF}} = \frac{1.185}{1.254} = 94.5\%$$

2.3.3. Rendimiento de la pila. Curvas V-I y P-I

El rendimiento de una pila de combustible puede resumirse con una gráfica de las variables intensidad de corriente y potencial de pila. Esta gráfica, denominada curva V-I o curva de polarización, representa el voltaje de la pila para cada intensidad de corriente dada.

Dado que una pila más grande puede producir más electricidad que una pequeña, normalmente los valores de la intensidad de corriente se representan como valores de densidad de corriente (Intensidad/área reactiva, en A cm⁻²), haciendo así comparables los resultados de pilas de diferente tamaño [35].

Una pila ideal podría proporcionar cualquier cantidad de corriente manteniendo constante el voltaje que determina la termodinámica. Sin embargo, en la práctica el voltaje que proporciona una pila de combustible es menor que el voltaje ideal calculado termodinámicamente, debido a pérdidas irreversibles.

De hecho, al aumentar la densidad de corriente dichas pérdidas se incrementan reduciendo el voltaje de salida de la pila, limitando al mismo tiempo la potencia total que el dispositivo puede entregar.

La Figura 2.16 muestra una curva típica de polarización (V-I) de una pila de tipo PEM y la Figura 2.17 muestra las curvas típicas (V-I) e (P-I) de la misma.

Hay cuatro tipos principales de pérdidas (también denominadas polarizaciones o sobrepotenciales) que dan a la curva V-I su forma característica:

- Pérdidas por corrientes internas y *crossover*
- Pérdidas por activación
- Pérdidas óhmicas
- Pérdidas por concentración o transporte de masa

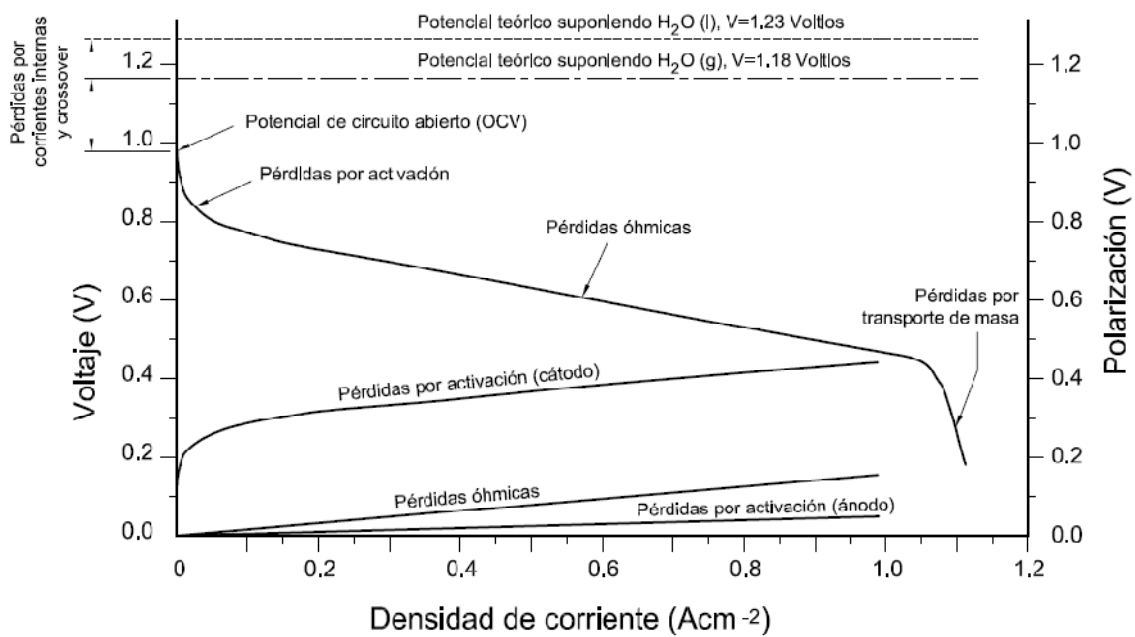


Figura 2.16. Curva típica de polarización de una pila de tipo PEM [15]

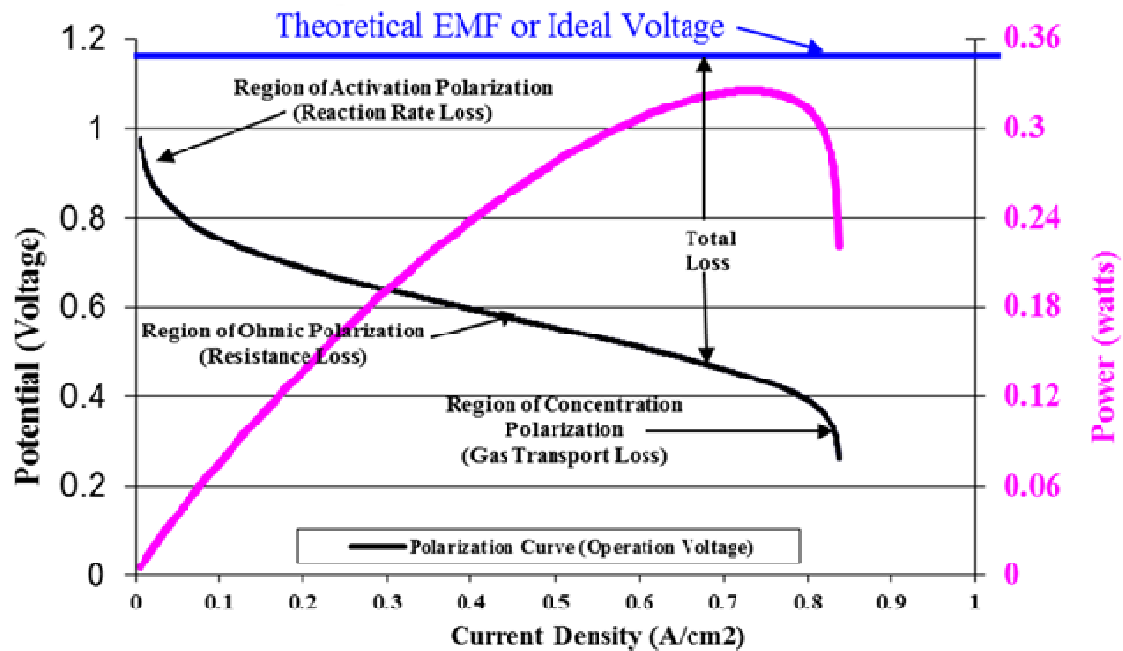


Figura 2.17. Curva de polarización y curva de potencia de una pila de tipo PEM [36]

2.3.3.1 Pérdidas por corrientes internas y crossover

El electrolito de una pila de combustible no es conductor eléctrico y es prácticamente impermeable a los gases reactantes, pero en la práctica algunas de las moléculas de hidrógeno lo atraviesan hasta llegar al cátodo donde se oxidan sin aportar electrones al circuito externo. También puede suceder que algunos de los electrones generados en el ánodo se transfieran hacia el cátodo a través del electrolito (cortocircuito electrónico). Estas pérdidas de corriente generalmente son pequeñas (del orden de miliamperios) en relación con la intensidad de corriente de funcionamiento típica de una pila de combustible y no son una fuente significativa de ineficiencia en la corriente. Sin embargo, estas pérdidas tienen un efecto muy significativo en el potencial de circuito abierto (OCV) de la pila, manteniéndose siempre inferior al potencial teórico calculado mediante la ecuación de Nernst, y normalmente inferior a 1 voltio. Si el espesor del electrolito aumenta, las pérdidas por corrientes internas disminuirán pero las pérdidas por resistencia al paso de la corriente iónica se incrementarán (pérdidas óhmicas).

2.3.3.2. Pérdidas de corriente por activación

La polarización por activación se refiere a las pérdidas irreversibles de voltaje asociadas a la barrera de energía que se necesita superar para que la reacción ocurra en el electrodo. Las pérdidas por activación son principalmente función de la temperatura, la presión, la concentración de especies y las propiedades del electrodo. A mayor densidad de corriente

menores son las pérdidas por activación. Aunque estas pérdidas ocurren tanto en el ánodo como en el cátodo, la reducción del oxígeno requiere mayor energía de activación, es decir, que es una reacción mucho más lenta que la oxidación del hidrógeno. Las pérdidas por activación dependen del material y microestructura del catalizador, de la actividad química de los reactantes y, en menor medida, de la densidad de corriente. Las pérdidas por activación η_{act} , son causadas por la lentitud de la reacción en la superficie de los electrodos. La velocidad de estas reacciones electroquímicas se pueden expresar mediante la ecuación de Tafel [37].

$$(2.39) \quad \eta_{act} = \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln \left(\frac{I_{FC}}{I_o} \right)$$

donde la I_{FC} es la corriente de salida de la pila de combustible, α es el coeficiente de transferencia, n es el número de electrones que participan en la reacción y I_o es la corriente de intercambio.

2.3.3.3. Pérdidas óhmicas

Las pérdidas óhmicas incluyen tanto las pérdidas debidas a la resistencia al paso de la corriente iónica a través del electrolito, como las debidas a la resistencia al paso de la corriente de electrones a través de los electrodos y de las placas. Las resistencias electrónicas están asociadas con las resistencias de los electrodos, de las capas de difusión (GDL), de las placas, así como las resistencias de contacto en las uniones de estos componentes. Las pérdidas debidas a las resistencias electrónicas son normalmente mucho menores que las debidas a la resistencia al transporte de iones a través del electrolito, que, en el caso de una PEMFC, es el transporte de protones (H^+). Las pérdidas óhmicas son proporcionales a la densidad de corriente y dependen del tipo de material utilizado, la geometría de la pila y la temperatura. La caída de tensión óhmica se expresa como la ecuación (2.40):

$$(2.40) \quad \eta_{ohmic} = I_{FC} \cdot R^{int}$$

donde R^{int} se define como la suma de la resistencia eléctrica y protónica.

2.3.3.4. Pérdidas por concentración o transporte de masa

Las pérdidas por concentración se producen como resultado del consumo de los reactantes en la superficie de los electrodos, que genera a su vez un gradiente en la concentración entre la superficie de los electrodos y los canales de flujo. Los mecanismos de transporte de los reactantes a través de las capas difusoras (GDL) y de la estructura del electrodo hasta la superficie catalizadora incluyen convección, difusión y/o migración de reactantes y productos

(H₂, O₂, H⁺ y agua) hacia y desde las capas catalíticas situadas en el ánodo y cátodo. Las pérdidas por concentración o transporte de masa dependen en gran medida de la densidad de corriente, la activación de los reactantes, la estructura de los electrodos y de la geometría de los canales de flujo [38]. Si se define la corriente límite, I_l , como la corriente alcanzada cuando el reactivo se consume a una tasa igual a la corriente máxima de la fuente, y haciendo la suposición de que la presión parcial cae linealmente por debajo de cero cuando la corriente de la pila de combustible, I_{FC} , se incrementa desde cero hasta esta corriente límite entonces la expresión para el sobrepotencial debido a las pérdidas de concentración está dada por la ecuación (2.41) [39]:

$$(2.41) \quad \eta_l = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(1 - \frac{I_{FC}}{I_l} \right)$$

2.3.3.5. Potencial teórico de la PEMFC considerando todas las pérdidas

Por lo tanto, considerando todas las caídas de potencial, la expresión final de la tensión de salida de la PEMFC se puede representar mediante la ecuación:

$$(2.42) \quad V_{FC} = E_{rev} - \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln \left(\frac{I_{FC}}{I_o} \right) - I_{FC} \cdot R^{int} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(1 - \frac{I_{FC}}{I_l} \right)$$

2.3.4. Influencia de los materiales utilizados en las placas de las PEMFC en su rendimiento

La placa es un componente clave de las pilas de combustible PEMFC, ya que conecta cada monocelda, suministra los gases de reactivo tanto al ánodo como al cátodo, y elimina los productos de la reacción de la pila. Las placas se fabrican principalmente a partir de grafito de alta densidad, pero en los últimos años se han empleado muchos recursos para desarrollar materiales alternativos, rentables y viables. En este sentido han llamado la atención dos clases diferentes de materiales, los metálicos y los composites. Parámetros como el costo del stack, peso, volumen, durabilidad, resistencia mecánica, resistencia óhmica y el fenómeno de la contaminación iónica debida a la liberación de los productos de corrosión de las placas metálicas, han de tenerse en cuenta a la hora de seleccionar el material adecuado para la placa [40].

2.4. Referencias

- [1] BP Energy Outlook 2035. Dirección URL: <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook-2035.html>. [Consulta: 11 enero 2016].
- [2] L. Barreto, A. Makihira, K. Riahi. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario. *International Journal of Hydrogen Energy* 2003; 28: 267-284.
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change. Summary for Policymakers. Emissions Scenarios. A Special Report of IPCC Working Group III. 2000. Dirección URL: <https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/spm/sres-en.pdf>. [Consulta: 05 octubre 2016].
- [4] P.P.Edwards, V.L.Kuznetsov, W.I.F.David, N.P.Brandon. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. *Energy Policy* 2008; 36: 4356–4362.
- [5] Hiroshi Ito, Akihiro Nakano. Unitized Regenerative Fuel Cells for Hydrogen Energy Storage Systems. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Japan-Norway Energy Science Week 2015.
- [6] Hernán Américo Peretti. Hidrógeno, combustible del futuro: ¿Por qué, cómo y dónde? Dirección URL: <http://www.inifta.unlp.edu.ar/extension/Hidrogeno.pdf>. [Consulta: 13 enero 2016].
- [7] Hydrogen Storage Current Technology. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. ENERGY.GOV. Dirección URL: <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage-current-technology>. [Consulta: 13 enero 2016].
- [8] Morten B. Ley, Lars H. Jepsen, Young-Su Lee, Young Whan Cho, Jose´ M. Bellosta von Colbe, Martin Dornheim, Masoud Rokni, Jens Oluf Jensen, Mikael Sloth, Yaroslav Filinchuk, Jens Erik Jørgensen, Flemming Besenbacher and Torben R. Jensen. Complex hydrides for hydrogen storage – new perspectives. *Materials Today* 2014; 17; 3.
- [9] Hydrogen and Fuel Cells Program. U.S. Department of Energy. Dirección URL: http://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress15.html. [Consulta: 07 enero 2016].
- [10] EHA European Hydrogen Association. Dirección URL: <http://www.h2euro.org/>. [Consulta: 07 enero 2016].
- [11] Asociación Española del Hidrógeno (AeH2). Dirección URL: <http://aeh2.org/>. [Consulta: 07 enero 2016].
- [12] Dirección URL: <http://erenovable.com/el-motor-de-hidogeno/> [Consulta: 30 noviembre 2016].
- [13] Hydrocell S.A. de C.V. Empresa Mexicana dedicada al desarrollo y producción de generadores de hidrógeno para motores. Dirección URL: <http://www.hidrocell.net/hidrocell.html>. [Consulta: 13 enero 2016].
- [14] Phys Org, 22 June 22, 2006. Stephen A. Ciatti. Transportation Technology R&D Center. Argonne National Laboratory. Dirección URL: <http://phys.org/news/2006-06-images-hydrogen-internal-combustion.html>. [Consulta: 13 enero 2016].
- [15] Ángel Pérez Manso. Influencia del diseño de los canales de flujo en el rendimiento de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC). Tesis Doctoral 2012. Dirección URL: <https://addi.ehu.es/handle/10810/9989>. [Consulta: 14 enero 2016].
- [16] FUEL CELLS 2000. Types of Fuel Cells. Dirección URL: http://www.fuelcells.org/base.cgim?template=types_of_fuel_cells. [Consulta: 14 enero 2016].
- [17] Gutiérrez L., El hidrógeno, combustible del futuro. Curso de energía y combustibles. Foro de la Industria Nuclear Española, 2005.
- [18] Mohamed Gabbasa, Kamaruzzaman Sopian, Ahmad Fudholi, Nilofar Asim. A review of unitized regenerative fuel cell stack: Material, design and research achievements. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014; 39: 17765-17778.
- [19] Science&Technology Review. May 1997. 12-14. Dirección URL: https://str.llnl.gov/str/pdfs/05_97.pdf. [Consulta: 12 enero 2016].
- [20] Corrosion-doctors. Dirección URL: <http://corrosion-doctors.org/Secondaries/zn-air-fc.htm>. [Consulta: 20 abril 2016].
- [21] Stuart I. Smedley, X. Gregory Zhang. A regenerative zinc–air fuel cell. *Journal of Power Sources* 165 (2007) 897–904.
- [22] Prabal Sapkota, Honggon Kim. Zinc–air fuel cell, a potential candidate for alternative energy. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2009; 15: 445–450.

- [23] Surajit Das, Neelan Mangwani. Recent developments in microbial fuel cells: a review. *Journal of Scientific & Industrial Research* 2010; 69: 727-731.
- [24] Korneel Rabaey, Willy Verstraete. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *TRENDS in Biotechnology* 2005; 23: 291-298.
- [25] Fuel Cell Technologies Program. U.S. Department of energy. Dirección URL: <www.energy.gov>. [Consulta: 30 marzo 2013].
- [26] Ali Emadi, Kaushik Rajashekara, Sheldon S. Williamson, Srdjan M. Lukic. Topological Overview of Hybrid Electric and Fuel Cell Vehicular Power System Architectures and Configurations. *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 2005; 54.
- [27] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012; 16: 981–989.
- [28] A. Kirubakaran, Shailendra Jain, R.K. Nema. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2009; 13: 2430–2440.
- [29] FuelCell Energy. Combined Heat & Power (CHP) Dirección URL: <http://www.fuelcellenergy.com/why-fuelcell-energy/benefits/combined-heat-power-chp>. [Consulta: 25 enero 2016].
- [30] Tony M. Thampan. Design and Development of Higher Temperature Membranes for PEM Fuel Cells. Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering. May 2003.
- [31] Tony Thampan, Sanjiv Malhotra, Jingxin Zhang, Ravindra Datta. PEM fuel cell as a membrane reactor. *Catalysis Today* 2001; 67: 15–32.
- [32] Aránzazu Barrio Jiménez. Análisis y adecuación de los procesos de electromigración y transporte en células de combustible PEM de hidrógeno. Tesis Doctoral. Junio del 2011. UPV/EHU.
- [33] Frano Barbir. PEM Fuel Cells: Theory and Practice. Elsevier 2005.
- [34] Chen E., Thermodynamics and Electrochemical Kinetics, en G. Hoogers (editor), *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, 2003.
- [35] Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz. *Fuel Cell Fundamentals* (second edition), J. Wiley & Sons, New York, 2009.
- [36] Queen's-RMC Fuel Cell Research Centre (FCRC) is Canada's leading university. Dirección URL: <http://www.fcrc.ca/documents/DetailsofFuelCellOperationLecture3.pdf>. [Consulta: 27 enero 2016].
- [37] Carl Berger, "Handbook of fuel cell technology", Editor, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1968).
- [38] Xianguo Li, Imran Sabir. Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. *International Journal of Hydrogen Energy* 2005; 30: 359-371.
- [39] J. Larminie and A. Dicks. *Fuel cell systems explained*. John Willey & Sons Ltd. 2001.
- [40] Reza Taherian. A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection. *Journal of Power Sources* 2014; 265: 370-390.

A decorative graphic on the right side of the page. It features three blue circles of varying sizes, each composed of concentric circles with a gradient from dark blue to light blue. Two thin blue lines intersect at the top left, forming a large 'V' shape that frames the circles. The circles are positioned at the top, middle, and bottom right of the page.

Capítulo 3

Modelos de circuitos equivalentes
dinámicos y pasivos
representativos de PEMFC

CAPÍTULO 3: Modelos de circuitos equivalentes dinámicos y pasivos representativos de PEMFC	55
3.1. Antecedentes	55
3.2. Técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	58
3.2.1. Representación de los datos de impedancia. Diagramas de Bode y Nyquist	60
3.3. Curva de polarización de una PEMFC.....	63
3.4. Relación entre los parámetros de PEMFCs obtenidos mediante interrupción de corriente o EIS.....	68
3.4.1. Parámetros que obtenemos a través del método de interrupción de corriente.....	68
3.4.2. Parámetros que se obtienen a través de EIS.....	70
3.5. EIS, circuitos equivalentes	73
3.5.1. Circuitos equivalentes pasivos representativos de PEMFCs	73
3.5.2. Circuitos equivalentes pasivos representativos de PEMFC, reversibles e irreversibles	77
3.5.2.1. Inundación y secado: circuitos equivalentes pasivos y reversibles	78
3.5.2.2. Contaminación del catalizador por CO: circuitos equivalentes pasivos y reversibles	80
3.5.2.3. Degradación del catalizador por corrosión: circuitos equivalentes pasivos e irreversibles.....	82
3.5.2.4 Ciclos térmicos de congelación y descongelación: circuitos equivalentes pasivos y reversibles.	84
3.6. Conclusiones.....	87
3.7. Referencias	88

CAPÍTULO 3: Modelos de circuitos equivalentes dinámicos y pasivos representativos de PEMFC

3.1. Antecedentes

A la hora de estudiar la estructura interna y el comportamiento de una PEMFC, dependiendo de la estrategia que se tome en el momento de modelizar su funcionamiento, existen dos enfoques principales (ver Figura 3.2). El primero de ellos es un enfoque matemático. Desde este punto de vista, se puede distinguir entre los modelos empíricos, que predicen la relación entre el voltaje y la intensidad de corriente de la pila de combustible (curvas de polarización) frente a distintas condiciones de funcionamiento, y los mecanísticos. En los empíricos se utilizan analogías que implican el uso de circuitos equivalentes dinámicos, representando una pila de combustible mientras está produciendo corriente eléctrica. Estos modelos deben de incluir una fuente de alimentación y representan las diferentes pérdidas de voltaje inherentes a la pilas de combustible. Por otra parte los modelos mecanísticos, basados en ecuaciones de conservación, constituyen el motor de cálculo de los actuales sistemas de mecánica de fluidos computacional aplicada al campo de la Ingeniería de pilas de combustible [1].

El segundo enfoque consiste en modelizar la respuesta de una PEMFC respecto a estímulos eléctricos externos, con el fin de determinar el estado de funcionamiento de la pila de combustible. Estos modelos pueden obtenerse utilizando técnicas de interrupción de corriente, de conexión-desconexión de la carga o de espectroscopia de impedancia electroquímica, (EIS) (acrónimo en inglés de *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), (ver Figura 3.2). En este caso se obtienen analogías de funcionamiento basadas en modelos de circuitos equivalentes pasivos, representativos de pilas de combustible que no producen corriente eléctrica.

En la actualidad existe una necesidad de elaboración de modelos equivalentes precisos de PEMFC, que faciliten el estudio del envejecimiento de los diferentes elementos que la componen ante procesos irreversibles, así como el diagnóstico de fallos ante procesos reversibles o irreversibles [2], [3], [4], [5], [6]. Los procesos reversibles están asociados a cambios de temperatura y humedad relativa de los reactivos, hidrogeno (ánodo) y oxígeno (cátodo). La modificación de estos parámetros origina cambios en el área activa del catalizador y en la membrana (MEA), cambios en el conjunto formado por la GDL (acrónimo en inglés de gas diffusion layer), y la capa microporosa (MPL) (acrónimo en inglés de microporous layer), modifica su resistencia a la conducción protónica, ver Figura 3.1 [39]. Por otra parte, los procesos irreversibles se originan cuando se alimenta el ánodo con hidrogeno contaminado con CO o con trazas de NH₃. Esto puede provocar el envenenamiento del catalizador por CO y

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

la adsorción de NH_3 en la capa de catalizador del ánodo, produciéndose pérdidas de conducción protónica. Estos contaminantes tienen efectos a largo plazo sobre el rendimiento de las pilas de combustible que no se pueden recuperar por completo.

Otro proceso irreversible a tener en cuenta es la corrosión en los soportes de carbono, en especial por corrosión electroquímica del cátodo, por formación de CO_2 , o debido a la reacción de desplazamiento de gas de agua, (WGS, acrónimo en inglés de *water gas shift*), es una reacción entre monóxido de carbono y vapor de agua que genera, en presencia de catalizadores, hidrógeno y dióxido de carbono como productos de reacción. Ambos procesos son catalizados por el Pt y restan carbono útil a los soportes para la carga de platino, disminuyendo el área superficial electroquímica.

Debido a la naturaleza electroquímica de una pila de combustible, su comportamiento dinámico depende de procesos electroquímicos y termodinámicos. El comportamiento dinámico de la misma corresponde a su capacidad de respuesta en tensión y corriente eléctrica ante cambios en la carga de alimentación. La capacidad de respuesta de la pila de combustible a estos cambios dependen de la velocidad de los procesos electroquímicos que se producen en las capas catalizadoras de ánodo y cátodo, y de los procesos termodinámicos de conducción, convección y radiación de calor a través de la pila.

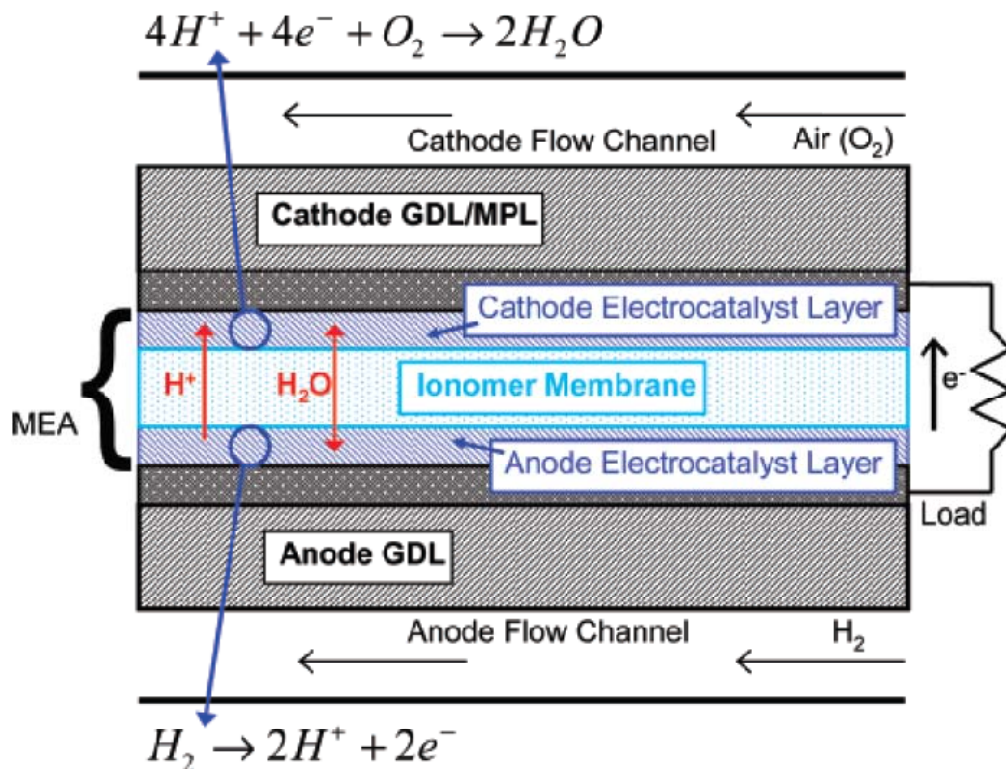


Figura 3.1. Sección transversal esquemática de una pila de combustible de tipo PEM [39].

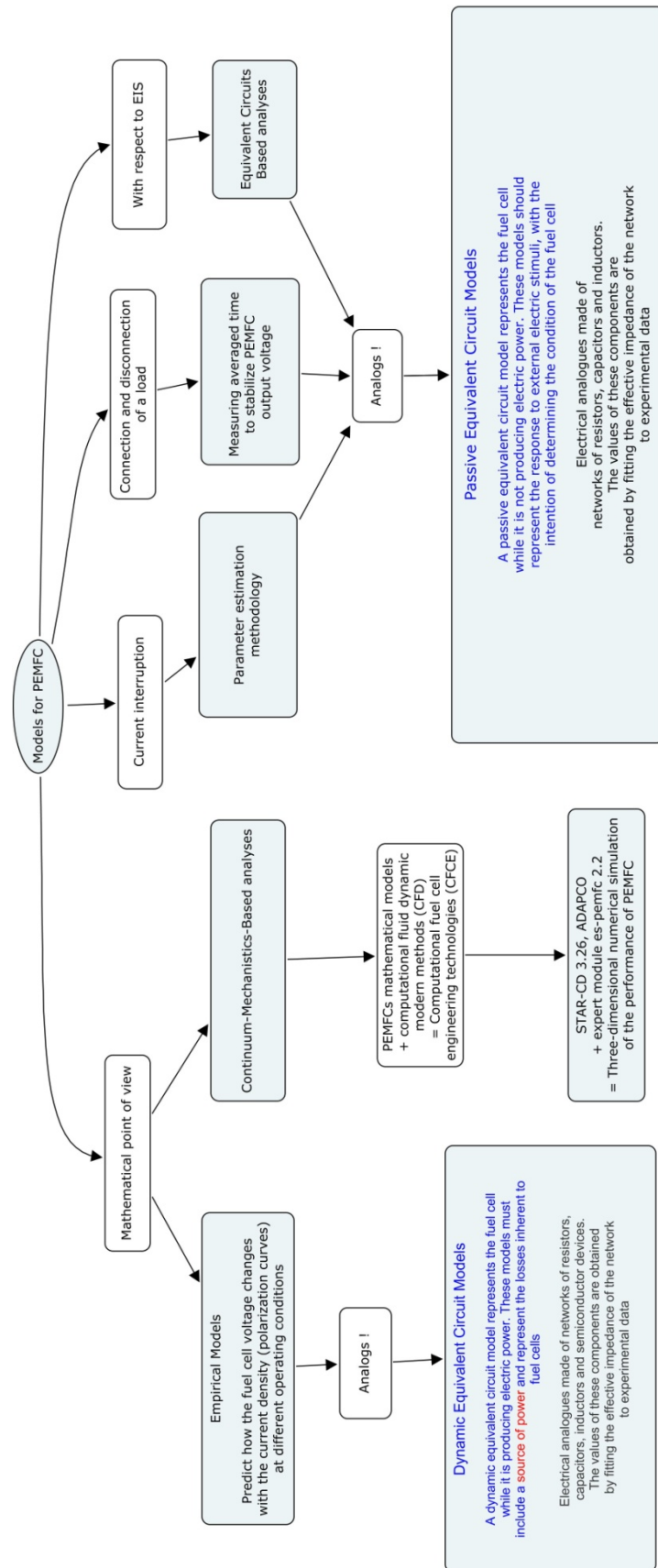


Figura 3.2. Esquema de los distintos modelos de circuitos equivalentes de una pila PEMFC.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

3.2. Técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Mediante esta técnica puede obtenerse más información del comportamiento de una PEMFC dada su capacidad para resolver, en el dominio de la frecuencia, las contribuciones individuales de los diversos factores que determinan la pérdida total de rendimiento de la pila de combustible. En esta técnica, se aplica una pequeña señal de corriente alterna de amplitud y frecuencia conocidas a la carga electrónica para modular la corriente continua de carga, $I_{DC} + I_{AC}$. Con un analizador de frecuencia se mide la respuesta de la pila de combustible a este estímulo en el potencial AC (corriente alterna), V_{AC} , en amplitud y fase, como se ilustra en la Figura 3.3 [7]. Esto puede repetirse a diferentes frecuencias, es decir, a través de un espectro completo de frecuencias.

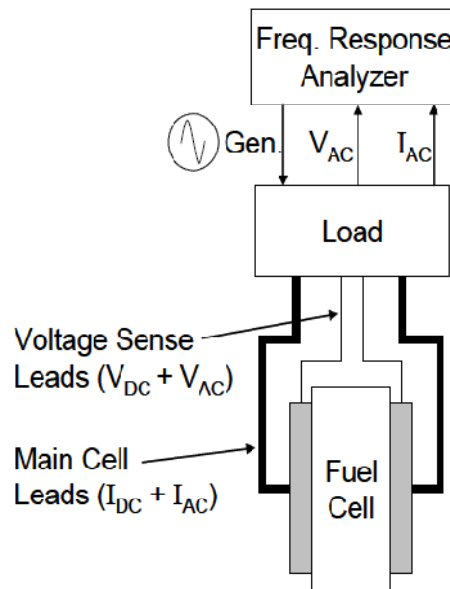


Figura 3.3. Equipo de puesta a punto para la técnica de medición EIS. La señal AC impuesta a la pila de combustible se lleva a cabo mediante la modulación de la carga [7].

Una señal de corriente alterna sinusoidal I_{AC} (A) de amplitud y frecuencia conocidas, se define como:

$$I = I_{AC} \sin(\omega t) \quad (3.1)$$

Donde:

I_{AC} = amplitud de la corriente alterna (A), $\omega = 2\pi f$; donde f = frecuencia (Hz), t = tiempo (s)

La señal de respuesta de potencial AC (corriente alterna) es:

$$V = V_{AC} \sin(\omega t - \phi) \quad (3.2)$$

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

Donde:

V_{AC} = amplitud del potencial AC (corriente alterna) de respuesta (V), φ = ángulo de fase (rad)

En la Figura 3.4 se muestra un esquema conceptual de lo que sucede en la espectroscopia de impedancia.

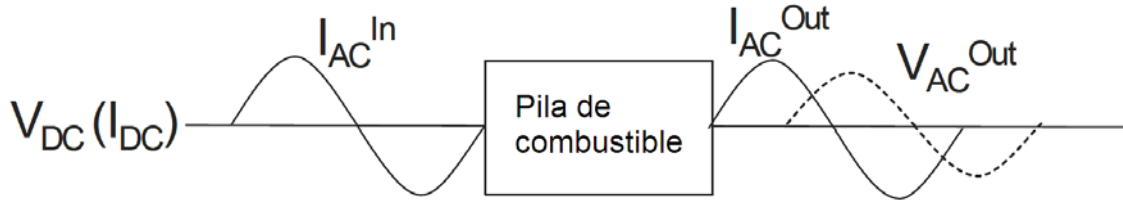


Figura 3.4. Esquema conceptual de un experimento de impedancia electroquímica [8].

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

$$Z(j\omega) = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (3.3)$$

donde $Z(j\omega)$ se puede definir como una función de 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.

En la ecuación (3.3) se puede observar que la impedancia es un valor complejo, ya que presenta los componentes imaginario y real. La relación compleja de la impedancia $Z(j\omega)$ es implícita por lo que normalmente se expresa como $Z(\omega)$. Esta ecuación (3.3) muestra al mismo tiempo la dependencia de la impedancia respecto a la frecuencia de la señal AC.

Si se expresa la impedancia Z , en la forma de notación compleja, toma la siguiente forma:

$$Z = Z' + Z'' \quad (3.4)$$

$$\text{donde la componente real (en fase) de la impedancia: } Z' = \text{Re}(Z) = |Z| \cos \theta \quad (3.5)$$

$$\text{componente imaginario (desfasado) de la impedancia: } Z'' = \text{Im}(Z) = |Z| \text{sen } \theta \quad (3.6)$$

$$\text{Magnitud de la impedancia: } |Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3.7)$$

$$\text{Angulo de fase de la impedancia: } \theta = \text{tg}^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (3.8)$$

3.2.1. Representación de los datos de impedancia. Diagramas de Bode y Nyquist

A través de la técnica de EIS se puede evaluar el comportamiento de las pilas de combustible, gracias a su capacidad para resolver en el dominio de la frecuencia las contribuciones individuales de los diversos factores que determinan la pérdida total de rendimiento de la pila de combustible. Estos factores son, las pérdidas de eficiencia por resistencia óhmica, pérdidas por activación y pérdidas por transporte de masa. Dado que los procesos físico-químicos que contribuyen a las pérdidas de potencial tienen diferentes constantes de tiempo, estas constantes se pueden separar variando la frecuencia en los ensayos de EIS. De aquí la gran utilidad que tiene esta técnica frente a las técnicas de corriente continua (que aportan menos información en el ensayo) proporcionando un método eficaz para diagnosticar fallos de funcionamiento (ver Figura 3.5).

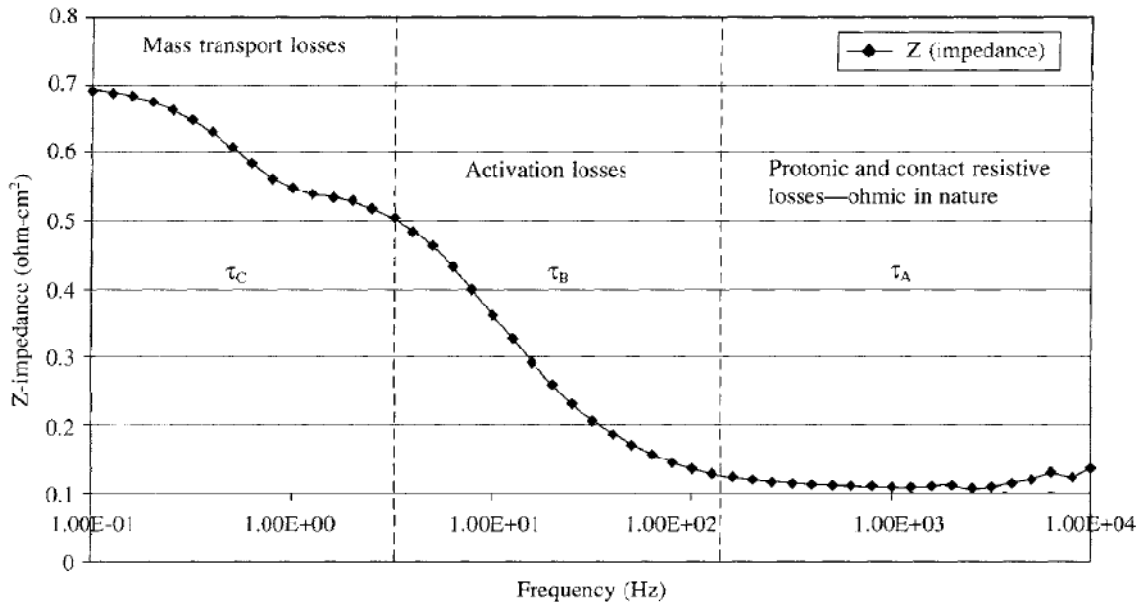


Figura 3.5. Diagrama de Bode, obtenido mediante EIS, en el que se representa la impedancia del sistema frente a la frecuencia de ensayo. Se muestran también las distintas constantes de tiempo asociadas a los procesos que contribuyen a la pérdida de rendimiento de la pila de combustible. τ_C : constante de tiempo asociada a procesos de transporte de masa, τ_B : constante de tiempo de procesos de activación. τ_A : constante de tiempo de procesos óhmicos [9].

Para un análisis EIS, pueden aplicarse técnicas in situ si se quiere analizar una pila de combustible o un stack en su totalidad, o ex situ si se quiere analizar un componente individual de la propia pila o stack. Para medir la impedancia de un sistema de pila de combustible PEM, el ensayo EIS puede realizarse en modo potencioestático o galvanostático.

Para ello, son necesarios un analizador de respuesta en frecuencia (FRA) y una carga DC programable. El FRA se conecta a la carga DC programable para llevar a cabo las mediciones. El FRA genera una onda de corriente sinusoidal de diferentes frecuencias y se aplica a la pila de combustible a través de la carga DC programable. Esta señal de corriente alterna se superpone a la de corriente continua. Las señales de corriente alterna se realimentan de nuevo al FRA y se generan los espectros de impedancia correspondientes a la PEMFC. En la Figura 3.6 se muestra una conexión típica entre la FRA, el banco de la carga, y la pila de combustible para la medición de la impedancia.

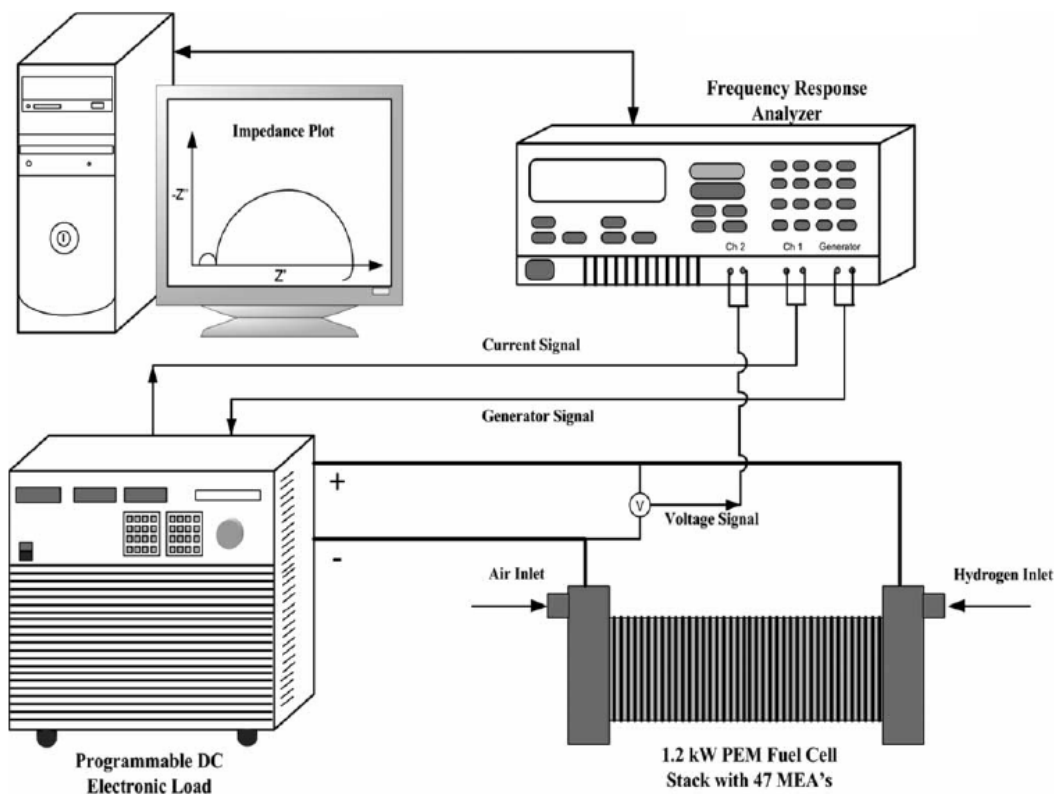


Figura 3.6. Esquema representativo del montaje experimental para EIS en modo galvanostático [29].

En modo potencioestático se superpone una pequeña tensión alterna (5–15 mV de amplitud) y se mide su espectro de impedancia en un amplio rango de frecuencias rango de 100 mHz a 100 kHz. En este modo es necesario tomar precauciones, ya que un pequeño cambio en la amplitud de la tensión podría dar lugar a un gran cambio en la corriente, lo que podría resultar en la sobrecarga de la pila de combustible y en los circuitos de medida del potencioestato. Por ello, es necesario probar diferentes niveles de tensión alterna para asegurar que dicha corriente no exceda el rango de corriente máxima permitida por el potencioestato. Hay que tener en cuenta que según se aumenta el valor de la frecuencia de ensayo, la impedancia de la pila de combustible tiende a ser más baja pudiendo dar lugar a sobrecargas [10].

En modo galvanostático, las mediciones de impedancia de corriente alterna se llevan a cabo mediante la aplicación de una perturbación de corriente alterna a la pila de combustible, y midiendo su respuesta en potencial. Este modo de medición permite un control preciso de la corriente que circula a través de la pila. En comparación con las mediciones en modo potencioestático, el modo galvanostático tiene la ventaja de que los niveles de corriente alterna AC y continua DC se pueden determinar fácilmente, por lo que es fácil proteger la pila de combustible y el potencioestato/galvanostato de sobrecargas.

La amplitud de la corriente alterna de perturbación para la medición de la impedancia en modo galvanostático suele utilizarse habitualmente con un valor del 5% de la corriente DC [10]. Dependiendo de la corriente DC de carga a la que se someta al stack, la reacción electroquímica que se produce en dicho stack produce calor, lo que supone un aumento de temperatura del mismo.

Dependiendo de los materiales que componen el stack esta temperatura tendrá mayores/menores inercias y alcanzará antes/más tarde el régimen estacionario. Por lo tanto, antes de realizar mediciones con EIS, es preciso tener trabajando al stack el tiempo necesario para que se alcance la temperatura de trabajo para dicha corriente. De esta forma, las medidas de EIS serán fiables y representativas del estado de funcionamiento de la pila.

Dependiendo del rango de la corriente DC de carga, la amplitud de la corriente alterna a superponer para obtener una buena respuesta en impedancia, pueden tener valores del 1% al 5%, 7,5%, 10%, y hasta el 15% de la corriente de carga DC [29].

En la Figura 3.7 se presenta un el diagrama de Nyquist característico de una PEMFC. En dicha figura se observa un semicírculo de alta frecuencia que va desde 20 kHz a 5 kHz. En la región de media frecuencia se pueden observar dos bucles solapados, entre 5 y 1 kHz. Estos bucles superpuestos corresponden a pérdidas de activación de ánodo y de cátodo. Por último en la zona de baja frecuencia se observa el tercer semicírculo, correspondiente a las pérdidas por transporte de masa.

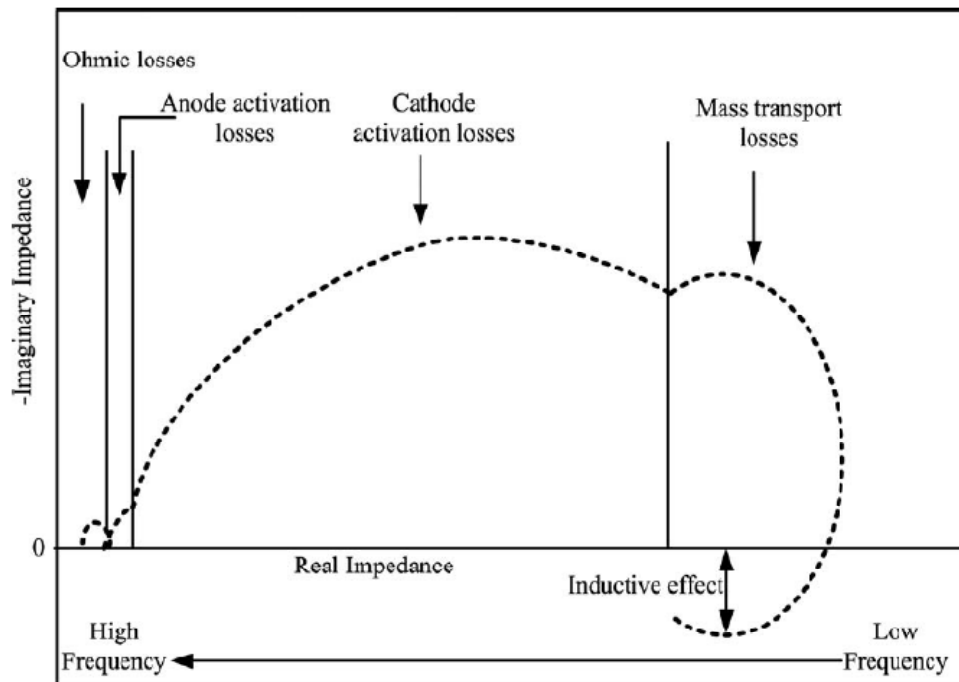


Figura 3.7. Diagrama típico de Nyquist para una PEMFC mostrando las cuatro pérdidas principales [11]

3.3. Curva de polarización de una PEMFC

La curva ideal de polarización de una PEMFC tiene tres regiones principales, como se muestra en la Figura 3.8. A bajas densidades de corriente (región de polarización de activación) el potencial de la pila cae exponencialmente [4]. La mayoría de estas pérdidas se deben a una cinética de reducción de oxígeno lenta (ORR, acrónimo en inglés de *Oxygen Reduction Reaction*) [5].

A densidades de corriente intermedias (región de polarización óhmica), la pérdida de potencial causada por la resistencia óhmica se vuelve significativa, y es consecuencia principalmente de la resistencia al flujo de iones en el electrolito y la resistencia al flujo de electrones a través del electrodo [12]. En esta región, el potencial de la pila disminuye casi linealmente con la densidad de corriente, mientras que el sobrepotencial de activación llega a un valor relativamente constante [5].

A altas densidades de corriente (la región de polarización de concentración), el efecto dominante es el transporte de masas, limitando el de transporte del gas reactante a través de la estructura de poros de las capas de difusión de gas (GDL, acrónimo en inglés de *Gas Diffusion Layer*) y en la interfase entre membrana recubierta de catalizador (CCM, acrónimo en inglés de *catalyst coated membrane*) y la GDL. Esto hace que el rendimiento de la pila de combustible decrezca drásticamente [13].

En la Figura 3.8 se muestra el desglose de las diferentes pérdidas de potencial que se producen en el funcionamiento de una PEMFC: pérdidas por corrientes internas y crossover, pérdidas de potencial por activación, pérdidas óhmicas y pérdidas de potencial por concentración o transporte de masa.

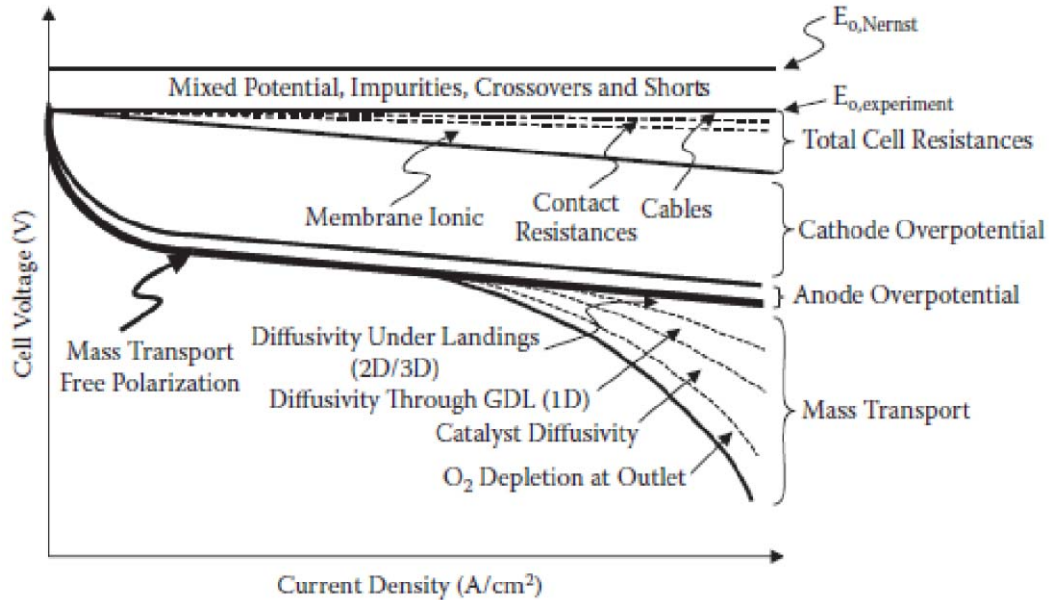


Figura 3.8. Curva de polarización ideal de una PEMFC. Se muestran las diferentes regiones de pérdidas de potencial [14].

Los modelos de circuitos equivalentes dinámicos vienen a representar el funcionamiento de la PEMFC mientras está produciendo energía eléctrica. Los modelos, (Figura 3.9), han de incluir una fuente de tensión y componentes pasivos y/o activos, para poder representar los diferentes tipos de pérdidas de potencial en los diferentes puntos de funcionamiento de su respuesta tensión-corriente. La obtención de los valores de los componentes que forman estos circuitos equivalentes dinámicos puede implementarse a través de curvas de polarización [15], [16], [17], [18], [19], [20] y [21], método de interrupción de corriente [22] o EIS [23].

El modelo de Lazarou [24] permite contemplar las características de un proceso de conexión-desconexión de carga durante un ensayo de interrupción de corriente. El modelo está dirigido a aplicaciones de automoción. Utiliza una fuente de tensión y tres resistencias para representar el comportamiento en estado estacionario de una PEMFC. En lugar de utilizar un condensador de valores extremadamente altos (de hasta 3F) para representar el comportamiento dinámico (otros modelos utilizan condensadores en paralelo de valores extremadamente altos [17, 20] que imposibilitan medir las diferencias de tiempo entre la desconexión y conexión de la carga), utiliza dos bobinas saturables para poder representar las diferencias de tiempo entre la desconexión y la conexión de carga.

En todos estos modelos de circuitos equivalentes dinámicos representativos de una PEMFC, exceptuando el modelo de Benzinger [19], no se contempla el punto clave de un modelo de circuito equivalente dinámico, es decir, que la tensión y la corriente de la PEMFC sean variables que dependan tanto de las reacciones electroquímicas como del valor de impedancia de la carga externa.

La potencia suministrada a la carga depende de la impedancia externa de carga, que es la que fija la corriente y la tensión (y por tanto la potencia) a través la carga externa. Cuando la carga externa es fija, la potencia suministrada sólo se puede modificar variando la tensión en la misma. Esto requeriría cambiar las presiones parciales de hidrógeno y oxígeno en el ánodo y el cátodo, lo que supondría un cambio en las condiciones de alimentación.

Para regular la corriente a través de una carga externa o potencia suministrada, se requiere el cambio de la resistencia o impedancia de dicha carga externa. Este es el método más eficaz para modificar el rango de la potencia suministrada por la pila de combustible. La potencia suministrada se maximiza cuando la impedancia de la carga externa coincide con la impedancia interna del sistema de la pila de combustible. Alberro [25] modeliza electrónicamente tanto los tramos logarítmicos de la curva de polarización de una PEMFC, como la impedancia de la carga externa, haciéndola regulable, lo que permite trabajar con una misma PEMFC a diferentes potencias, ver Figura 3.9 y Figura 3.10.

La impedancia de carga variable para lograr el control de la corriente de carga I_{FC} (Acrónimo en inglés de Fuel cell current), se ha modelado mediante una fuente de corriente controlada por tensión, cuyo efecto es el de una impedancia que consume una corriente (transconductancia). Controlando la fuente de corriente mediante una rampa de tensión, se consigue que el consumo de corriente evolucione de forma lineal.

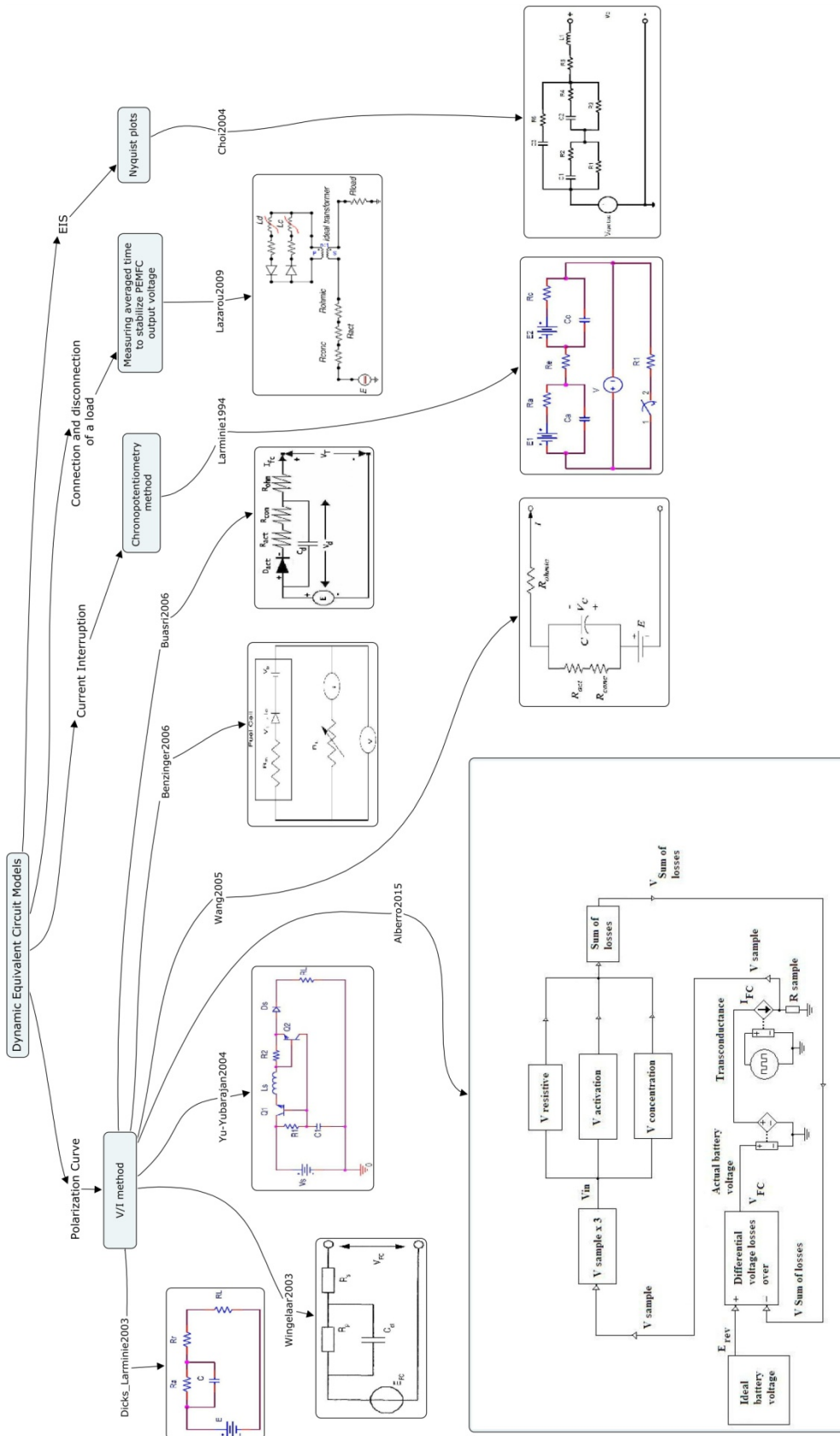


Figura 3.9. Modelos de circuitos equivalentes dinámicos de una pila PEMFC. Representan a la pila de combustible en diferentes puntos de operación de su curva de polarización.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

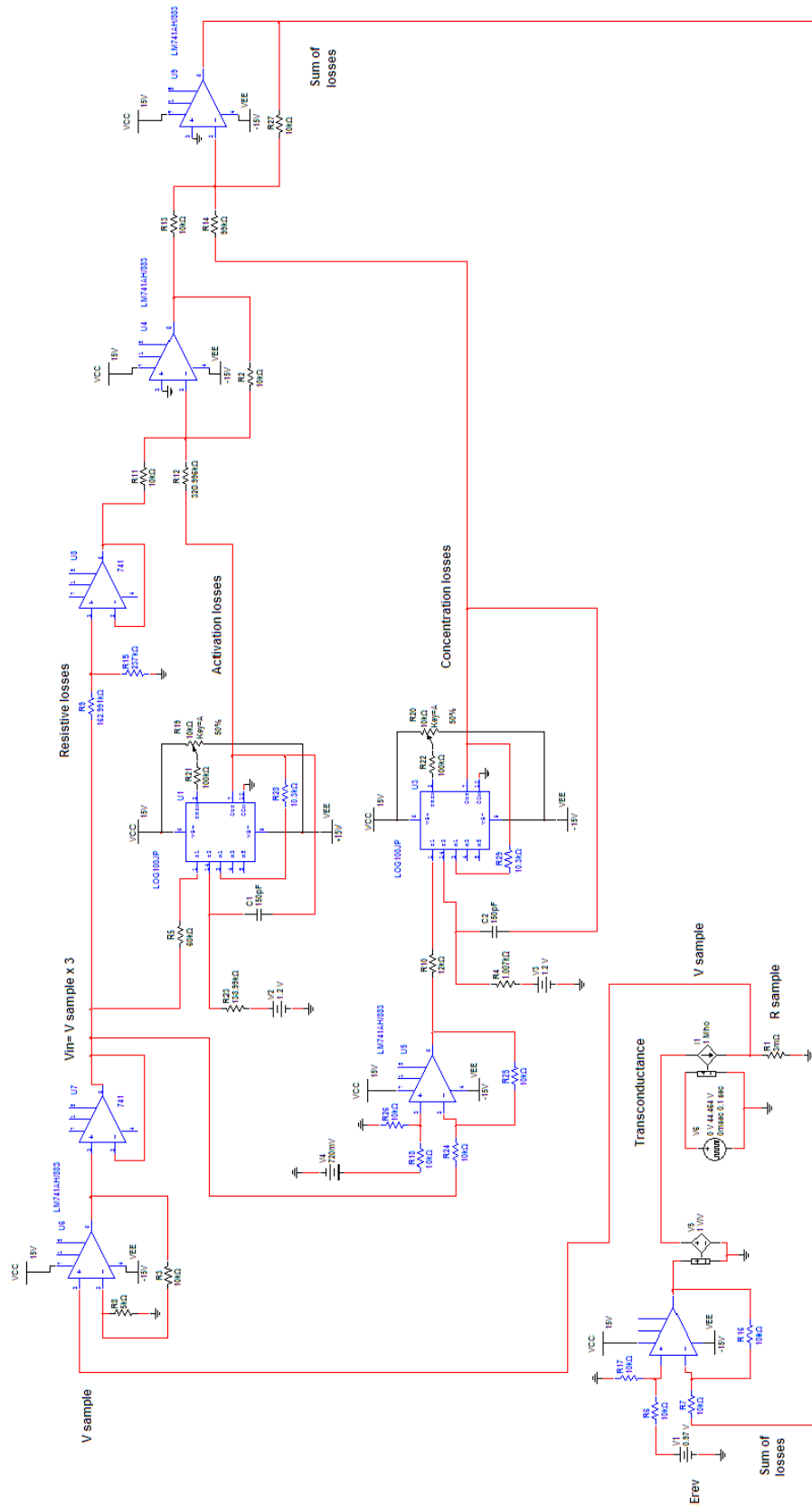


Figura 3.10. Modelo electrónico de una PEMFC basado en amplificadores logarítmicos [25].

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

3.4. Relación entre los parámetros de PEMFCs obtenidos mediante interrupción de corriente o EIS

3.4.1. Parámetros que obtenemos a través del método de interrupción de corriente

De la curva de polarización experimental de una PEMFC es posible obtener los valores de las diferentes resistencias de la pila. Sin embargo, la obtención de dicha curva conlleva mucho tiempo y no puede ser obtenida mientras la PEMFC trabaja normalmente. La posibilidad de realizar una rápida medición de resistencia sin afectar al funcionamiento de la pila mediante el método de interrupción de corriente (CI, acrónimo en inglés de *current interruption*), permite medir la resistencia interna de la pila, con el fin de caracterizarla y detectar problemas de funcionamiento (secado de la membrana, inundación del cátodo, etc).

Una pila de combustible se puede representar mediante un circuito eléctrico simplificado en el que la resistencia R_r , representa la resistencia iónica y electrónica de la membrana, R_{act} la resistencia de transferencia de carga o resistencia electroquímica y C la capacidad de la doble capa, Figura 3.11 [5], [26]. Si se realiza un ensayo de interrupción de corriente en una PEMFC, la evolución del voltaje con el tiempo presenta una forma como la representada en la Figura 3.12. El primer tramo de tensión se corresponde con la R_r , resistencia iónica y electrónica de la membrana, mientras que el segundo tramo de incremento de tensión representa la resistencia de transferencia de carga o resistencia de activación por polarización R_{act} [5].

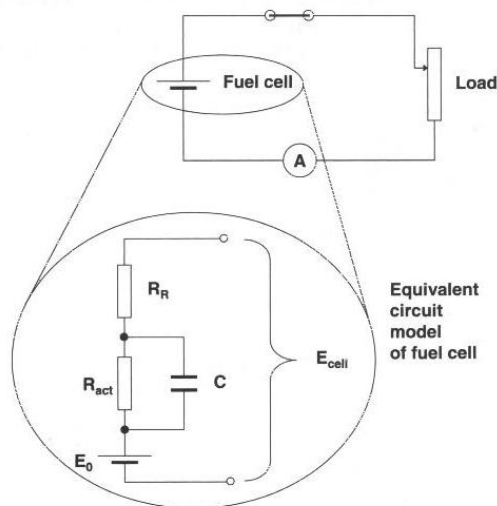


Figura 3.11. Circuito equivalente representativo de una pila de combustible [5].

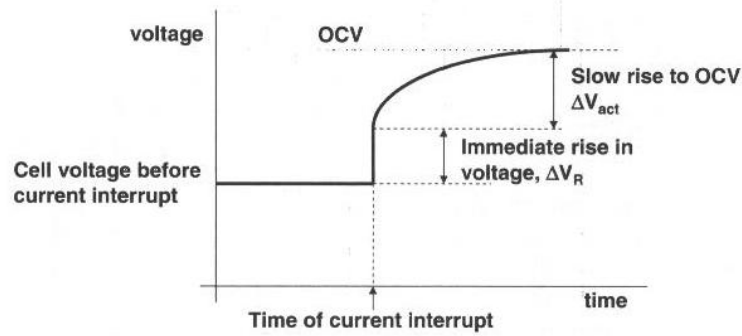


Figura 3.12. Evolución de la tensión frente al tiempo de una PEMFC tras la interrupción de corriente [5].

Para obtener los parámetros de un circuito equivalente de PEMFC a través de esta técnica Rubio [27] utiliza un circuito formado por diferentes bloques, ver Figura 3.13.

El subcircuito denominado FC (Fuel Cell) de la Figura 3.13, representa a la PEMFC en su respuesta dinámica. Este subcircuito se conecta a una carga resultante de la relación en paralelo entre R_L y R_I . La resistencia R_I está controlada a través de un interruptor que a su vez está controlado por trenes de impulsos de diferentes frecuencias. Estos impulsos provocan pequeños fluctuaciones en el valor resultante de la carga. Los cambios de tensión en la pila de combustible inducidos por las variaciones en la carga deben ser menores que la tensión térmica (26 mV a 300°K), evitando así modificaciones respecto al punto de operación de la pila.

Se muestrean los datos de tensión y corriente de la FC resultantes al trabajar la carga con trenes de impulsos de diferentes frecuencias. Con los datos obtenidos y almacenados, se realiza una estimación para obtener los valores de los parámetros del circuito equivalente.

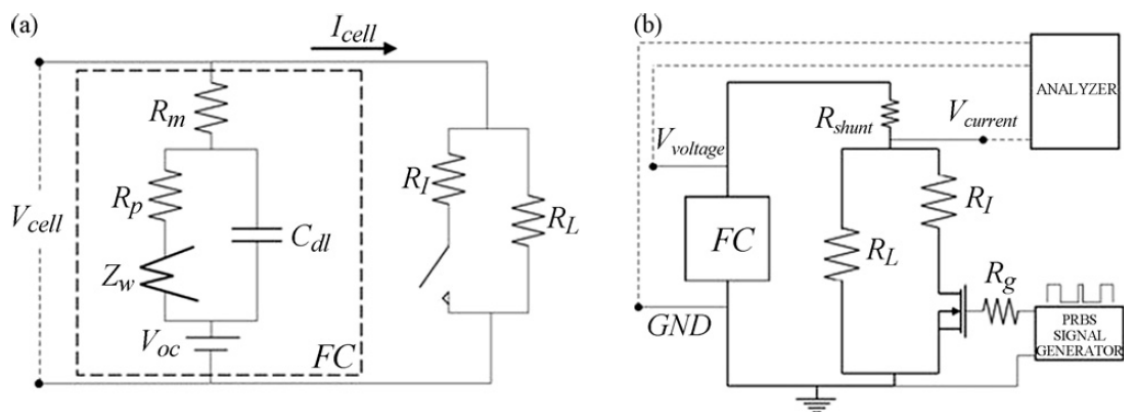


Figura 3.13. (a) Representación esquemática. (b) Implementación real utilizando un transistor N-MOSFET [27].

En la Figura 3.14 se representan varios modelos obtenidos mediante esta técnica [22].

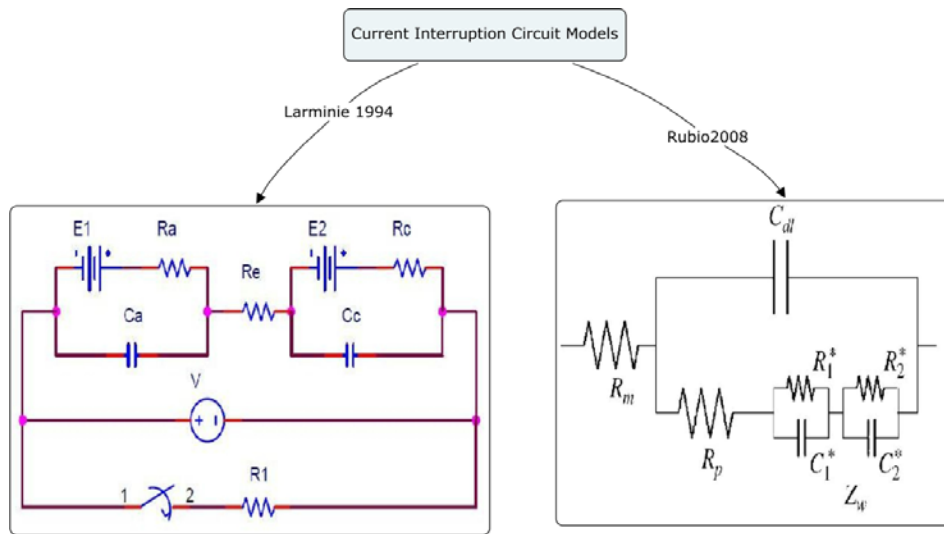


Figura 3.14. Circuitos equivalentes de las pilas de combustible PEMFCs obtenidos a través de la técnica de Interrupción de Corriente [15], [32].

3.4.2. Parámetros que se obtienen a través de EIS

Utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia de corriente alterna (EIS) pueden obtenerse los valores de la resistencia iónica y electrónica de la membrana R_R y la resistencia de transferencia de carga o resistencia electroquímica R_{act} . En la Figura 3.15 se muestra el circuito equivalente de la pila, así como la configuración para las medidas de EIS.

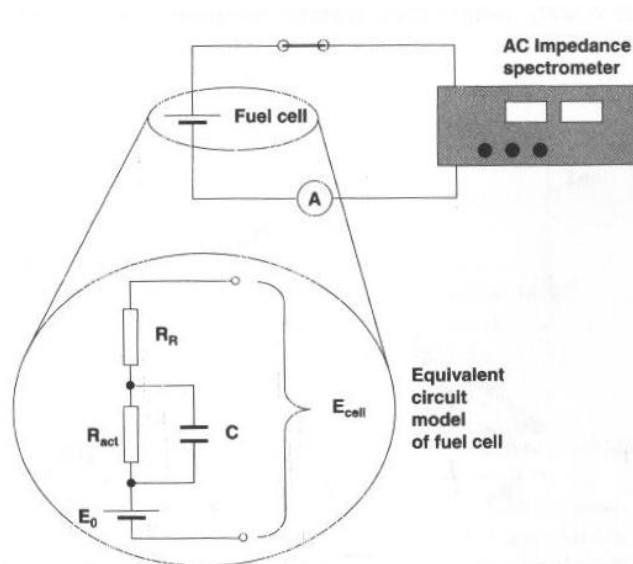


Figura 3.15. Configuración de espectroscopia de impedancia de corriente alterna y circuito equivalente de pila de combustible [5].

Observando el diagrama de Nyquist (Im Z vs Re Z) de la Figura 3.16 obtenido de la medición de EIS sobre el modelo de circuito equivalente de la pila de la Figura 3.15, puede observarse con claridad que a muy bajas frecuencias, extremo derecho del eje real del diagrama de Nyquist, la impedancia resultante es $Z = R_R + R_{act}$, mientras que a frecuencias muy altas, extremo izquierdo del eje real del diagrama de Nyquist la impedancia resultante es $Z = R_R$.

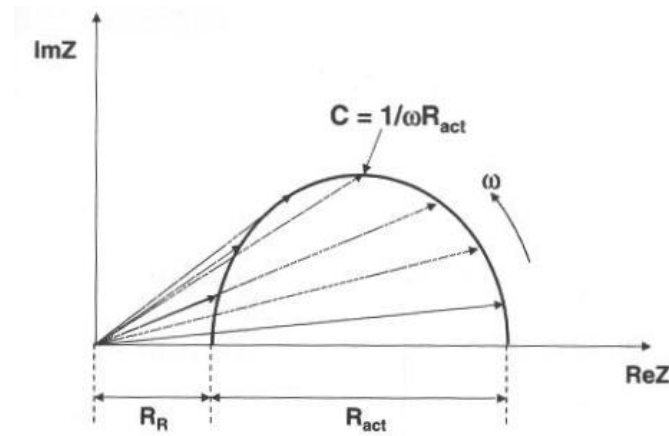


Figura 3.16. Impedancia compleja resultante a diferentes frecuencias del circuito equivalente de la pila de combustible de la Figura 3.15 [5]

La Figura 3.17 representa un circuito equivalente modificado de PEMFC, en la que se incluye la impedancia Warburg, Z_w , representativa de la polarización de concentración. La polarización de concentración es un valor que depende de la concentración de las especies reducidas y oxidadas presentes. Si los valores de ambas concentraciones difieren ampliamente, la de menor concentración determinará el valor de sigma (σ).

La impedancia de Warburg se define de la siguiente forma [5]:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} - j \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \tag{3.9}$$

donde:

$$\omega = 2\pi f; f = \text{frecuencia (Hz)}$$

$$j = \sqrt{-1}$$

El valor de sigma se define como [5]:

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2}(nF)^2 A} \left(\frac{1}{D_0^{1/2} C_0} + \frac{1}{D_0^{1/2} C_R} \right) \tag{3.10}$$

donde:

A es el área del electrodo en m^2

D_0 es el coeficiente de difusión para especies oxidadas, m^2s^{-1}

C_0 es la concentración para especies oxidadas, $mol\ m^{-3}$

D_R es el coeficiente de difusión para especies reducidas

C_R es la concentración para especies reducidas, $mol\ m^{-3}$

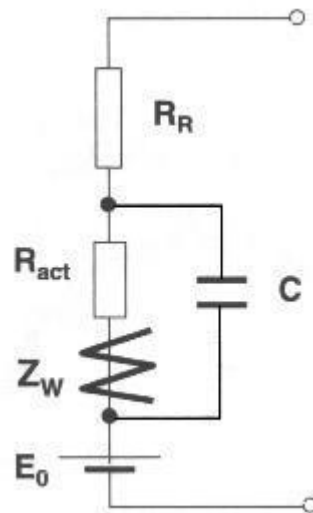


Figura 3.17. Circuito equivalente de una PEMFC, en el que se incluye una impedancia de Warburg, representativa de la polarización de concentración [5]

La problemática de la difusión de especies, fenómeno mucho más lento que el flujo de electrones, está relacionada con los resultados que se obtienen a bajas frecuencias, extremo derecho del eje real del diagrama de Nyquist (Figura 3.18). Hay una frecuencia a la cual la representación en impedancia de una PEMFC respecto a la frecuencia pasa de ser un semicírculo a ser una recta de pendiente constante. Este punto característico de frecuencia es dependiente de la concentración de los reactivos y productos, de la densidad de corriente de intercambio y del sobrepotencial [5].

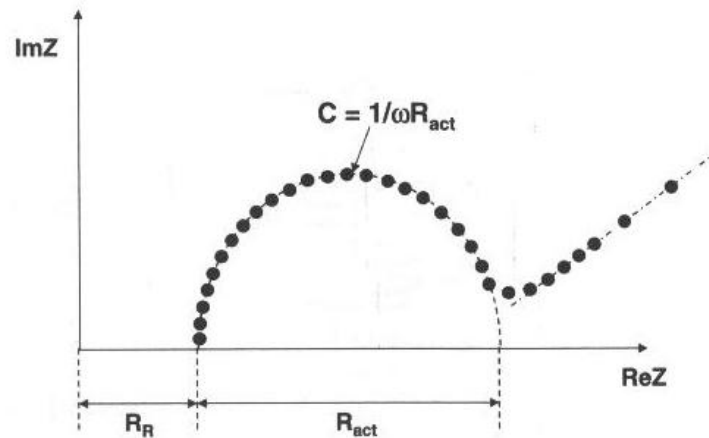


Figura 3.18. Diagrama de Nyquist de una PEMFC que presenta la problemática de la difusión de especies en el extremo derecho del eje real del diagrama de Nyquist mediante una recta de pendiente constante [5].

3.5. EIS, circuitos equivalentes

3.5.1. Circuitos equivalentes pasivos representativos de PEMFCs

Realizando experimentos con una PEMFC de potencia fija, una carga electrónica DC programable, imponiendo diferentes condiciones de funcionamiento y utilizando EIS, se obtienen diagramas de impedancia a través de los cuales podemos modelizar una misma PEMFC con circuitos equivalentes que representen los cambios existentes en las interfases de la PEMFC para cada condición de funcionamiento determinada. Es preferible realizar los experimentos EIS en modo galvanostático, debido a la mayor facilidad para realizar el control en corriente que el control en tensión con cargas electrónicas comerciales [28], [10].

En la Figura 3.19 se muestra el diagrama de Nyquist de una PEMFC de 1,2 kW a 7 A DC con una corriente AC superpuesta con un valor de amplitud del 10% respecto a DC. En el diagrama de Nyquist se pueden observar tres bucles en semicírculo en rangos de baja, media y alta frecuencia. El bucle de alta frecuencia comienza en 20kHz y va hasta 1 kHz. No se observan variaciones significativas en este primer bucle al modificar las corrientes de carga. Este primer bucle corresponde a la resistencia del cableado externo y al sistema de medición utilizado [10], por lo que no debe de tenerse en cuenta a la hora de implementar el modelo de circuito equivalente de la PEMFC. En el comienzo del segundo bucle de impedancia de alta frecuencia el corte del bucle con el eje real proporciona la resistencia óhmica (R_Ω) que representa las pérdidas óhmicas de la pila de combustible. En la región de frecuencia media que comienza a partir de 1 kHz a 2 Hz, se observan dos bucles superpuestos, estos bucles superpuestos corresponden a la impedancia de la pila debida a los procesos de activación de ánodo y el cátodo. El diámetro de los bucles superpuestos en el rango de frecuencia media, representada

por $R_{ct,A}$ y $R_{ct,C}$, reflejan las resistencias de transferencia de carga efectiva que contribuyen a las pérdidas de activación del ánodo y del cátodo. El tercer bucle en la región de baja frecuencia, representa impedancias relacionadas con los procesos de transporte de masa, donde R_{mt} representa la resistencia a la transferencia de masa. Este arco de baja frecuencia se desplaza hacia el eje real, lo cual indica un proceso de difusión finito en la pila de combustible. Además, este bucle exhibe un efecto inductivo cuando se mueve por debajo del eje real de impedancia.

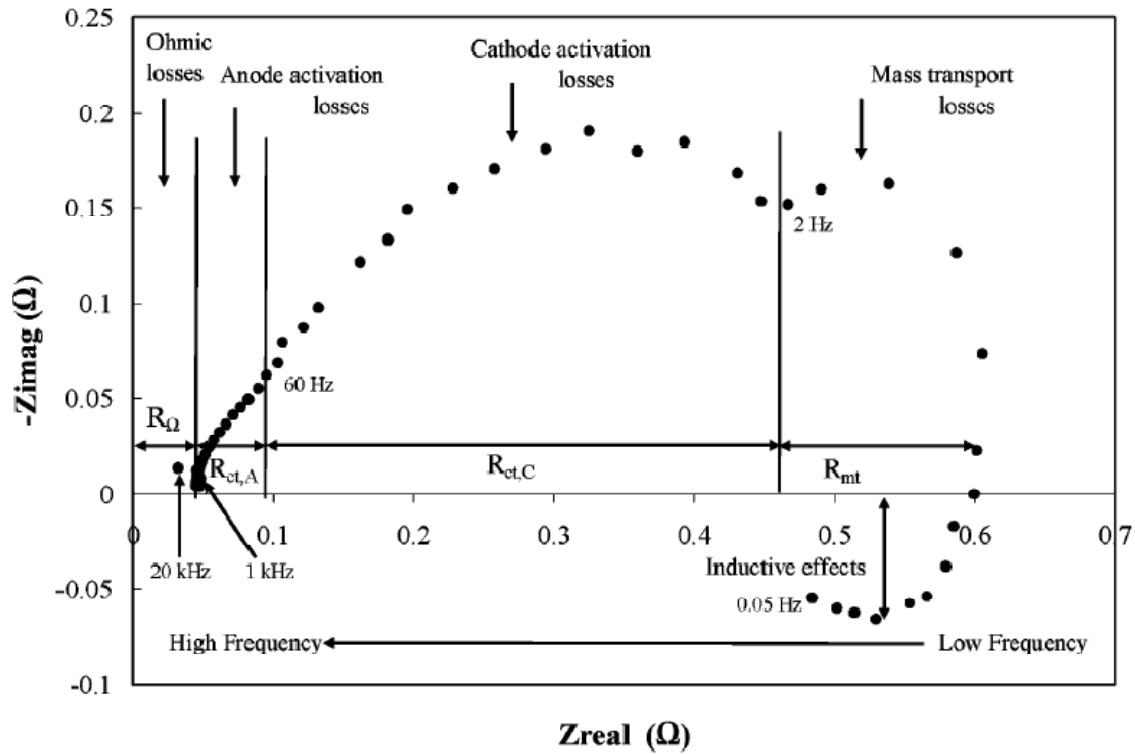


Figura 3.19. Diagrama de Nyquist de una pila de combustible PEM de 1,2 kW a 7 A DC con una corriente AC superpuesta de una amplitud equivalente al 10% respecto a la DC [29].

En el rango de frecuencia media, de 1 kHz a 2 Hz, el arco está algo deprimido, en lugar de formar un semicírculo completo. Esto es indicativo de la presencia de un efecto capacitivo no ideal. El origen de este efecto se puede asociar a la rugosidad superficial de los electrodos, haciendo que la carga se distribuya de manera desigual, generándose en la interfase electrodo-membrana una doble capa capacitiva inhomogénea.

Para modelar este efecto capacitivo no uniforme, se utiliza un elemento de fase constante CPE [30], [31]. Las desviaciones del comportamiento capacitivo ideal se representan con un elemento de fase constante (CPE, acrónimo en inglés de *constant phase element*), que tiene la siguiente dependencia respecto a la frecuencia.

$$Z(CPE) = \frac{1}{T(j\omega)^\phi} \quad (3.11)$$

Donde el parámetro T es una constante en $F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{\phi-1}$, ϕ está relacionada con el ángulo de fase, ϕ , siendo $\phi = \phi (\pi/2)$ y ω es la frecuencia angular. El exponente, ϕ , es <1 , por lo general en el rango de 0,9 hasta 0,99, dependiendo del material del electrodo.

Cuando $\phi \rightarrow 1$ significa, obviamente, que tenemos un comportamiento capacitivo ideal, $T = C_{dl}$. Impedancia de Warburg infinita para $\phi = 0.5$, puramente resistiva para $\phi = 0$ y puramente inductiva para $\phi = -1$.

De la ecuación (3.12) se puede obtener la capacitancia de doble capa (C_{dl})

$$C_{dl} = \sqrt[\phi]{\frac{T}{R_s^{(\phi-1)}}} \tag{3.12}$$

El proceso asociado al transporte de masa que se observa a frecuencias más bajas (difusión finita) puede ser modelado utilizando un elemento Warburg [30].

$$Z_w = R \cdot \frac{\tanh((j \cdot T_w \cdot \omega)^\phi)}{(j \cdot T_w \cdot \omega)^\phi} \tag{3.13}$$

Donde R representa la resistencia de Warburg, T_w la constante de tiempo de Warburg, ϕ es la constante de fase de Warburg y ω es la frecuencia angular.

Utilizando una configuración experimental en modo galvanostático, se pueden medir los datos de EIS en varias corrientes de carga y se pueden obtener sus correspondientes diagramas de Nyquist (Figura 3.20 y Figura 3.22 [29]). Mediante técnicas de ajuste no lineal CNLS (acrónimo en inglés de *Complex Nonlinear Least Square*) es posible obtener los valores de los elementos pasivos del circuito equivalente representativo de la PEMFC, Figura 3.21 y Figura 3.23, [29].

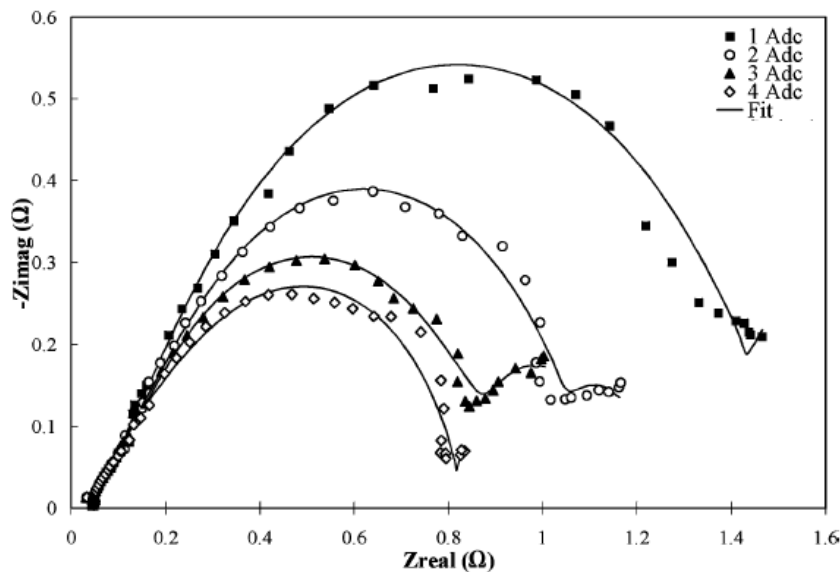


Figura 3.20. Diagrama de Nyquist de pila PEMFC de 1,2 kW para corrientes de hasta 4 A dc [29].

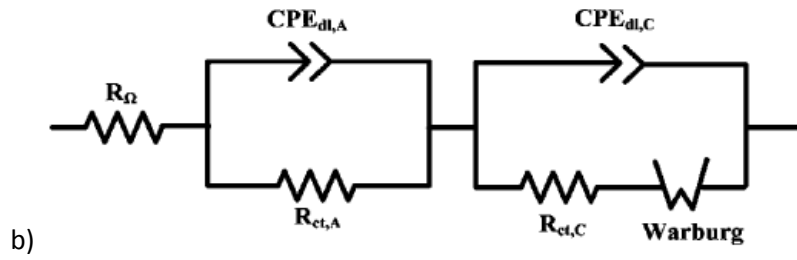


Figura 3.21. Modelo de circuito equivalente de pila PEMFC de 1,2 kW para corrientes de hasta 4 A dc [29].

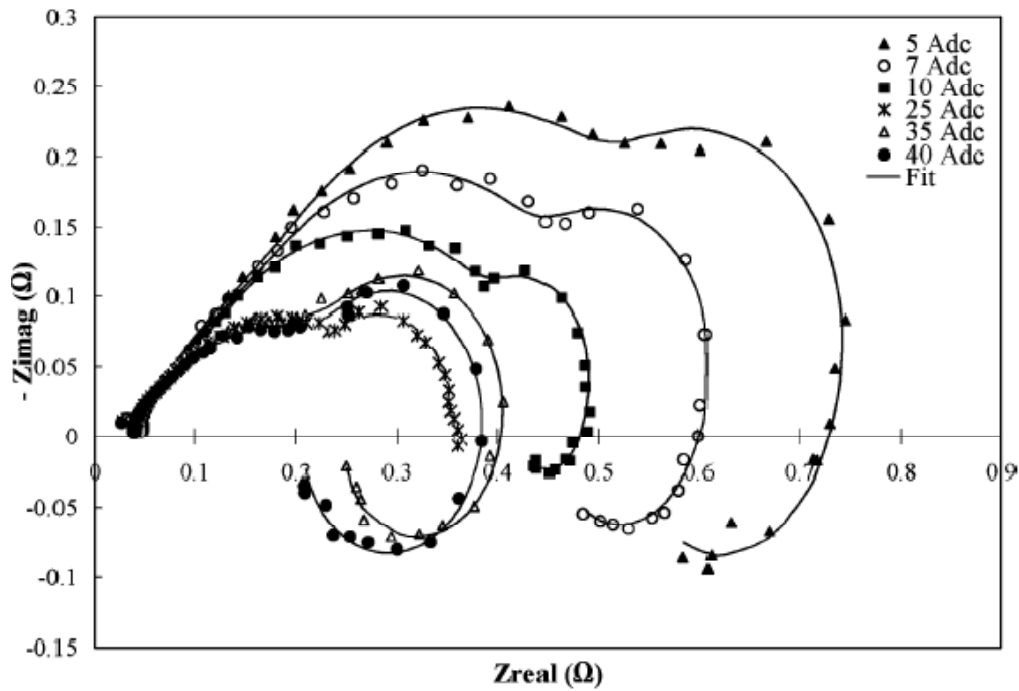


Figura 3.22. Diagrama de Nyquist de pila de PEMFC de 1,2 kW y corrientes de 5 a 40 A dc [29].

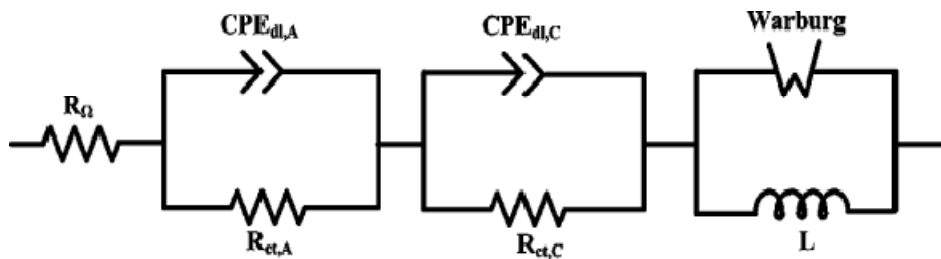


Figura 3.23. Modelo de circuito equivalente de pila de PEMFC de 1,2 kW y corrientes de 5 a 40 A dc [29].

3.5.2. Circuitos equivalentes pasivos representativos de PEMFC, reversibles e irreversibles

Los procesos físico-químicos que afectan a la degradación de una PEMFC, dependiendo de que sean reversibles o irreversibles, exhiben escalas de tiempo claramente diferenciadas. La escala de tiempo de los fenómenos reversibles está por debajo de 10^5 s (28 horas), mientras que la escala de tiempo de los fenómenos irreversible está por encima 10^6 s (278 horas) [32]. En la Figura 3.24, se muestra el incremento relativo en la resistencia interna de la PEMFC en función del tiempo.

Se pueden clasificar como procesos reversibles el secado de la membrana, la inundación del cátodo, congelación de la membrana y la contaminación por CO del catalizador [6, 33, 34]. Para obtener circuitos equivalentes de procesos reversibles se utilizan técnicas de EIS o IC.

Por otra parte, procesos como la degradación de la membrana o la corrosión de la placa bipolar (BP, acrónimo en inglés de *bipolar plate*), son procesos que los podemos catalogar como irreversibles. En estos casos, los circuitos equivalentes representativos se pueden obtener mediante EIS, o a través de la medición de la respuesta de la pila de combustible a una variedad de estímulos eléctricos tales como, la aplicación de una carga o la inyección de una corriente y cortocircuitando los terminales de la pila de combustible [21].

En los siguientes apartados se muestran modelos de bibliografía representativos de las distintas problemáticas existentes en los procesos obtenidos por EIS.

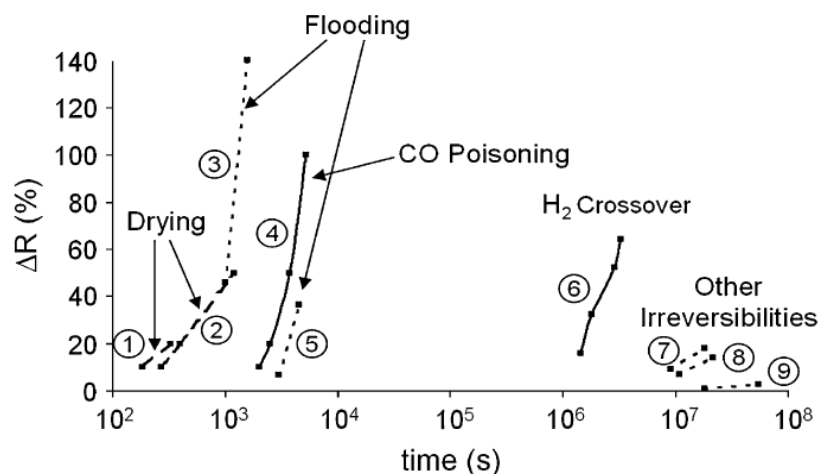


Figura 3.24. Incremento relativo de la resistencia interna de la PEMFC en función del proceso de degradación [6]

3.5.2.1. Inundación y secado: circuitos equivalentes pasivos y reversibles

Una de las pérdidas de rendimiento más significativas en las PEMFC de baja temperatura es la debida al transporte de los reactivos hacia los electrodos a través de la GDL. Una PEMFC es especialmente vulnerable a las limitaciones de transporte de masa en el compartimento catódico, donde la GDL debe repeler simultáneamente el agua, producto de la reacción, al mismo tiempo que permite el paso de oxígeno fresco hacia la superficie del catalizador.

La condensación de agua en el cátodo puede bloquear el suministro de oxígeno y aumentar la impedancia del sistema. La intersección de baja frecuencia de la impedancia real en la Figura 3.25 [9] corresponde a la polarización total de resistencia y muestra claramente la diferencia en R_p entre una MEA inundada y otra no inundada.

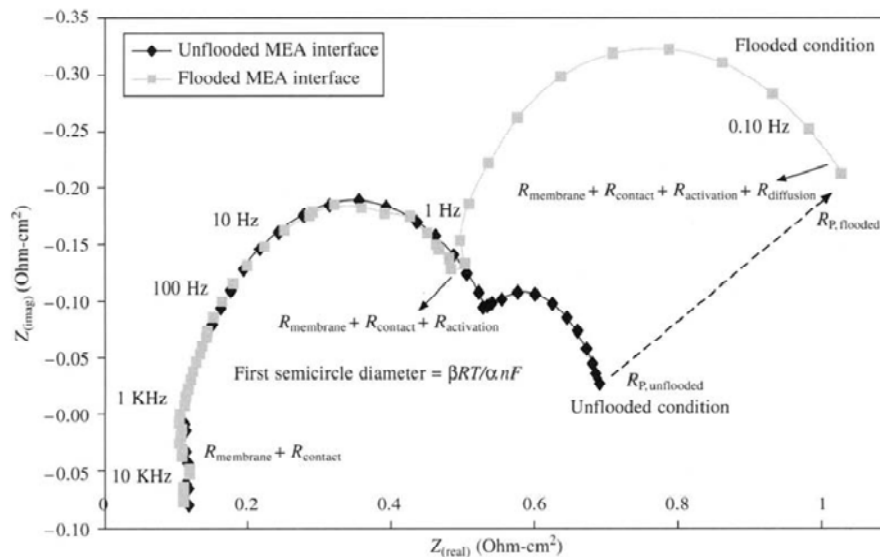


Figura 3.25. Diagrama de Nyquist comparativo de una PEMFC, en el caso de una MEA inundada y sin inundar [9]

Fouquet [35] llevó a cabo un estudio de la respuesta en impedancia de una PEMFC en función de la humedad relativa del gas de entrada. En la Figura 3.26 se observa que para condiciones nominales de funcionamiento, se obtiene un semicírculo deprimido casi completo en alta frecuencia seguido por un semicírculo más pequeño en baja frecuencia. Al inundar la pila de combustible. Los valores de la impedancia real e imaginaria se incrementan, y los dos semicírculos ya no son visualmente resolubles. Al secar la pila de combustible, todo el espectro de impedancia se desplaza hacia el lado positivo del eje real, siendo los tamaños de los semicírculos comparables en tamaño respecto a las condiciones nominales.

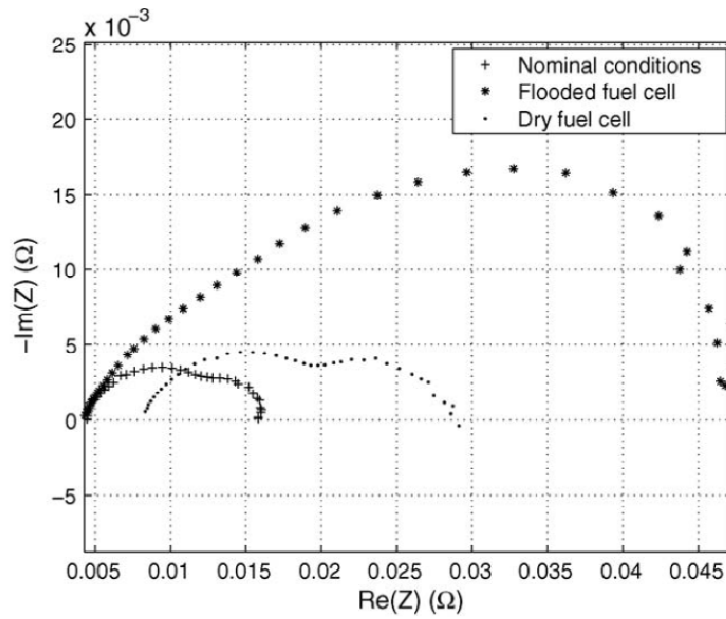


Figura 3.26. Diagramas de Nyquist obtenidos con una PEMFC inundada y sin inundar [35]

El modelo de circuito equivalente correspondiente a la respuesta en impedancia de la PEMFC en función de la humedad relativa del gas de entrada se puede representar mediante un circuito de randles con un elemento de difusión Warburg de longitud finita, Z_{δ} . Ver Figura 3.27. R_m , representa la resistencia óhmica del electrolito, en este caso la membrana de intercambio de protones, y R_p la resistencia a la polarización, debida a la reacción de reducción de oxígeno. El condensador C_{dl} , representa la capacidad de doble capa en la interfase entre el electrodo y la membrana. Un elemento de difusión Warburg, Z_{δ} , se representa por [35]:

$$Z_{\delta} = \frac{RT}{n^2 F^2 S \sqrt{j\omega}} \frac{\tanh \sqrt{(j\omega/D)\delta}}{C\sqrt{D}} \quad (3.14)$$

A partir de la ecuación de Butler-Volmer y la segunda ley de difusión de Fick, es posible derivar la expresión general de la impedancia de difusión para una capa de difusión de longitud finita, Z_{δ} . [36].

La ecuación (3.14) se puede reescribir como:

$$Z_{\delta} = \frac{RT}{n^2 F^2 S \sqrt{j\omega}} \frac{1}{C} \frac{1}{D} \delta \frac{\tanh \sqrt{j\omega(\delta^2/D)}}{\sqrt{\delta^2/D}} \quad (3.15)$$

lo que conduce a la definición de dos parámetros, una constante de tiempo τ_d ,

$$\tau_d = \frac{\delta^2}{D} \quad (3.16)$$

Y una resistencia, R_d ,

$$R_d = \frac{RT\delta}{n^2 F^2 SCD} \quad (3.17)$$

Se puede comprobar que si todos los parámetros en las ecuaciones. (3.16) y (3.17) son expresados en términos de unidades estándar, τ_d es dimensionalmente homogénea en el tiempo (s) y R_d es dimensionalmente homogénea a una resistencia eléctrica (Ω) [35], [36]. Esto conduce a una expresión final de la impedancia de la concentración de difusión.

$$Z_\delta = R_d \frac{\tanh \sqrt{\tau_d j \omega}}{\sqrt{\tau_d j \omega}} \quad (3.18)$$

Se demuestra, [35], [36], que la utilización de la resistencia de membrana R_m , la resistencia de polarización R_p , y la resistencia la difusión R_d , son fiables como indicadores del estado de hidratación de las PEMFC.

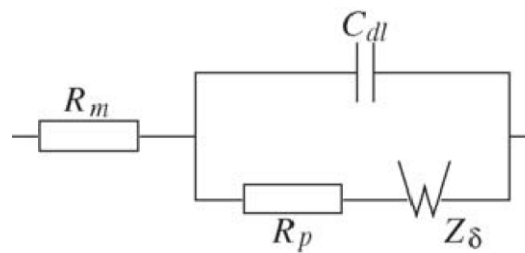


Figura 3.27. Modelo de circuito equivalente Randles con un elemento de difusión Warburg de longitud finita [35]

3.5.2.2. Contaminación del catalizador por CO: circuitos equivalentes pasivos y reversibles

La actividad catalítica del platino, uno de los catalizadores más eficaces para la oxidación del hidrógeno, está influenciada por la posible presencia de trazas de monóxido de carbono. Con una concentración de monóxido de carbono de tan solo 5 ppm, la densidad de potencia máxima se reduce a la mitad, en comparación con el uso de hidrógeno no contaminado.

Una posible explicación para la disminución del rendimiento de las PEMFC por contaminación de CO, es el bloqueo de los sitios activos del catalizador (platino) por la adsorción de moléculas de CO en los sitios activos del catalizador [28].

En la Figura 3.28 y en la Figura 3.29 se pueden observar algunos efectos de la contaminación por CO en curvas de polarización [37].

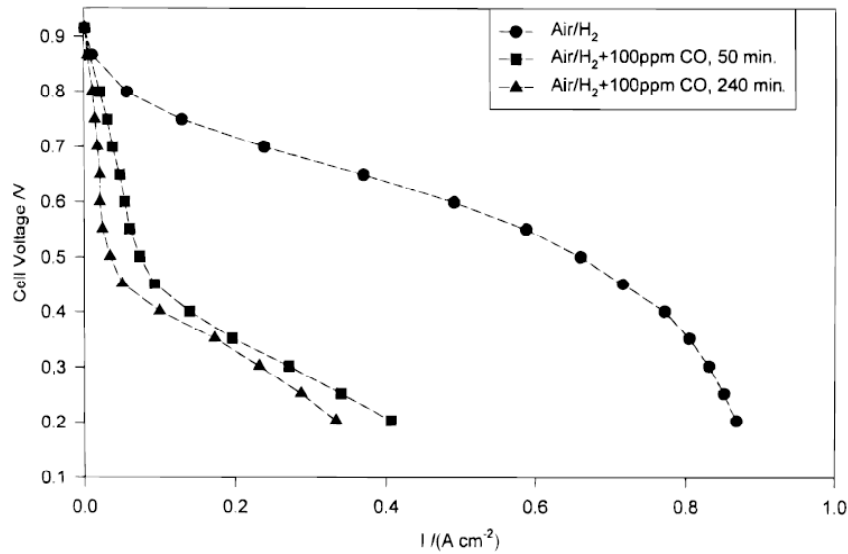


Figura 3.28. Curvas V-I e I-V de PEMFC no contaminadas (H₂/aire), en comparación con PEMFC contaminadas (H₂ + 100 ppm de CO/aire) [37].

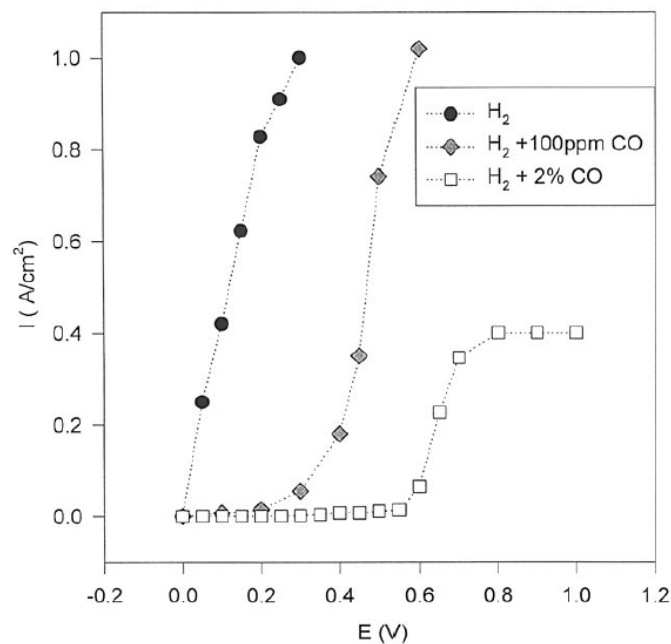


Figura 3.29. Curvas I-V de PEMFC no contaminadas (H₂/aire), en comparación con PEMFC contaminadas (H₂ + 100 ppm de CO/aire) y (H₂ + 2% de CO/aire) [37].

En la Figura 3.30 se pueden observar algunos efectos de la contaminación por CO en el diagrama de Nyquist, se presentan dos semicírculos superpuestos, uno pequeño a altas frecuencias y otro más grande a bajas frecuencias. Los patrones de impedancia son característicos para un sistema de dos constantes de tiempo, con las frecuencias características dependiendo de la concentración de CO.

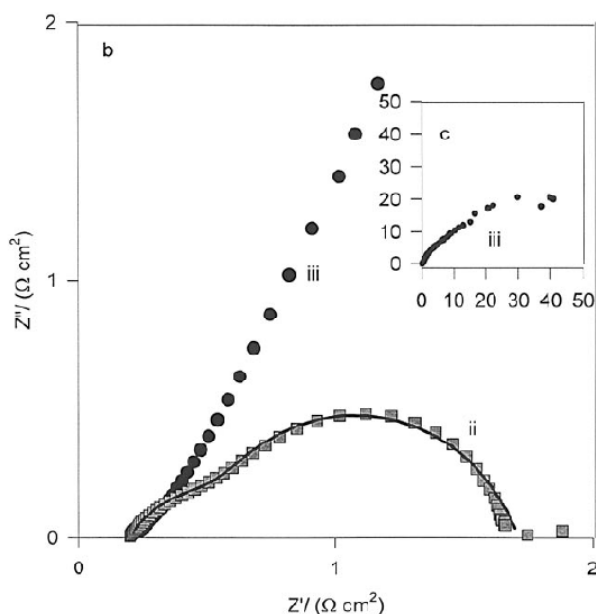


Figura 3.30. Patrones de impedancia de una PEMFC a 0,0 V para $H_2/(H_2 + 100 \text{ ppm de CO})$ (curva ii) y patrones de impedancia de una PEMFC a 0,0 V y para $H_2/(H_2 + 2\% \text{ CO})$ (curva iii) [37].

3.5.2.3. Degradación del catalizador por corrosión: circuitos equivalentes pasivos e irreversibles.

El platino utilizado como electrocatalizador en una pila de combustible PEM está soportado en carbono en forma de nanopartículas, con el fin de conseguir una dispersión alta del metal con una carga relativamente baja de metal precioso. El principal problema de envejecimiento en los electrocatalizadores que hay que tratar de evitar o controlar, es el aumento de tamaño de las partículas de catalizador, que provoca la disminución de la superficie activa, y por consiguiente, de la actividad catalítica.

Los problemas de corrosión del soporte de carbono también se han considerado como una causa de pérdida de durabilidad del electrocatalizador. En particular puede ocurrir a través de la oxidación electroquímica del carbono en el cátodo con la formación de CO_2 , o mediante reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS), una reacción entre monóxido de carbono y vapor de agua que genera, en presencia de catalizadores, hidrógeno y dióxido de carbono como productos de reacción. Ambas rutas son catalizadas por Pt y restan carbono útil para la carga de platino, con la consiguiente sinterización de metal y la disminución del área superficial electroquímica. Una situación transitoria frecuente que ocurre durante el funcionamiento dinámico se caracteriza por baja carga y alta temperatura, tras una utilización anterior a cargas más altas. En esta condición, la producción de agua en la MEA es escasa, y el agua que viene de humidificación externa se puede evaporar rápidamente. El efecto de estos fenómenos consiste en una hidratación de la membrana insuficiente, con el consiguiente cambio dimensional, perjudicial para su estabilidad mecánica.

Este proceso puede generar poros que permitan un cruce de gases reactivos entre los electrodos. Cuando esto sucede, la combustión de hidrógeno (exotérmica) produce puntos locales calientes en la superficie del catalizador, favoreciendo la corrosión del soporte de carbono por debajo de las partículas de platino, con la consiguiente sinterización del catalizador (migración y acumulación) y la pérdida de la actividad catalítica.

Un stack de 32 pilas conectadas en serie que producen 500W fue utilizado durante más de 500 horas como generador de energía en un sistema de propulsión de una moto scooter. El papel de la degradación del catalizador en la pérdida de rendimiento se confirmó por EIS. Los resultados de impedancia se reflejan en la Figura 3.31 en forma de diagrama de Nyquist. Muestran un claro aumento de la impedancia en las células más envejecidas. Compárese la impedancia de la célula N.32, más envejecida, frente a la impedancia de la N.9, menos envejecida [38], [39].

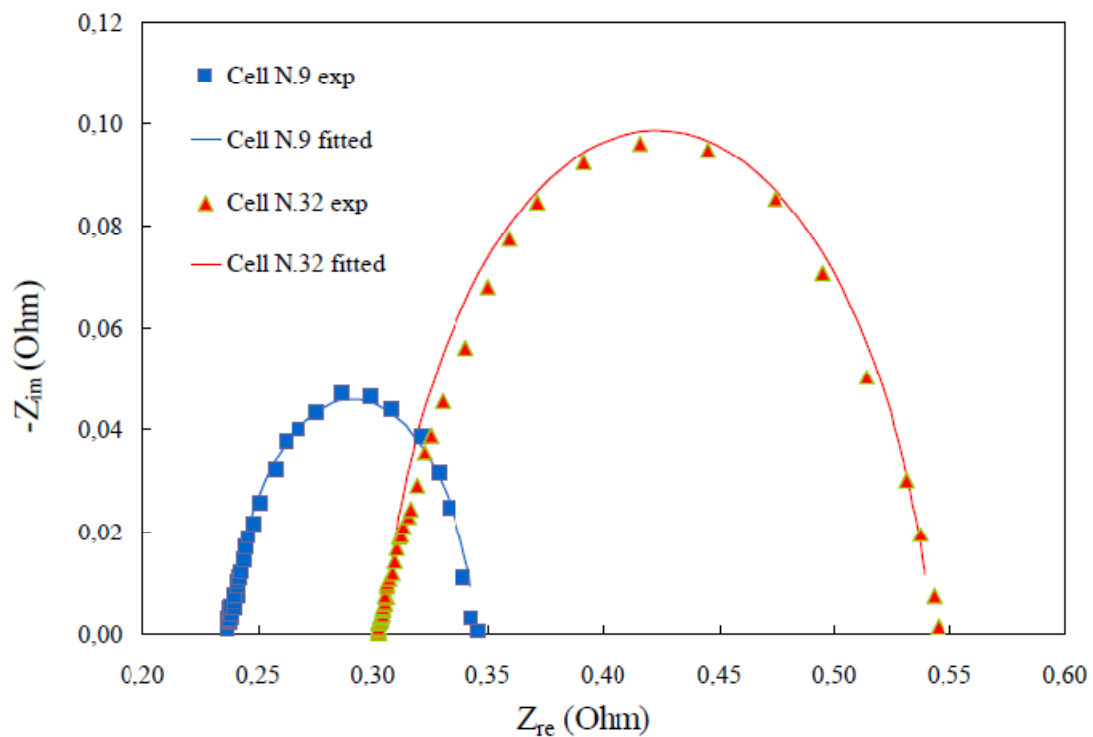


Figura 3.31. Diagramas de Nyquist para las monoceldas N.9 y N.32 de una pila de 500 W utilizada a 110 W. Potenciales de las monoceldas: 0,73 V para N.9 y 0,42 V para N.32. El resultado del ajuste al circuito equivalente se indica mediante la línea continua [38].

Los datos experimentales de EIS se interpretaron con la ayuda de un modelo de circuito eléctrico equivalente combinación de elementos eléctricos seleccionados para simular la respuesta del sistema electroquímico ante la imposición de una señal de excitación, ver Figura 3.32. Cada elemento del circuito del modelo se refiere a un proceso físico-químico específico que ocurre dentro del sistema electroquímico y es responsable de un comportamiento en impedancia característico.

La resistencia óhmica total de la pila (R_{el}) se asoció con la membrana de electrolito, además de resistencias óhmicas de otros componentes de la pila de combustible (capa de catalizador, GDL, BP). En la red RC, la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), es debida a la reacción de reducción de oxígeno, reducción del ECSA (Acrónimo en inglés de *electrochemical surface area*), y está conectada en paralelo con la capacidad de doble capa, sustituida por un elemento de fase constante (CPE).

Los resultados obtenidos evidenciaron la reducción del área superficial electroquímica ECSA y un aumento de la resistencia de transferencia de carga R_{ct} , así como diferencias entre los valores de R_{ct} (resistencia de transferencia de carga) de las células N.9 y N.32.

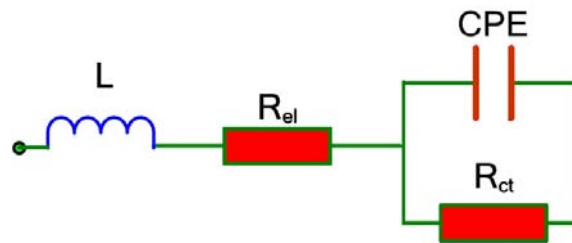


Figura 3.32. Circuito equivalente utilizado para el modelado de los datos de la Figura 3.31 [38].

3.5.2.4 Ciclos térmicos de congelación y descongelación: circuitos equivalentes pasivos y reversibles.

El efecto de las temperaturas bajo cero en las PEMFC, puede suponer una degradación significativa de las mismas, provocando un descenso del rendimiento de las PEMFC, [39], [40], [41], [43].

Un cambio brusco en el valor de la conductividad a 0 °C indica que las membranas se deshidratan a dicha temperatura, debido a un cambio en la presión capilar en la interfase membrana/catalizador. El agua fuera la membrana se congela y el agua líquida que se mantiene en el interior de la membrana drena hacia fuera. Como resultado, sólo una pequeña cantidad de agua se congela dentro de la membrana. La expansión de volumen durante la transición de fase de agua dentro del electrodo, causa micro-grietas y cavidades, originando un aumento de la porosidad. Cuando la PEMFC se seca antes del enfriamiento, la membrana muestra poca degradación.

El hecho de congelar la PEMFC con cierto grado de humedad y los adicionales arranques en frío dan como resultado una degradación de la pila y un descenso del rendimiento de la misma, que se atribuye principalmente a los cambios en las condiciones de humectación [40].

Los cambios bruscos en la conductividad durante el cambio de fase del agua se pueden explicar por la expansión/colapso del agua en los canales de la membrana, paradoja de Schroeder, la cual plantea que las propiedades de la membrana son diferentes si esta está en contacto con agua en fase líquida o vapor y no por el aumento de la resistencia de contacto [41].

Existen métodos para evitar la congelación del agua patentados [42], incluyendo el secado de la membrana y la sustitución de agua por soluciones anticongelantes. La conductividad del Nafion® en estas condiciones indica que, si bien todos estos métodos evitan la transición de fase del agua, en fase líquida o vapor, provocan un descenso de la conductividad a elevadas temperaturas (ver Figura 3.33). Sin embargo, a bajas temperaturas, estos métodos puede conducir a una mejora de la conductividad en comparación con membranas de Nafion® húmeda, evitando así el requerimiento de energía de cambio de fase [43].

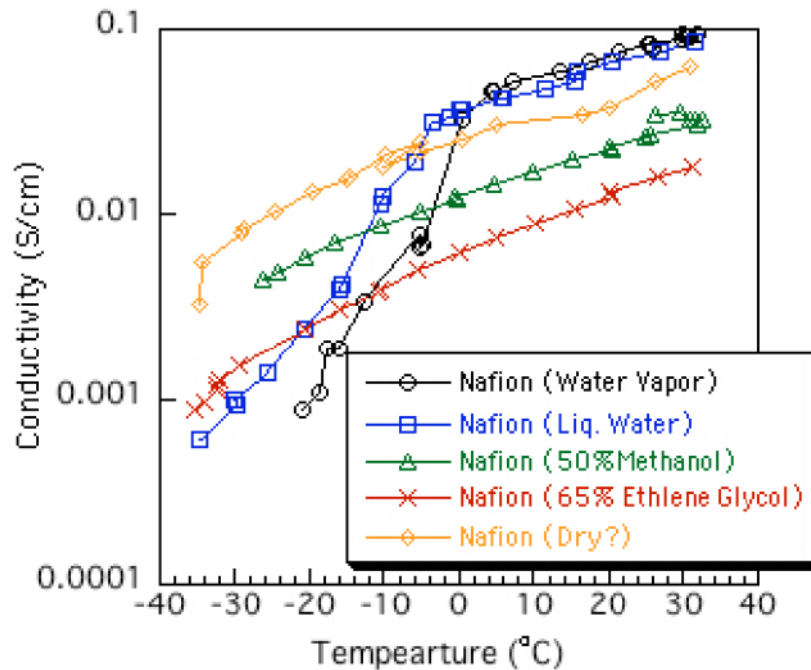


Figura 3.33. Conductividad del Nafion® desde -40°C hasta $+30^{\circ}\text{C}$ [43].

En la Figura 3.34 se representan diferentes circuitos equivalentes pasivos en función de su reversibilidad o irreversibilidad y las técnicas empleadas para su obtención.

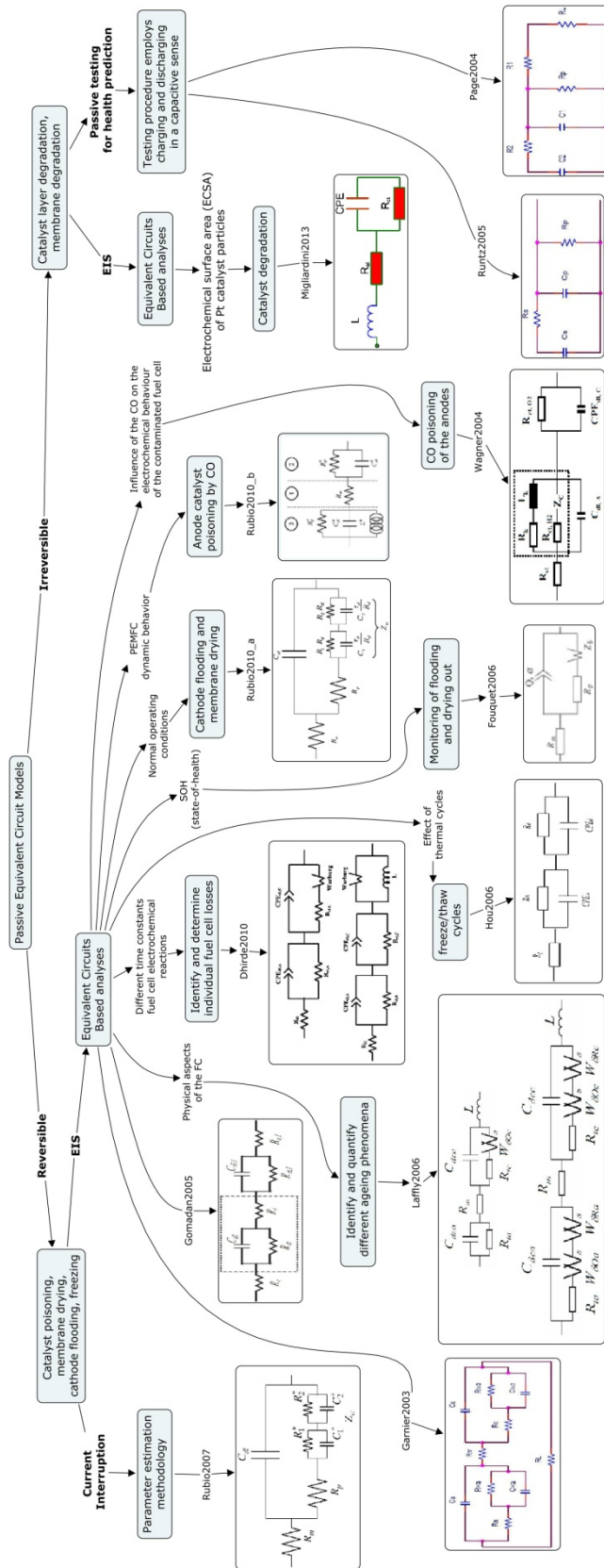


Figura 3.34. Desglose de los distintos modelos de circuitos equivalentes pasivos de PEMFC, reversibles e irreversibles, y las diferentes técnicas utilizadas en su obtención.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

3.6. Conclusiones

Es posible modelizar el funcionamiento de una PEMFC con un primer enfoque matemático, con modelos empíricos que implican el uso de circuitos equivalentes dinámicos (Curvas de polarización) o con modelos mecánicos basados en ecuaciones de conservación de la energía. El segundo enfoque consiste en modelizar la respuesta de una PEMFC respecto a estímulos eléctricos externos (C.I, EIS, etc) con el fin de determinar el estado de funcionamiento de la pila de combustible.

Los circuitos equivalentes dinámicos, que representan a la pila de combustible cuando está produciendo energía, se pueden obtener a través de técnicas de polarización, interrupción de corriente, tests de conexión y desconexión de la carga y EIS.

Por otra parte, los circuitos equivalentes pasivos representan fenómenos de degradación, reversibles o irreversibles, y se obtienen a través de técnicas de interrupción de corriente, EIS, o por la medición de la respuesta de la pila de combustible a una variedad de estímulos eléctricos tales como, aplicación de una carga, o inyección de una corriente y cortocircuitando los terminales de la pila de combustible.

En ambos procesos, reversibles e irreversibles, se produce un incremento relativo de la resistencia interna de la PEMFC, con el transcurso del tiempo, debido a los diferentes fenómenos de degradación, responsables a su vez de la caída de potencial y en definitiva, del descenso del rendimiento de la PEMFC.

3.7. Referencias

- [1] Dirección URL: <http://www.cd-adapco.com/sites/default/files/magazine/pdf/dynamics22.pdf>. [Consulta: 11 mayo 2016].
- [2] Xiaozhi Yuan, Haijiang Wang, Jian Colin Sun, Jiujun Zhang. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007; 32: 4365 – 4380.
- [3] Seyed Mohammad Rezaei Niya, Mina Hoorfar. Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - A review. *Journal of Power Sources* 2013; 281-293.
- [4] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Haijiang Wang, Mauricio Blanco, Jonathan J. Martin, Jiujun Zhang. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008; 33: 1735 – 1746.
- [5] Barbir F. "PEM fuel cells: theory and practice". New York: Elsevier/Academic Press; 2005.
- [6] M.A.Rubio, A.Urquia, S.Dormido. Diagnosis of performance degradation phenomena in PEM fuel cells. *International journal of Hydrogen Energy* 2010; 35: 2586–2590.
- [7] K.R. Cooper, M. Smith. Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement. *Journal of Power Sources* 2006; 160: 1088–1095.
- [8] Aránzazu Barrio Jiménez. Análisis y adecuación de los procesos de electromigración y transporte en células de combustible PEM de hidrógeno. Tesis Doctoral. Junio 2011. UPV/EHU.
- [9] Manikandan Ramani. *Electro-Analytical Techniques in Fuel Cell Research and Development. Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*; Edited by S. Basu Anamaya Publishers, New Delhi, India, 2007, pp. 10-39.
- [10] Xiaozhi Yuan, Jian Colin Sun, Haijiang Wang, Jiujun Zhang. AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack Part II: Individual cell impedance. *Journal of Power Sources* 2006; 161: 929–937.
- [11] N. V. Dale, M. D. Mann. ac Impedance Study of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack Under Various Loading Conditions. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 2010. Dirección URL: <https://www.asme.org>. [Consulta: 28 noviembre 2012].
- [12] J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman, M.G. Klett. *Fuel Cell Handbook-Fourth Edition*. DOE/FETC-99/1076, 1998.
- [13] Hyunchul Ju, Chao-Yang Wang. Experimental validation of a PEM fuel cell model by current distribution data. *Journal of Electrochemical Society* 2004; 151: 1954–1960.
- [14] Dhaunshkodi, S. R. (2010). *Proton exchange membrane fuel cells*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- [15] J.Larminie, A.Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons, Second Edition, 2003
- [16] P. J. H. Wingelaar. Characterization and modeling of a polymer electrolyte membrane fuel cell. Master thesis: EPE 2003-03. Eindhoven University of Technology, 2003.
- [17] Dachuan Yu, S. Yuvarajan. Electronic circuit model for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 2005; 142: 238–242.
- [18] C.Wang, M. Hashem Nehrir, S. R. Shaw. Dynamic Models and Model Validation for PEM Fuel Cells Using Electrical Circuits. *IEEE Transactions on Energy Conversion* 2005; 20, Nº. 2.
- [19] Jay B. Benziger, M. Barclay Satterfield, Warren H.J. Hogarth, James P. Nehlsen, Ioannis G. Kevrekidis. The power performance curve for engineering analysis of fuel cells. *Journal of Power Sources* 2006; 155: 272–285.
- [20] P. Buasri, Z. M. Salameh. An Electrical Circuit Model for A Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) 2006 IEEE.
- [21] K. J. Runtz, M. D. Lyster. Fuel cell equivalent circuit models for passive mode testing and dynamic mode design. 2005 IEEE.
- [22] J.R.J. Larminie. Current interrupt techniques for circuit modeling. Oxford Brookes University, School of Engineering, The Institution of Electrical Engineers, IEE, 1994.
- [23] W. Choi, P.N. Enjeti, J.W. Howze. Development of an Equivalent Circuit Model of a Fuel Cell to Evaluate the Effects of Inverter Ripple Current. 2004 IEEE.
- [24] Stavros Lazarou, Eleftheria Pyrgioti, Antonio T. Alexandridis. A simple electric circuit model for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 2009; 190: 380–386.

- [25] Mikel Alberro, F.F. Marzo, A.P. Manso, Victoriano Domínguez, J. Barranco, X. Garikano. Electronic modeling of a PEMFC with logarithmic amplifiers. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015; 40: 3708-3718.
- [26] W. Friedrich. Limitations of Current Interrupt (CI) Method Compared with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Application Report; FuelCon AG; BZM110_01_04.doc; 2007.
- [27] M.A. Rubio, A. Urquia, R. Kuhn, S. Dormido. Electrochemical parameter estimation in operating proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 2008; 183: 118–125.
- [28] N. Wagner, E. Gülzow, “Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell”, *Journal of Power Sources*, vol. 127, 2004, pp. 341–347.
- [29] Aparna M. Dhirde, Nilesh V. Dale, Hossein Salehfar, Michael D. Mann, Tae-Hee Han. Equivalent Electric Circuit Modeling and Performance Analysis of a PEM Fuel Cell Stack Using Impedance Spectroscopy. *IEEE Transactions on Energy Conversion* 2010; 25:.
- [30] E. Barsoukov and J. Ross Macdonald, “Impedance Spectroscopy—Theory, Experiment, and Applications”, 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 2005.
- [31] A. Lasia, “Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry”, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, vol. 32, 1999, pp. 143-248.
- [32] M.A. Rubio, A. Urquia, S. Dormido. Diagnosis of PEM fuel cells through current interruption. *Journal of Power Sources* 2007; 171: 670–677.
- [33] J.Garnier, M.C.Pera, D.Hissel, F.Harel, D.Candusso, N.Glandut, J.P.Diard, A.Bernardinis, J.M. Kauffmann, G.Coquery. Dynamic PEM Fuel Cell Modeling for automotive applications. 2003 IEEE.
- [34] P.M. Gomadam, J.W. Weidner, “Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells”, *International Journal of Energy Research* 2005; 29: 1133–1151.
- [35] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, B. Ould-Bouamama. Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements. *Journal of Power Sources* 2006; 159: 905–913.
- [36] H.H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001.
- [37] Mariana Ciureanu , Hong Wang. Electrochemical Impedance Study of Electrode-Membrane Assemblies in PEM Fuel Cells. Electro-oxidation of H₂ and H₂/CO Mixtures on Pt-Based Gas-Diffusion Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 1999; 146 : 4031-4040 .
- [38] Fortunato Migliardini, Pasquale Corbo. CV and EIS Study of Hydrogen Fuel Cell Durability in Automotive Applications. *International Journal of Electrochemical Science* 2013; 8: 11033 – 11047.
- [39] Rod Borup, Jeremy Meyers, Bryan Pivovar, Yu Seung Kim, Rangachary Mukundan. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chemical Reviews*. 2007; 107: 3904-3951.
- [40] R. Alink, D. Gerteisen, M. Oszcipok. Degradation effects in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks by sub-zero operation—An in situ and ex situ analysis. *Journal of Power Sources* 2008; 182: 175–187.
- [41] Adam Z. Weber, John Newman. Transport in Polymer-Electrolyte Membranes I. Physical Model. *Journal of The Electrochemical Society* 2003; 150: A1008-A1015.
- [42] Freeze-protected fuel cell system and method of protecting a fuel cell from freezing. WO 2003073547 A3. Patrick L Hagans, Shugo Higashi, Akihiro Iiyama, Koudai Yoshizawa. Nissan Motor, Utc Fuel Cells Llc. 24 Jun 2004.
- [43] Rangachary Mukundan, Yu Seung Kim, Fernando Garzon, Bryan Pivovar. Freeze/Thaw Effects in PEM Fuel Cells. 208th ECS Meeting 2005, Abstract #1208, copyright ECS.



Capítulo 4

Modelado electrónico de PEMFC
con amplificadores logarítmicos

CAPÍTULO 4: Modelado electrónico de PEMFC con amplificadores logarítmicos	97
4.1. Introducción	97
4.2. Modelo electroquímico	100
4.3. Modelo de circuito electrónico equivalente	102
4.3.1. Amplificadores logarítmicos comerciales	102
4.3.2. Modelo simplificado del amplificador logarítmico	104
4.3.3. Modelo base del circuito equivalente PEMFC	106
4.4. Circuito electrónico equivalente total.....	107
4.4.1. Subcircuito de amplificación, V_{sample}	109
4.4.2. Subcircuito de pérdidas resistivas	109
4.4.3. Subcircuito para la obtención pérdidas de tensión por activación.....	110
4.4.4. Subcircuito obtención pérdidas de tensión por concentración	110
4.4.5. Subcircuito de suma de pérdidas de tensión en la PEMFC	111
4.4.6. Subcircuito diferencial de tensión de PEMFC y subcircuito de control de la corriente de carga	112
4.5. Ajuste de la respuesta del circuito electrónico equivalente a la curva de polarización de una pila comercial PEMFC	114
4.5.1. Modelos matemáticos de los bloques analógicos	114
4.5.2. Ajuste mediante Mathcad de la respuesta del circuito electrónico equivalente a la curva real de una pila Electrochem.	116
4.6. Conclusiones.....	119
4.7. Referencias	120

CAPÍTULO 4: Modelado electrónico de PEMFC con amplificadores logarítmicos

4.1. Introducción

Las pilas de combustible de membrana de intercambio Protónico (PEMFC) han sido objeto de numerosos trabajos de investigación durante los últimos años debido a las ventajas que presentan: baja temperatura de trabajo, tamaño reducido, y su funcionamiento fácil y seguro. Por otra parte, existe una necesidad cada vez mayor de elaboración de modelos electrónicos de pilas PEMFC, que faciliten el desarrollo de aplicaciones con convertidores de potencia. En la actualidad una gran mayoría de los modelos propuestos para las pilas PEMFC consisten en ecuaciones matemáticas que no resultan demasiado útiles en sistemas de simulación con convertidores de potencia [1], [2] y [3]. La curva de polarización de las pilas de combustible se puede implementar fácilmente en muchos programas de simulación de circuitos, como por ejemplo Matlab-Simulink [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], Mathcad [11], FC power system simulator (FC-SIM) [12] y PSPICE [13]. La falta de simplicidad debida a la aplicación de las ecuaciones de conservación de energía y termodinámicas, hacen necesario el desarrollo de un modelo más simple y versátil que simule fácilmente a las PEMFC trabajando a diferentes potencias.

La curva empírica que permite el estudio del rendimiento de cualquier PEMFC trabajando en estado estacionario se conoce como la curva de polarización [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27]. En este trabajo se muestra un sencillo y novedoso modelo de circuito equivalente para poder simular con precisión los tres tramos de la curva de polarización de una PEMFC.

Desde un punto de vista electroquímico, los diferentes tipos de pila de combustible (DMFC, PEMFC, PAFC, MCFC y SOFC) se pueden representar mediante curvas de polarización V-I, que son características de su funcionamiento. Responden en dos de sus tramos a expresiones logarítmicas, representativas de las pérdidas activación y transporte de masa. Se ha desarrollado un modelo con componentes electrónicos logarítmicos que genera la respuesta V-I de una pila de combustible de tipo PEM, en el que las curvas simuladas se ajustan a las curvas de un ensayo experimental. Por otra parte, mediante el uso de la expresión representativa de los diferentes tipos de pila de combustible y utilizando componentes electrónicos logarítmicos, se podrían implementar modelos de cada tipo de pila de combustible. Si los componentes del modelo de simulación se implementan en el dominio físico de hardware electrónico, se debería obtener la misma respuesta eléctrica V-I dentro del rango de potencia en el que todos los elementos electrónicos del modelo estén establecidos.

Una pila de combustible es un sistema complejo, que implica distintos fenómenos físicos: térmicos, electroquímicos, eléctricos, etc. Además, se requieren varios componentes auxiliares para funcionar correctamente, como los sistemas de alimentación del hidrógeno y el oxígeno, el sistema de refrigeración ó el sistema de humidificación. La falta de garantía en el producto, su precio, el coste del hidrógeno y la vida operativa de una estación de pruebas de pilas de combustible PEM son factores limitantes cuando se utiliza como un elemento de laboratorio. Para superar tales factores limitantes, la estación de pruebas de pilas de combustible PEM podría ser sustituida por un emulador de hardware capaz de reproducir con precisión su comportamiento eléctrico. En este sentido, el modelo de circuito electrónico simple que se propone podría ser útil para el desarrollo de prototipos de pilas de combustible.

La razón de implementar la función de la curva de polarización con componentes electrónicos tales como amplificadores diferenciales, amplificadores logarítmicos, resistencias, fuentes de corriente, etc., es que todos estos elementos electrónicos utilizados en la simulación son transferibles a hardware elemento a elemento. Esto permitiría reproducir la misma respuesta eléctrica que la obtenida en una curva de polarización de la PEMFC. Cada elemento de cada modelo de componente electrónico representa exactamente la función de la polarización curva. La misma función se puede implementar en el entorno de Matlab/Simulink, que luego debe ser convertida y compilada en un programa en C, RTI (Real-Time Interface), que finalmente se programa en dSPACE hardware o en un controlador DSP. Para reproducir eléctricamente la curva de polarización programada en lenguaje C con elementos hardware, el controlador modulará el ciclo de trabajo (Duty cycle) de un transistor IGBT, el control PWM regulará la tensión y la corriente de salida de un convertidor DC / DC de tipo Buck, como se puede ver en algunos de los emuladores PEMFC que se hace referencia en los presentes documentos [28], [29], [30], [31], [32].

Toda esta variedad de emuladores tienen en común que utilizan una gran cantidad de hardware y software complejo cuando simulan el comportamiento de una pila de combustible de tipo PEM, tanto en sus formas de onda como en los parámetros eléctricos: voltaje, corriente y potencia. Por el contrario, el modelo de circuito electrónico simple mostrado en este trabajo utiliza menos componentes hardware para simular el comportamiento de la pila de combustible en sus formas de onda. Se propone una transconductancia con el fin de simular una carga que demanda corriente de la PEMFC. También, para adaptar el rango de potencia de la pila de combustible en el modelo electrónico simulado, se utiliza una fuente de corriente controlada por una fuente de tensión. Para implementar el circuito del modelo electrónico propuesto y emular a los parámetros eléctricos de la PEMFC, serían necesarios los siguientes componentes de hardware:

Fuente de alimentación HM8040-3 HAMEG (356 €), Fuente de alimentación Programable AIM-TTI QPX1200SP (1590 €), Placa Board 3M (150 €) AMP LOG101 (35 €), OP AMP UA741CPE4 (3 €), algunas resistencias y condensadores. Coste total = 2131 €.

Dado que la curva de polarización de una PEMFC desde un punto de vista electroquímico obedece a relaciones logarítmicas, en el modelo electrónico equivalente propuesto tales comportamientos son emulados por los amplificadores logarítmicos LOG 100 [33] y LOG101

[34]. Estos dispositivos permiten el modelado de las regiones de la curva de polarización correspondientes a las pérdidas por activación y transporte de masa de una PEMFC, simulando su comportamiento a partir de un rango de corriente de carga característico de la pila, I_{FC} . Para el modelado de las pérdidas óhmicas se ha utilizado una relación resistiva. Por lo tanto, los procesos electroquímicos que gobiernan el comportamiento de una PEMFC pueden ser relacionados con la ecuación representativa de cada dispositivo electrónico que se utiliza en el modelo de circuito equivalente.

El diseño del circuito electrónico se ha desarrollado utilizando un entorno Multisim Power Pro Edition /Full Edition de National Instruments (versión 10.0.144). Los datos experimentales, fueron obtenidos con una pila PEM comercial de Electrochem de 25 cm² de área activa, (Electrochem, Ref: EFC25-02SP) utilizando la estación de prueba de pilas de combustible 850e Scribner Associates y un potencióstato de pilas de combustible 885, Figura 4.1, que se utilizan para validar el modelo de circuito equivalente electrónico. Las condiciones utilizadas son: flujo de oxígeno y de hidrogeno de 0,5 l / min, ambos a presión atmosférica. Se utilizaron algoritmos de cálculo de Mathcad 14 con el fin de ajustar los parámetros del modelo electrónico desarrollado para los datos empíricos obtenidos.

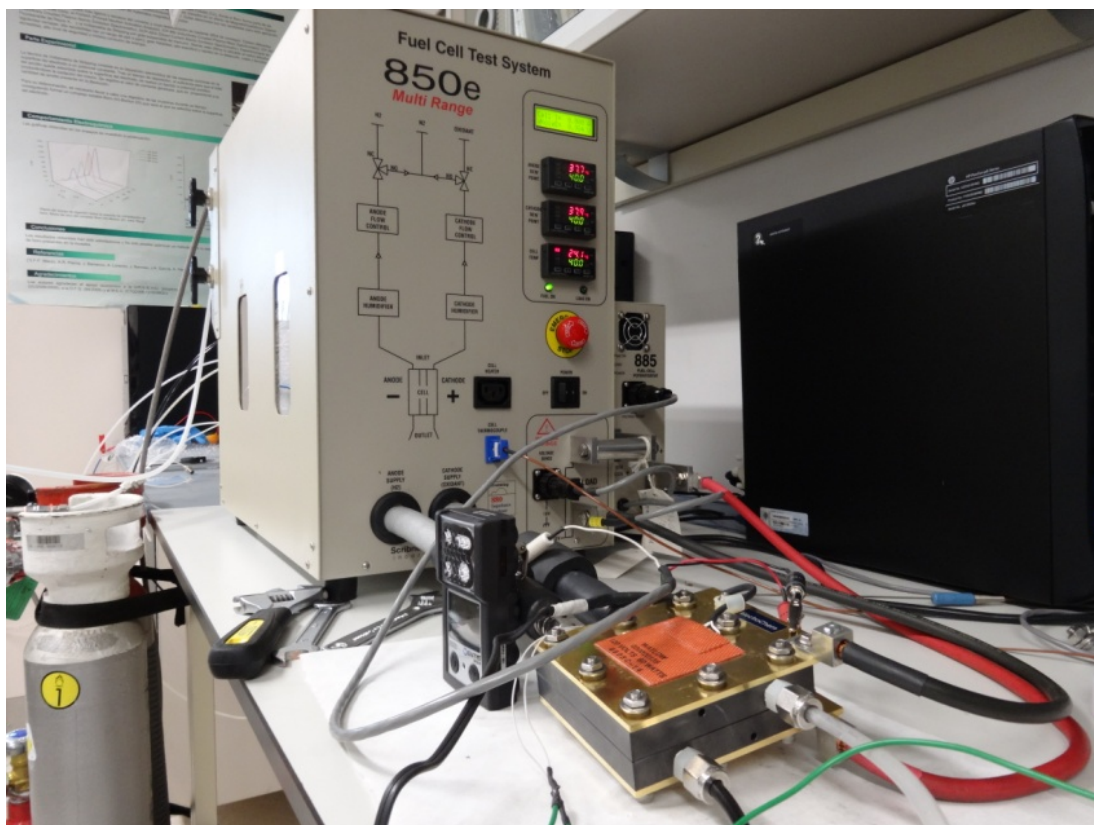


Figura 4.1. Configuración para el ensayo controlado de pilas de combustible PEM.

4.2. Modelo electroquímico

En la literatura se pueden encontrar dos tipos de modelos para representar el funcionamiento de la pila de combustible en estado estacionario: (a) modelos mecanísticos y (b) modelos empíricos. Los modelos mecanísticos, describen casi todos los aspectos electroquímicos y físico-químicos de los procesos que se dan lugar en una PEMFC [14], [15], [20], [21]. Por otra parte, los modelos empíricos predicen los cambios en el voltaje respecto a la densidad de corriente en diferentes condiciones de funcionamiento (curva de polarización). Estos modelos toman en consideración tres tipos de pérdidas o polarizaciones incluidos en la ecuación (4.1), representativa del voltaje de la pila de combustible [14], [21].

$$(4.1) \quad V_{FC} = E_{rev} - \eta_{act} - \eta_{ohmic} - \eta_L$$

donde V_{FC} y E_{rev} representan la tensión de salida y la tensión reversible de la pila de combustible respectivamente. Esta última se calcula utilizando la ecuación (4.2) [22]:

$$(4.2) \quad E_{rev} = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right)$$

donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura de la pila, F es la constante de Faraday y P_i las presiones parciales de los reactivos y de los productos asumiendo comportamiento de gas ideal. Las pérdidas por activación η_{act} son causadas por la lentitud de la reacción en la superficie de los electrodos. La velocidad de estas reacciones electroquímicas se pueden expresar mediante la ecuación de Tafel [35], según la expresión simplificada de la ecuación (4.3):

$$(4.3) \quad \eta_{act} = \frac{2.3 RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{I_{FC}}{I_0} \right)$$

donde la I_{FC} es la corriente de salida de la pila de combustible, α es el coeficiente de transferencia, n es el número de electrones que participan en la reacción e I_0 es la corriente de intercambio. La caída de tensión óhmica se expresa como la ecuación (4.4):

$$(4.4) \quad \eta_{ohmic} = I_{FC} R^{int}$$

donde R^{int} se define como la suma de la resistencia eléctrica y protónica.

Las pérdidas por concentración η_l son un resultado de la disminución de la concentración de los reactivos en la superficie de los electrodos a medida que el combustible se consume. La tensión de salida de la PEMFC se puede modificar cuando se alimenta con un flujo mixto de gases (por ejemplo, O_2 , N_2 , y H_2O en fase vapor en el cátodo o H_2 poco purificado en el ánodo) y tiene lugar el consumo de cualquiera de los reactivos en las superficies de los electrodos, debido a los gradientes de concentración y a la reducción de los procesos de presión parcial.

Si se define la corriente límite I_l , como la corriente alcanzada cuando el reactivo se consume a una tasa igual a la corriente máxima de la fuente, y haciendo la suposición de que la presión parcial cae linealmente por debajo de cero cuando la corriente de la pila de combustible I_{FC} se incrementa desde cero hasta esta corriente límite, entonces la expresión para el sobrepotencial debido a las pérdidas de concentración está dada por la ecuación (4.5) [22]:

$$(4.5) \quad \eta_l = -\frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I_{FC}}{I_l} \right)$$

Existe un fenómeno irreversible más a considerar que provoca una caída de tensión en la región de baja corriente: las denominadas corrientes internas I_n . Tales corrientes están relacionadas con el área activa de la membrana de la pila de combustible y la calidad de las membranas, lo que puede resultar en un cruce de electrones desde el ánodo al cátodo. La mejor manera de modelar estas corrientes internas es añadir su valor estimado a la corriente de la pila de combustible, $(I_{FC} + I_n)$. Una buena aproximación del valor de las densidades de corriente internas es de $\pm 2 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [22].

Por lo tanto, considerando todas las caídas de potencial, la expresión final de la tensión de salida de la PEMFC se puede representar mediante la ecuación (4.6):

$$(4.6) \quad V_{FC} = E_{rev} - A \ln \left(\frac{I_{FC}}{I_0} \right) - R^{int} I_{FC} + B \ln \left(1 - \frac{I_{FC}}{I_l} \right)$$

donde A y B son las constantes de polarización por activación y concentración respectivamente. Los valores de estas constantes se obtienen habitualmente de forma experimental.

4.3. Modelo de circuito electrónico equivalente

El modelo empírico de la PEMFC, ecuación (4.6), se puede asimilar a un circuito electrónico y emular el comportamiento electroquímico interno de la PEMFC mediante señales analógicas, pudiendo obtener sus señales de salida representativas en tensión y corriente. Para implementar electrónicamente dicho circuito se han utilizado amplificadores logarítmicos como componentes activos, así como amplificadores operacionales en configuraciones diferenciales, sumadoras inversoras, sumadoras no-inversoras y seguidores de tensión.

4.3.1. Amplificadores logarítmicos comerciales

Para obtener electrónicamente los dos tramos de funcionamiento logarítmicos de la curva de polarización de la PEMFC (polarización de activación y másica), se han utilizado amplificadores logarítmicos en su versión de circuito integrado comercial de Texas Instrument Figura 4.2, LOG 100 [33], o LOG101 [34].

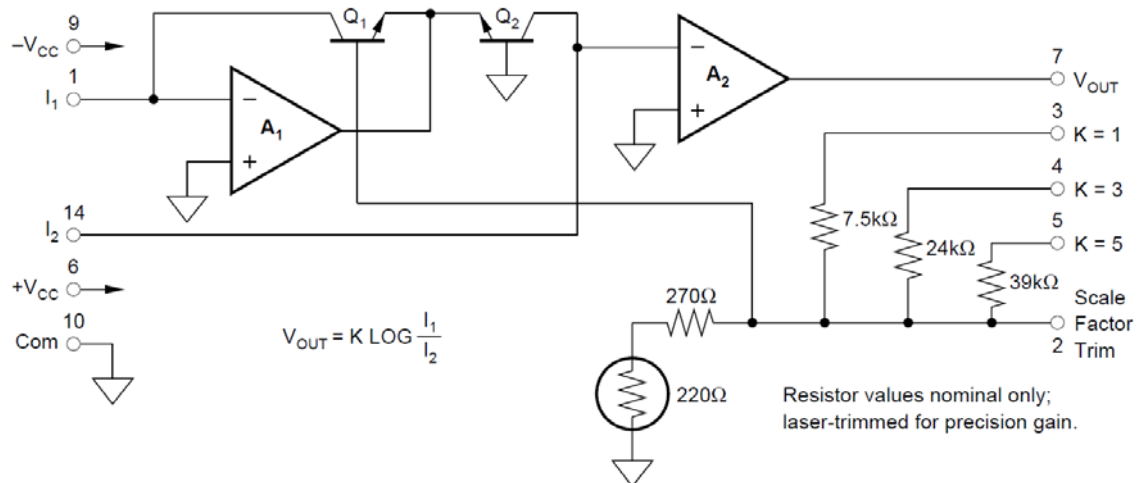


Figura 4.2. Circuito integrado LOG100 (cortesía de Texas Instrument) [33].

La función de transferencia ideal del circuito integrado logarítmico se representa mediante la ecuación (4.7):

$$(4.7) \quad V_{OUT} = K \log \frac{I_1}{I_2}$$

donde K es un factor de escala con unidades de voltios/década, I_1 es la corriente de entrada del numerador e I_2 es la corriente de entrada del denominador. La Figura 4.3 muestra los rangos de corriente de funcionamiento del integrado LOG100, así como la función de transferencia para diferentes valores del factor de escala K en voltios/década.

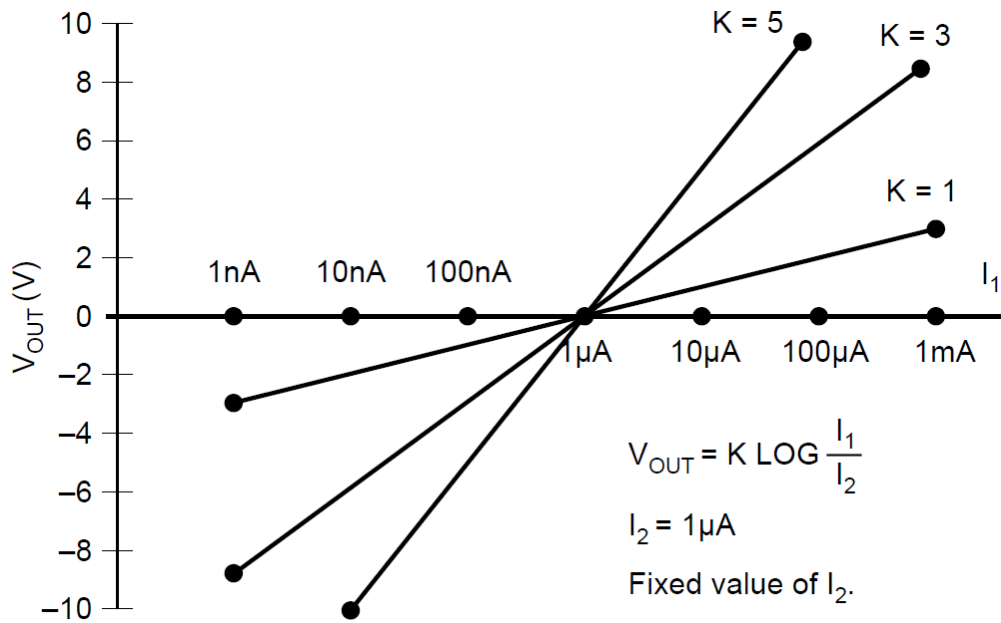


Figura 4.3. Función de transferencia del LOG100 para diferentes valores de K y I_1 (cortesía de Texas Instrument) [33]

La relación logarítmica de la función de transferencia ideal del circuito integrado logarítmico LOG100 tiene que ajustarse en el valor de su constante K a un valor de 2.3, para convertir dicha función de transferencia en una relación neperiana ($\ln X = 2.3 \log_{10} X$). De este modo el circuito integrado logarítmico LOG100, se puede utilizar para implementar cualquiera de los dos bloques neperianos de la ecuación (4.7).

Dado que el circuito integrado viene únicamente preparado para un ajuste de factor de escala K de valores 1, 3 o 5, se ha intercalado externamente entre los pines 3 y 7 del circuito integrado LOG100, Figura 4.2, una nueva resistencia de 10.3 k Ω , con el fin de obtener una constante K de valor 2.3 y la relación neperiana.

Por otra parte, ha sido necesaria la colocación de un condensador de compensación de frecuencia, C_c , entre los pines 7 y 14 del circuito integrado LOG100. El valor de este condensador es dependiente de las corrientes de entrada, siendo el mínimo posible el determinado por el valor máximo en I_2 y el mínimo valor de I_1 . Los valores más altos de C_c permiten que la respuesta del circuito integrado LOG100 sea más estable, pero también reducen la respuesta en frecuencia. En esta ocasión se ha utilizado un valor típico de 150 pF. La Figura 4.4 muestra la relación de las corrientes I_1 e I_2 , así como su respuesta en frecuencia en función del condensador C_c utilizado para la compensación.

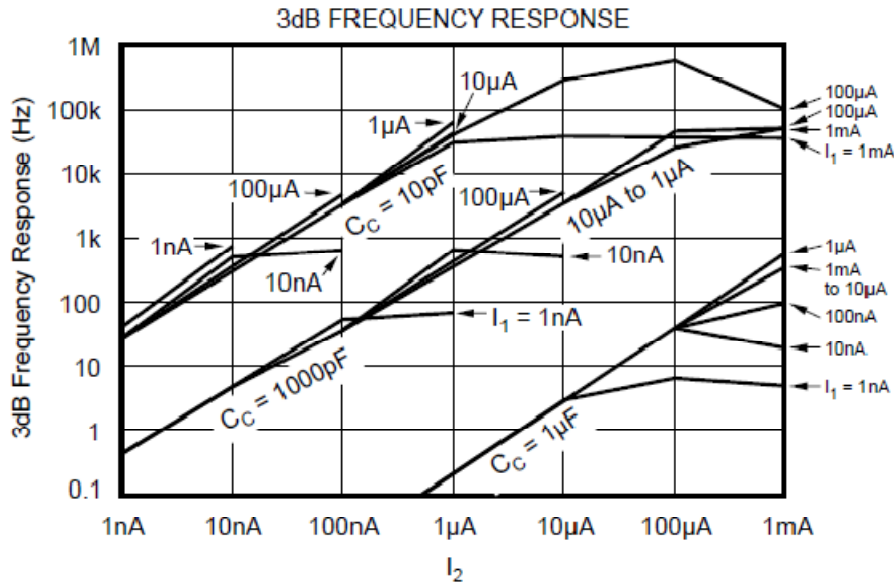


Figura 4.4. Compensación en frecuencia y relación de corrientes I_1 e I_2 en función del condensador C_c utilizado (cortesía de Texas Instrument) [33]

4.3.2. Modelo simplificado del amplificador logarítmico

De todas las posibilidades de configuración del circuito de la Figura 4.2, al conectar el pin 7 de V_{OUT} y cualquiera de los pines 3, 4 o 5, se obtiene el factor de escala K , que será respectivamente, $K=1$, $K=3$ o $K=5$. Este factor determina los voltios por década que variará a su salida la tensión V_{OUT} . La configuración de la Figura 4.5, es el modelo simplificado, representativo de cualquiera de estas tres posibilidades de factor de escala.

A través de las relaciones de tensiones entre los componentes del modelo simplificado, se obtiene la función de transferencia ideal del circuito integrado logarítmico.

Se parte de la relación existente entre las tensiones de base emisor de los transistores Q_1 y Q_2 , Figura 4.5. En la base del transistor Q_1 tendremos una tensión $V_{OUT'}$, que será el sumatorio de tensiones base emisor de los transistores Q_1 y Q_2 , resultando dicha suma la expresión.

$$(4.8) \quad V_{OUT'} = V_{BE_1} - V_{BE_2}$$

La tensión base emisor de un transistor bipolar, V_{BE} , es:

$$(4.9) \quad V_{BE} = V_T \ln \frac{I_C}{I_S}$$

$$(4.10) \quad V_T = \frac{KT}{q}$$

donde:

K = Constante de Boltzman = $1,381 \times 10^{-23}$ J/K

T = Temperatura absoluta, K

q = Carga de un electrón = $1,602 \times 10^{-19}$ Coulombios

I_C = Corriente de colector en amperios

I_S = Corriente de saturación inversa en amperios

Sustituyendo la ecuación (4.9) en la ecuación (4.8) se obtiene la ecuación (4.11):

$$(4.11) \quad V_{OUT'} = V_{T_1} \ln \frac{I_1}{I_{S_1}} - V_{T_2} \ln \frac{I_2}{I_{S_2}}$$

Para el caso en que los transistores estén emparejados, es decir que los dos tengan la misma corriente inversa de saturación I_S (lo que ocurre cuando están integrados en la misma pastilla), se puede simplificar la ecuación (4.12) para obtener la ecuación (4.13).

$$(4.12) \quad V_{OUT'} = V_T \left[\ln \frac{I_1}{I_S} - \ln \frac{I_2}{I_S} \right]$$

$$(4.13) \quad V_{OUT'} = V_T \ln \frac{I_1}{I_2}$$

Para llegar a obtener la función de transferencia ideal V_{OUT} es necesario la transformación de relación neperiana a logarítmica, ecuaciones (4.14) y (4.15):

$$(4.14) \quad \ln X = 2.3 \log_{10} X$$

$$(4.15) \quad V_{OUT'} = n V_T \log \frac{I_1}{I_2}$$

donde $n=2.3$

Por otro lado, mediante el divisor resistivo entre V_{OUT} y $V_{OUT'}$, en el que toman parte R_1 y R_2 , se logra ajustar el factor de escala K, ecuaciones (4.16) y (4.17):

$$(4.16) \quad V_{OUT} = V_{OUT} \frac{(R_1 + R_2)}{R_1} = \frac{(R_1 + R_2)}{R_1} nV_T \log \frac{I_1}{I_2}$$

$$(4.17) \quad V_{OUT} = K \log \frac{I_1}{I_2}$$

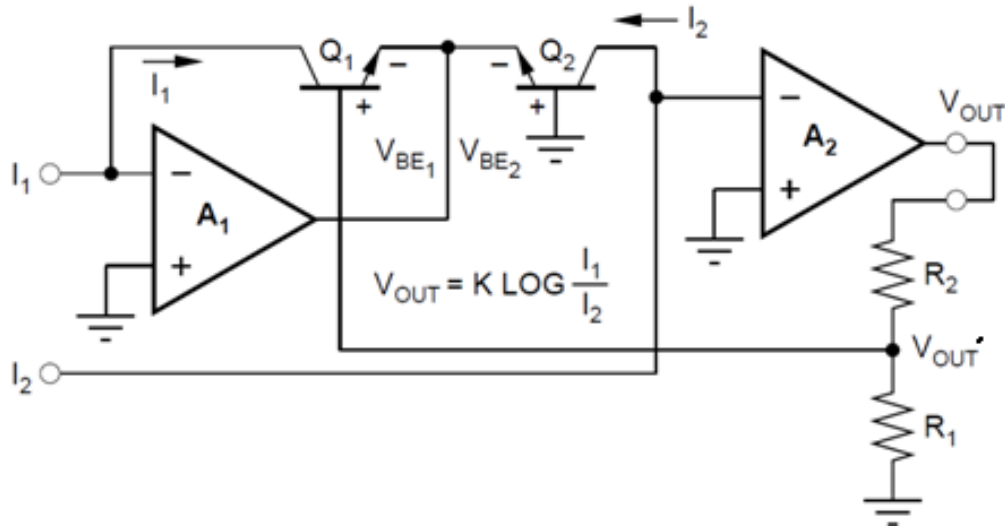


Figura 4.5. Modelo simplificado del integrado LOG100 (cortesía de Texas Instrument) [33].

4.3.3. Modelo base del circuito equivalente PEMFC

Para obtener los diferentes valores de las pérdidas de tensión que aparecen trazados en la curva de polarización de una PEMFC convencional, es necesaria una carga que vaya incrementando la demanda de corriente de la PEMFC a través del rango de corriente de trabajo. Para simular esa carga, se propone una fuente de impulsos que funciona produciendo una rampa creciente de tensión periódica, y cuyo tiempo de subida es igual al periodo de la señal. Además, el valor de impulsos es igual al rango de corriente de trabajo I_{FC} . La fuente de impulsos ataca a una fuente de corriente controlada por tensión, cuya corriente de salida depende de la tensión aplicada entre los terminales de entrada. Ambas, la tensión de entrada (ΔV_{in}) y la corriente de salida (ΔI_{out}) están relacionadas por un parámetro llamado transconductancia (G), que es la relación de la corriente de salida respecto a la tensión de entrada (en circuitos de corriente continua), ecuación (4.18). Se mide en mhos (también conocidos como Siemens) S (1 SIEMENS = 1 A por voltio), y puede tener cualquier valor desde mmhos hasta kmhos.

$$(4.18) \quad g_m = \frac{\Delta I_{out}}{\Delta V_{in}}$$

Es posible trabajar a diferentes valores de potencia cambiando tanto, el valor de impulsos en la fuente de impulsos (rango de corriente de trabajo I_{FC}) y como el valor E_{rev} de la PEMFC.

La corriente I_{FC} se muestrea en su rango de funcionamiento utilizando una resistencia de muestreo R_{sample} , la tensión obtenida es V_{sample} . Amplificando esta tensión V_{sample} logramos la tensión V_{in} .

Las pérdidas de tensión correspondientes a cada punto de la curva de polarización se obtienen mediante la aplicación de voltaje V_{in} a los diferentes bloques de pérdidas de tensión resistivos, de activación y de concentración. Después de sumar todas estas pérdidas de tensión obtenidas de acuerdo a los valores de la I_{FC} , se realizará una resta entre el tensión reversible de la PEMFC, E_{rev} , y la suma de todas las pérdidas de tensión. De este modo, este método permite obtener la tensión real de la PEMFC, V_{FC} , en cada tramo de funcionamiento de la curva de polarización en función de la corriente de carga I_{FC} . La Figura 4.6 muestra la estructura del modelo base del circuito electrónico equivalente.

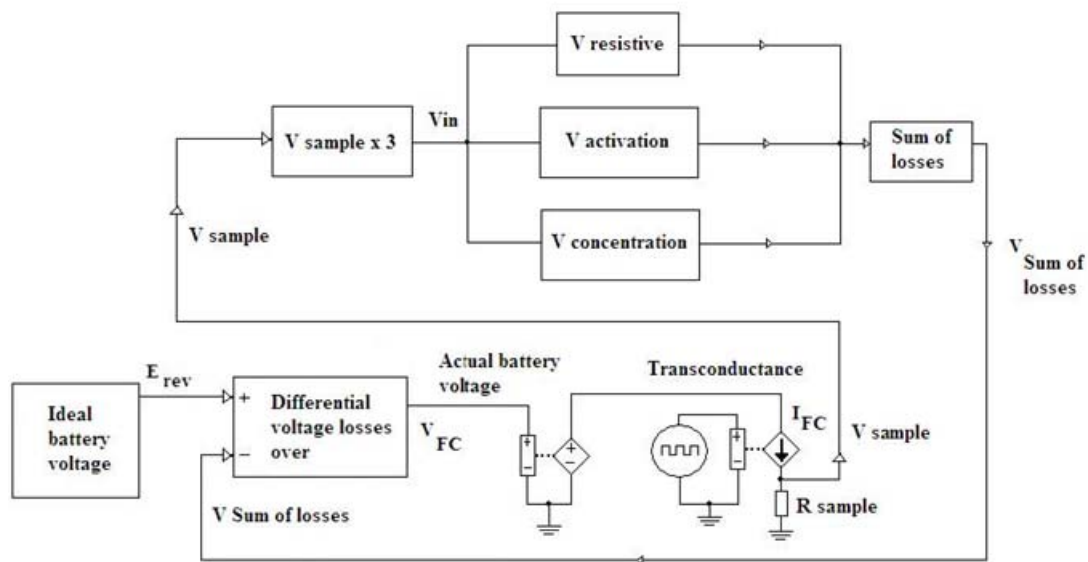


Figura 4.6. Modelo base del circuito equivalente PEMFC.

4.4. Circuito electrónico equivalente total

En esta sección, se describen los diferentes subcircuitos que componen el circuito equivalente total. Estos elementos o subcircuitos se muestran en la Figura 4.7, y se refieren a: el elemento de suma de pérdidas de tensión, el amplificador de la tensión V_{sample} , las pérdidas resistivas, las pérdidas de tensión por activación, las pérdidas de tensión por concentración y los subcircuitos diferenciales

4.4.1. Subcircuito de amplificación, V_{sample}

Amplificando la tensión V_{sample} , mediante un amplificador no-inversor con un factor de ganancia igual a 3, ver Figura 4.8.a, se obtiene la tensión V_{in} que será utilizada en los diferentes bloques analógicos para el cálculo de las diferentes pérdidas de tensión en la PEMFC. Pérdidas resistivas, pérdidas por activación y pérdidas por concentración. Se coloca un amplificador seguidor de tensión para adaptar impedancias y no tener pérdidas de tensión de V_{in} .

4.4.2. Subcircuito de pérdidas resistivas

El primer bloque analógico de pérdidas es el de pérdidas resistivas, ver Figura 4.8.b, con el divisor de tensión formado por R_{15} y R_9 se obtiene la tensión correspondiente a las pérdidas resistivas del circuito electrónico equivalente. Se coloca un amplificador seguidor de tensión para adaptar impedancias y no tener pérdidas de tensión respecto de la resultante del divisor entre R_{15} y R_9 antes de llegar al circuito sumatorio de pérdidas, Figura 4.11.

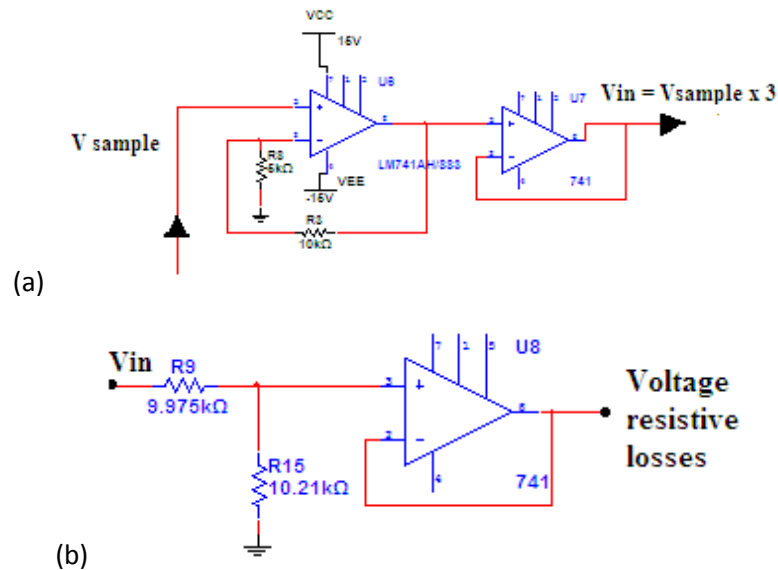


Figura 4.8. (a) Subcircuito amplificación V_{sample} . (b) Subcircuito pérdidas resistivas.

4.4.3. Subcircuito para la obtención pérdidas de tensión por activación

El segundo bloque analógico de pérdidas es el de pérdidas por activación (Figura 4.9). Partiendo de V_{in} y una tensión de referencia de 1.2V, dividiendo ambas tensiones por las resistencias R_5 y R_{23} respectivamente, se obtienen las corrientes de entrada I_1 e I_2 que son las corrientes de entrada al primer bloque de pérdidas logarítmico.

En el modelo de circuito electrónico equivalente, dentro de este primer bloque logarítmico I_1 representará a I_{FC} e I_2 representará I_o (corriente de intercambio.). De este modo se logrará emular las pérdidas por activación, ecuación (4.19).

$$(4.19) \quad \eta_a = A \ln \left(\frac{I_{FC}}{I_o} \right)$$

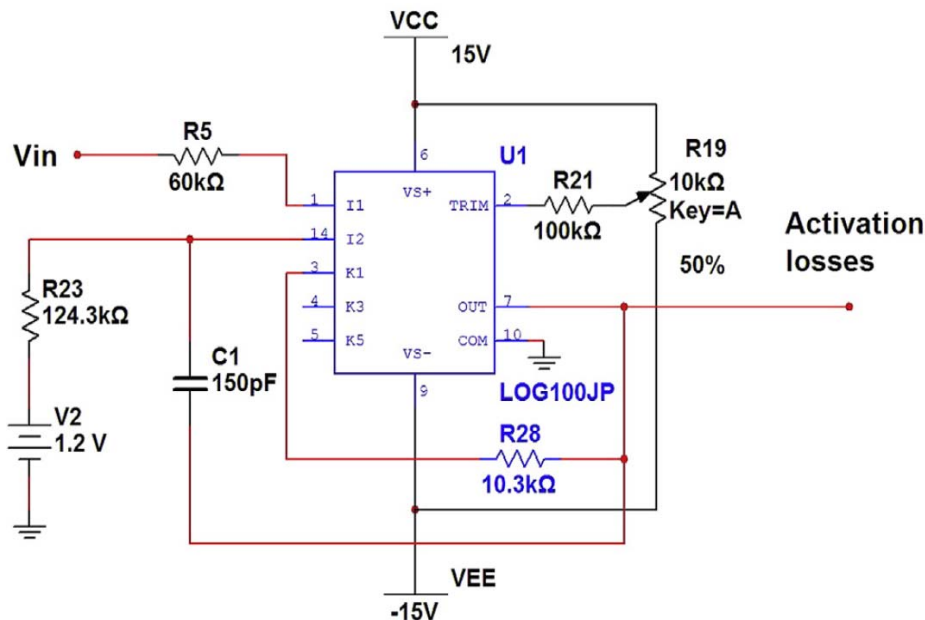


Figura 4.9. Subcircuito pérdidas activación.

4.4.4. Subcircuito obtención pérdidas de tensión por concentración

El tercer bloque analógico de pérdidas es el de pérdidas por concentración de masa (Figura 4.10). Partiendo de V_{in} y de unas tensiones de referencia de 1.2V y 720 mV, en un primer paso se obtiene la diferencia de tensión ($720\text{mV}-V_{in}$). Dividiendo este diferencial por la resistencia

R_{10} se obtiene la corriente de entrada I_1 . Dividiendo la tensión de referencia de 1.2V por la resistencia R_4 se obtiene la corriente de entrada I_2 . Ambas son las corrientes de entrada al segundo bloque de pérdidas logarítmico.

En el modelo de circuito electrónico de este segundo bloque logarítmico, I_1 representará a $(I_l - I_{FC})$ en el numerador e I_2 representará I_l en el denominador. De este modo se logrará emular las pérdidas por disminución de la concentración de reactivos en la superficie de los electrodos, ecuación (4.20).

$$(4.20) \quad \eta_l = -B \ln \left(1 - \frac{I_{FC}}{I_l} \right)$$

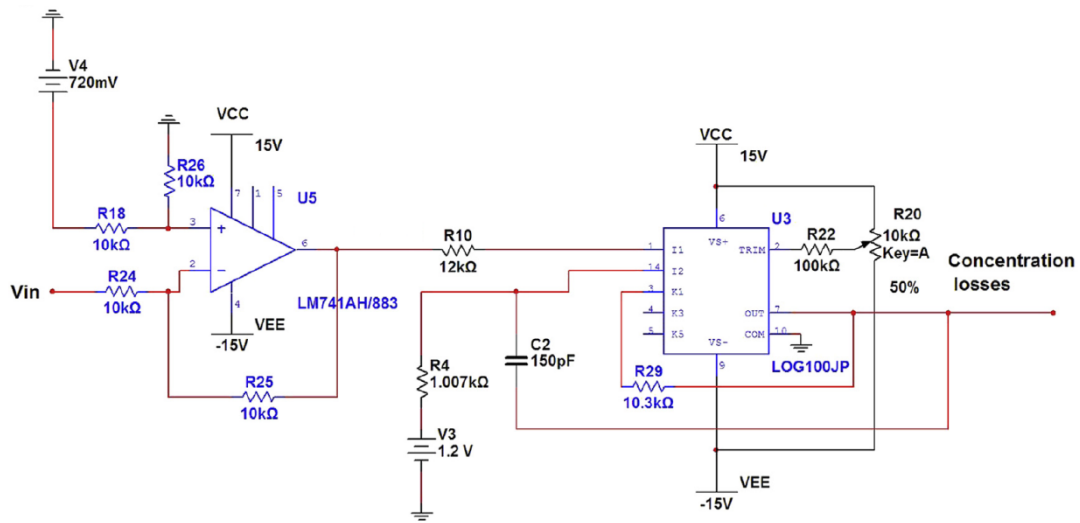


Figura 4.10. Subcircuito pérdidas por concentración.

4.4.5. Subcircuito de suma de pérdidas de tensión en la PEMFC

Una vez obtenidas las tres pérdidas de tensión correspondientes al funcionamiento interno de una PEMFC, dichas pérdidas se sumarán, pero adaptando la aportación de cada una de ellas en la suma total de pérdidas mediante factores de amplificación totalmente ajustables mediante relaciones resistivas, ver la Figura 4.11 y las ecuaciones (4.21) y (4.22).

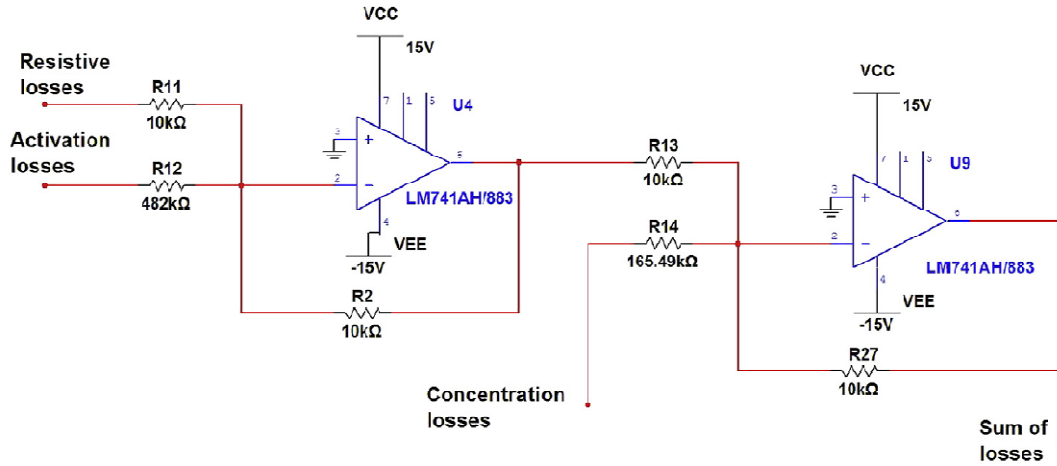


Figura 4.11. Subcircuito sumador de pérdidas.

$$(4.21) \quad V_{losses} = V_{resistive} \cdot \frac{R_2}{R_{11}} + V_{activation} \cdot \frac{R_2}{R_{12}} - V_{concentration} \cdot \frac{R_{27}}{R_{14}}$$

$$(4.22) \quad V_{losses} = V_{resistive} \cdot \frac{10k\Omega}{10k\Omega} + V_{activation} \cdot \frac{10k\Omega}{482k\Omega} - V_{concentration} \cdot \frac{10k\Omega}{165k\Omega}$$

4.4.6. Subcircuito diferencial de tensión de PEMFC y subcircuito de control de la corriente de carga

La Figura 4.12 muestra un bloque compuesto por dos subcircuitos analógicos. El primer subcircuito incluye un amplificador diferencial que se utiliza para medir la diferencia de tensión entre el valor de tensión de la batería ideal, E_{rev} , y la suma de todas las pérdidas de tensión de la PEMFC. Este primer subcircuito controla una fuente controlada por tensión ecuación (4.23), cuyo valor de ganancia E es igual a 1, que proporciona los valores de tensión V_{FC} [36], [37].

$$(4.23) \quad E = \frac{10k\Omega}{10k\Omega}; 1 = \frac{V_{FC}}{(E_{rev} - \sum V_{losses})}$$

La función del segundo subcircuito es el ajuste de la corriente de trabajo de la PEMFC. Para adaptar el rango de potencia de la pila de combustible en el modelo electrónico simulado se propone utilizar una transconductancia. La transconductancia simulará una demanda de corriente desde la PEMFC, y adaptará el rango de potencia de la PEMFC en el modelo electrónico simulado. Por lo tanto es una fuente de corriente controlada por una fuente de tensión.

Aplicando una rampa creciente desde la fuente de tensión, la fuente de corriente controlada genera una rampa de corriente permitiendo el ajuste de la corriente de carga (rango de potencia). Para implementar esta transconductancia en el dominio físico y para obtener un rango de corriente ajustable, se puede utilizar una fuente de corriente programable. Como se mencionó anteriormente en la Sección 4.3.3, se propone una fuente de tensión de impulsos que funciona produciendo una rampa creciente de tensión periódica, cuyo tiempo de subida es igual al periodo de la señal, con el fin de simular una carga demandando corriente desde la PEMFC. Modificando los valores de la fuente de impulsos de tensión se modifica el rango de trabajo I_{FC} , y al cambiar asimismo el valor E_{rev} , permite trabajar al modelo electrónico equivalente a diferentes potencias

Tomando una muestra de la corriente de carga en forma de tensión a través de R_{sample} , se obtiene V_{sample} , que tras ser amplificada se convertirá posteriormente en V_{in} , tensión con la cual se han realizado posteriormente los cálculos analógicos de las diferentes pérdidas de la curva de polarización.

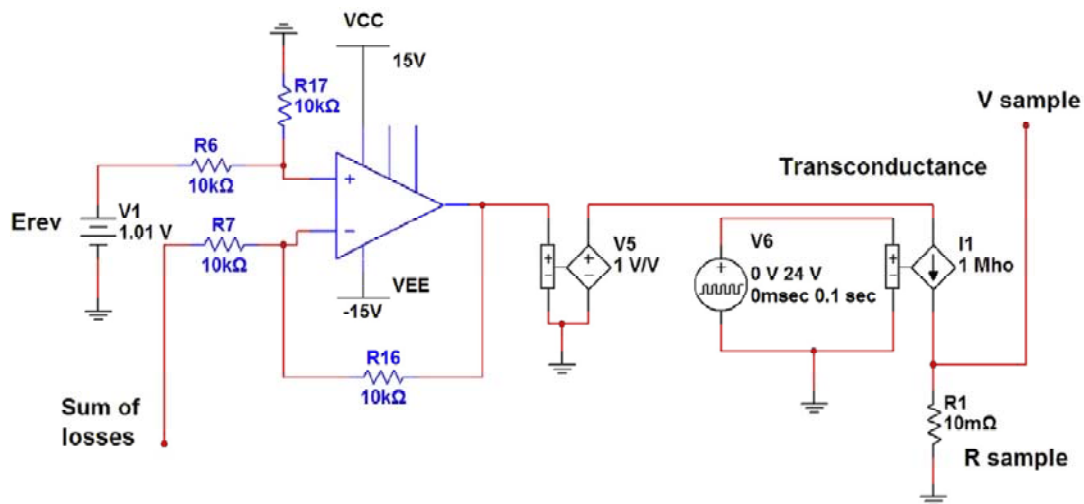


Figura 4.12. Subcircuito diferencial de tensión y de control de corriente de carga.

4.5. Ajuste de la respuesta del circuito electrónico equivalente a la curva de polarización de una pila comercial PEMFC

4.5.1. Modelos matemáticos de los bloques analógicos

En esta sección se muestran los modelos matemáticos de los diferentes bloques analógicos que componen el circuito equivalente electrónico, así como los pasos seguidos para obtener los valores de todos los parámetros de los elementos que los componen.

Partiendo del rango de la corriente de carga I_{FC} , que en este caso se ha acotado a un rango de 0 A a 49 A, y multiplicándola con una pequeña resistencia de muestra, R_{sample} de 10 mΩ se obtiene la tensión de muestra V_{sample} ecuación (4.24).

$$(4.24) \quad V_{sample} = R_{sample} \cdot I_{FC} = 0.01 \cdot I_{FC}$$

Para el rango de valores de I_{FC} , la tensión de muestra varía entre los valores 0 V y 490 mV. Por lo que, para poder trabajar en un rango de tensión mayor se ha amplificado la tensión V_{sample} multiplicándola por un factor de amplificación igual a 3 mediante una configuración de amplificador no-inversor (Figura 4.8.a), siendo el rango de valores de tensión de salida V_{in} entre 0 V a 1.47 V.

$$(4.25) \quad V_{in} = V_{sample} \cdot 3 = 0.01 \cdot I_{FC} \cdot 3 = 0.03 \cdot I_{FC}$$

Este rango de tensión más amplio de V_{in} ha permitido la obtención de las pérdidas de tensión en cada tramo de la curva de polarización en función de la corriente de carga I_{FC} .

Utilizando un divisor resistivo formado por R_{15} y R_9 se han obtenido las pérdidas de tensión correspondientes a la resistencia óhmica de la pila, $V_{resistive}$, tal y como se puede observar en la Figura 4.8.b.

$$(4.26) \quad V_{resistive} = V_{in} \frac{R_{15}}{(R_{15} + R_9)}$$

Para la obtención de las pérdidas de tensión por activación de la pila PEMFC en función de la corriente de carga I_{FC} se ha aplicado la tensión V_{in} al numerador del circuito integrado LOG100JP, Figura 4.9.

Así, la corriente de entrada que se introduce al numerador I_1 es función de la resistencia R_5 y del rango de V_{in} , y la corriente del denominador I_2 es función de la resistencia R_{23} y de la tensión de referencia de 1.2V.

Por lo tanto, las pérdidas de tensión logarítmicas por activación del primer tramo del funcionamiento de la pila PEMFC en función de la corriente de carga I_{FC} quedan definidas por la ecuación (4.27).

$$(4.27) \quad V_{activation} = 2.3 \cdot \log \left(\frac{V_{in}}{\frac{R5}{1.2} \cdot \frac{R23}{R23}} \right)$$

Para la obtención de las pérdidas de tensión por concentración de la pila PEMFC en función de la corriente de carga I_{FC} se aplica al numerador del segundo circuito integrado LOG100JP una tensión diferencial. El valor de ésta se corresponde con la diferencia entre la tensión de referencia de 720·mV y V_{in} , (Figura 4.10).

La corriente de entrada al numerador I_1 del segundo circuito integrado LOG100JP, es función de la resistencia R_{10} y del diferencial de tensión (720 mV - V_{in}). La corriente del denominador I_2 es función de la resistencia R_4 y de la tensión de referencia de 1.2 V.

Así, las pérdidas de tensión logarítmicas por concentración del tercer tramo del funcionamiento de la pila PEMFC en función de la corriente de carga, I_{FC} , vienen dadas por la ecuación (4.28).

$$(4.28) \quad V_{concentration} = 2.3 \cdot \log \left[\frac{(720 \cdot 10^{-3} - V_{in})}{\frac{R10}{1.2} \cdot \frac{R4}{R4}} \right]$$

La Figura 4.11 representa la suma de todas las pérdidas de tensión mediante el uso de amplificadores sumadores inversores.

En dicha suma de pérdidas de tensión de la PEMFC, a las pérdidas resistivas se les ha aplicado una ganancia de valor igual a 1, idéntico valor que el obtenido en las relaciones de resistencias que ha de atravesar la tensión de pérdidas resistivas en la suma de pérdidas totales. Al realizar el ajuste mediante Mathcad de la función de transferencia del circuito electrónico equivalente propuesto a la curva experimental obtenida de la PEMFC de Electrochem, se obtienen los valores resistivos de R_{11} y R_{13} , ecuación (4.29).

$$(4.29) \quad \frac{R_2}{R_{11}} \cdot \frac{R_{27}}{R_{13}} = \frac{10k\Omega}{10k\Omega} \cdot \frac{10k\Omega}{10k\Omega} = 1$$

A las pérdidas por activación se les aplica una ganancia de valor 0.0207, idéntico valor que el obtenido en las relaciones de resistencias que ha de atravesar la tensión de pérdidas por activación en la suma de pérdidas totales. Al realizar el ajuste mediante Mathcad de la función de transferencia del circuito electrónico equivalente propuesto a la curva experimental obtenida de la PEMFC de Electrochem, se obtienen los valores resistivos de R_{12} Y R_{13} , ver ecuación (4.30).

$$(4.30) \quad \frac{R_2}{R_{12}} \cdot \frac{R_{27}}{R_{13}} = \frac{10k\Omega}{482k\Omega} \cdot \frac{10k\Omega}{10k\Omega} = 0.0207$$

A las pérdidas por concentración se les aplica una ganancia de valor 0.0606, idéntico valor que el obtenido en las relaciones de resistencias que ha de atravesar la tensión de pérdidas por concentración en la suma de pérdidas totales. Al realizar el ajuste mediante Mathcad de la función de transferencia de nuestro circuito electrónico equivalente a la curva experimental obtenida de la PEMFC de Electrochem, se obtienen los valores resistivos de R_{27} Y R_{14} , ver ecuación (4.31).

$$(4.31) \quad \frac{R_{27}}{R_{14}} = \frac{10k\Omega}{165k\Omega} = 0.0606$$

Por tanto, la suma de pérdidas totales de tensión que tiene el circuito electrónico equivalente es la reflejada en la ecuación (4.32).

$$(4.32) \quad V_{losses} = V_{resistive} + V_{activation} \cdot \frac{R_2}{R_{12}} - V_{concentration} \cdot \frac{R_{27}}{R_{14}}$$

Y la tensión real del circuito electrónico equivalente teniendo en cuenta dichas pérdidas es la expresada por la ecuación (4.33).

$$(4.33) \quad V_{PEMFC} = E_{rev} - V_{losses}$$

4.5.2. Ajuste mediante Mathcad de la respuesta del circuito electrónico equivalente a la curva real de una pila Electrochem.

La función matemática representativa del funcionamiento del circuito electrónico equivalente que se ha diseñado para simular el comportamiento de una PEMFC es la representada por la ecuación (4.34).

$$(4.34) \quad f(I_{FC}, R_i) = E_{rev} - \frac{(3 \cdot 0.01 \cdot R_{15})}{(R_{15} + R_9)} - \frac{10}{R_{12}} \cdot 2.3 \cdot \log \left(\frac{3 \cdot 0.01 \cdot I_{FC}}{\frac{60}{\frac{1.2}{R_{23}}}} \right) + \frac{10}{R_{14}} \cdot 2.3 \cdot \log \left[\frac{(720 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 0.01 \cdot I_{FC})}{\frac{12}{\frac{1.2}{R_4}}} \right]$$

Como se puede apreciar, el valor de la función es dependiente de la corriente I_{FC} y de los valores de R_i , resistencias del circuito. Mediante estas últimas se posibilita el ajuste tanto de los valores de las diferentes pérdidas de tensión, como de los valores de las ganancias a aplicar en cada bloque de pérdidas dentro de la suma total de pérdidas del circuito.

La validación de esta función matemática, $f(I_{FC}, R_i)$, se realiza utilizando los valores experimentales obtenidos de una pila de combustible comercial de Electrochem (Ref EFC25-02SP) de 25 cm² de área activa, a una temperatura de 40°C y 70°C con un flujo de oxígeno y de hidrogeno de 0,5 l / min, ambos a presión atmosférica. El ajuste de los datos se realiza mediante Mathcad 14.

Tabla 4.1. Valores de ajuste obtenidos para los componentes resistivos del circuito electrónico equivalente para diferentes temperaturas de funcionamiento.

Resistances to adjust in the EC	Setting values obtained at 40 °C (kΩ)	Setting values obtained at 70 °C (kΩ)
R15	109	237
R9	96.33	162.9
R12	307.2	320.9
R14	93.9	99
R23	100	138.9
R4	1.366	1.007

La Figura 4.13.a muestra los valores experimentales y de simulación para las curvas de polarización y de potencia a 40°C. La Figura 4.13.b representa los valores experimentales y de simulación para las curvas de polarización y de potencia a 70°C.

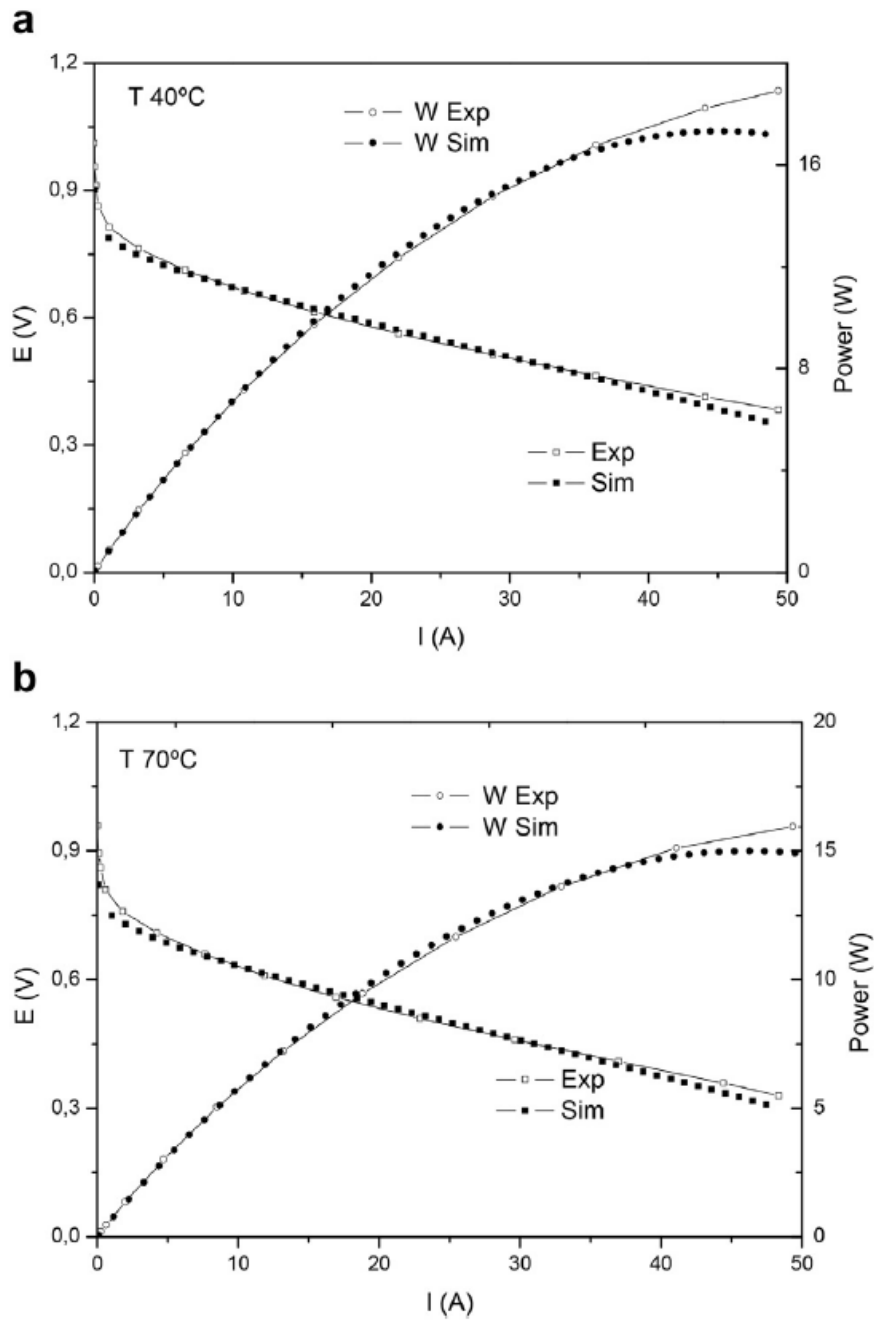


Figura 4.13. (a) Curvas de polarización y de potencia experimentales y simuladas a 40°C Para una PEMFC de 25 cm^2 de área activa y un flujo de oxígeno de 0.5 l/min con reactivos a presión atmosférica. (b) Curvas de polarización y de potencia experimentales y simuladas a 70°C . Para una PEMFC de 25 cm^2 de área activa y un flujo de oxígeno de 0.5 l/min con reactivos a presión atmosférica.

4.6. Conclusiones

Se presenta un modelo con componentes electrónicos logarítmicos que simulan la respuesta V-I de una pila de combustible de tipo PEM. La versatilidad de este modelo electrónico equivalente permite, mediante el uso de los parámetros representativos de cada tipo de pila de combustible, simular la característica de cualquier otra pila de combustible de tipo PEM, utilizando componentes electrónicos logarítmicos.

Para adaptar el rango de potencia de la pila de combustible en el modelo electrónico simulado, se propone utilizar una transconductancia. La transconductancia simulará una demanda de corriente desde la PEMFC y adaptará el rango de potencia de la PEMFC en el modelo electrónico simulado, implementándose mediante una fuente de corriente controlada por una fuente de tensión.

De toda la variedad de emuladores existentes de pilas de combustible tipo PEM, la mayoría de ellos utilizan gran cantidad de hardware y software complejo para poder simular el comportamiento de las mismas, tanto en sus formas de onda como en sus parámetros eléctricos, voltaje, corriente y potencia. Por el contrario, el modelo de circuito electrónico equivalente simple propuesto utiliza menos componentes para simular este tipo de comportamiento, por lo tanto, reduce los costes de fabricación así como el tiempo de procesamiento. El modelo electrónico equivalente se ha validado por ajuste de la curva de polarización simulada a la curva de los datos experimentales obtenidos de una pila de combustible PEMFC comercial Electrochem de 25 cm² área activa, optimizando seis parámetros resistivos en el modelo electrónico.

4.7. Referencias

- [1] S.Yerramalla, A. Davari, A. Feliachi. Dynamic modeling and analysis of polymer electrolyte fuel cell. Proceedings of the IEEE Power Engineering Society Summer Meeting 2002; 1: 82-86.
- [2] J.B. van der Merwe, C. Turpin, T. Meynard, B. Lafage. The installation, modelling and utilisation of a 200 W PEM fuel cell source for converter based applications. Proceedings of the IEEE Power Engineering Society Summer Meeting 2002; 1: 333-338.
- [3] K. Dannenberg, P. Ekdunge, G. Lindbergh. Mathematical model of the PEMFC. Journal of Applied Electrochemistry 2000; 30: 1377-1387.
- [4] Wallace Turner, Micheal Parten, Darrel Vines, Jesse Jones, Tim Maxwell. Modeling a pem fuel cell for use in a hybrid electric vehicle. Proceeding of the IEEE vehicular Technology Conference 1999: 16-20.
- [5] Boscaino Valeria, Miceli Rosario, Capponi Giuseppe. MATLAB-based simulator of a 5 kW fuel cell for power electronics design. Int J Hydrogen energy 2013; 38: 7924-7934.
- [6] Latha K, Vidhya S, Umamaheswari B, Rajalakshmi N, Dhathathreyan KS. Tuning of PEM fuel cell model parameters for prediction of steady state and dynamic performance under various operating conditions. Int J Hydrogen energy 2013;38:2370-86.
- [7] Khan MJ, Iqbal MT. Modelling and analysis of electrochemical, thermal, and reactant flow dynamics for a PEM fuel cell system. Fuel Cells 2005;4: 463-75.
- [8] Souleman Njoya M, Tremblay Olivier, Dessaint Louis-A. A generic fuel cell model for the simulation of fuel cell vehicles. IEEE; 2009.
- [9] Papadopoulos Panagiotis N, Kandyla Maria, Kourtza Paraskevi, Papadopoulos Theofilos A, Papagiannis Grigoris K. Parametric analysis of the steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cell models. Renew Energy 2014; 71: 23-31.
- [10] Pathapati PR, Xue X, Tang J. A new dynamic model for predicting transient phenomena in a PEM fuel cell system. Renew Energy 2005; 30: 1-22.
- [11] Tiss Faysal, Chouikh Ridha, Guizani Amenallah. Dynamic modeling of a PEM fuel cell with temperature effects. Int J Hydrogen Energy 2013; 38: 8532-41.
- [12] Corrêa J, Farret F, Popov V, Simões M. Sensitivity analysis of the modeling parameters used in simulation of proton exchange membrane fuel cells. IEEE Trans Energy Convers 2005; 20.
- [13] Parviz Famouri, Randall S. Gemmen. Electrochemical Circuit Model of a PEM Fuel Cell 2003; IEEE.
- [14] J.C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge. Performance modeling of the ballard mark iv solid polymer electrochemical model for a pem fuel cell. 1. Mechanistic Model Development. Journal of Electrochemical Society 1995; 142: 1-8.
- [15] Benziger Jay B, Satterfield M Barclay, Hogarth Warren HJ, Nehlsen James P, Kevrekidis Ioannis G. The power performance curve for engineering analysis of fuel cells. J Power Sources 2006;155:272-85.
- [16] Buasri P, Salameh ZM. An electrical circuit model for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). IEEE; 2006.
- [17] Kim J, Lee S, Srinivasan S. Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation. J Electrochem Soc 1995; 142(8).
- [18] Kim Hyun-il, Cho Chan Young, Namb Jin Hyun, Shin Donghoon, Chung Tae-Yong. A simple dynamic model for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) power modules: parameter estimation and model prediction. Int J Hydrogen Energy 2010; 35: 3656-3663.
- [19] Fowler MW, Mann RF, Amphlett JC, Peppley BA, Roberge PR. Incorporation of voltage degradation into a generalized steady state electrochemical model for a PEM fuel cell. Journal of Power Sources 2002; 106: 274-83.
- [20] R. F. Mann, J. C. Amphlett, J. C. Hooper, H. M. Jensen, B. A. Peppley, P. R. Roberge. Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a pem fuel cell. Journal of Power Sources 2000; 86: 173-80.
- [21] P. J. H. Wingelaar. "Characterization and modeling of a polymer electrolytic membrane fuel cell." Master thesis: EPE 2003-03. Eindhoven University of Technology, 2003.
- [22] J. Larminie and A. Dicks. Fuel cell systems explained. John Willey & Sons Ltd. 2001.
- [23] D.Chu, R.Jiang. and C. Walker, Analysis of pem fuel cell stacks using an empirical current-voltage equation. Journal of Applied Electrochemistry 2000; 30: 365-370.

- [24] Dachuan Yu, S. Yuvarajan. "Electronic circuit model for proton exchange membrane fuel cells". *Journal of Power Sources* 2005; 142: 238–242.
- [25] J.P. Du Toit and H.C. vZ. Pienaar. Simulation of a proton exchange membrane fuel cell stack using an electronic equivalent circuit model. *South African Institute of Electrical Engineers* 2007; 98.
- [26] P.J.H. Wingelaar, J.L. Duarte, M.A.M. Hendrix. Computer controlled linear regulator for characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC). *IEEE*, 2004.
- [27] Kunusch Cristian, Puleston Paul F, Mayosky Miguel A, More Jer_onimo J. Characterization and experimental results in PEM fuel cell electrical behaviour. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:5876-81.
- [28] Sirisukprasert Siriroj, Saengsuwan Trin. The modeling and control of fuel cell emulators. In: *Proceedings of ECTI-CON*. *IEEE*; 2008.
- [29] Marsala Giuseppe, Pucci Marcello, Vitale Gianpaolo, Cirrincione Maurizio, Miraoui Abdellatif. A prototype of a fuel cell PEM emulator based on a buck converter. *Appl Energy* 2009;86:2192e203.
- [30] Gebregergis Abraham, Pillay Pragasen. Implementation of fuel cell emulation on DSP and dSPACE controllers in the design of power electronic converters. *IEEE Trans Indus Appl* 2010;46.
- [31] Boscaino V, Capponi G, Marino F. FPGA implementation of a fuel cell emulator. In: *International symposium on power electronics, electrical drives, automation and motion*. *IEEE*; 2010.
- [32] Gao Fei, Blunier Benjamin, Simoes Marcelo Godoy, Miraoui Abdellatif. PEM fuel cell stack modeling for real-time emulation in hardware-in-the-loop applications. *IEEE Trans Energy Convers* 2011;26. *IEEE*.
- [33] «Special Function Amplifier - Logarithmic Amplifier - LOG100 -TI.com». [En línea]. Dirección URL: <http://www.ti.com/product/log100>. [Consulta: 02 marzo 2016].
- [34] «Special Function Amplifier - Logarithmic Amplifier - LOG101 - TI.com». [En línea]. Dirección URL: <http://www.ti.com/product/log101>. [Consulta: 02 marzo 2016].
- [35] Carl Berger, "Handbook of fuel cell technology", , Editor, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1968). 607 pages.
- [36] Multisim component reference guide. National Instruments, Electronics Workbench Group; January 2007. 374485A-01, Dirección URL: <http://www.ni.com/pdf/manuals/374485a.pdf>. [Consulta: 17 marzo 2016].
- [37] Multisim user guide. National Instruments, Electronics Workbench Group; January 2007. 374483A-01, Dirección URL: <http://www.ni.com/pdf/manuals/374483a.pdf>. [Consulta: 17 marzo 2016].

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a lighter blue ring around its center. These circles are arranged vertically and are connected by thin blue lines that extend from the top-left and bottom-right corners of the page towards the center, creating a sense of depth and movement.

Capítulo 5

Caracterización de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre soportes de aluminio AA7075-T6 para su uso en placas bipolares de pilas de combustible de tipo PEM

Índice

CAPÍTULO 5: Caracterización de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre soportes de aluminio AA7075-T6 para su uso en placas bipolares de pilas de combustible de tipo PEM...	129
5.1. Antecedentes	129
5.2. Experimental	136
5.2.1. Ensayos de corrosión.....	136
5.2.2. Resistencia de contacto interfacial.	144
5.2.3. Ángulo de contacto y rugosidad superficial	149
5.3. Resultados experimentales y discusión	153
5.3.1. Estudio del comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al	153
5.3.2. Morfología de la superficie de las muestras recubiertas de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al.....	157
5.3.3. Medidas de la resistencia de contacto interfacial de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al	159
5.3.4. Medidas de ángulo de contacto de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al.....	163
5.3.5. Medidas de rugosidad de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al	164
5.3.6. Tests de funcionamiento de PEMFC con placas bipolares de Al recubiertas con Ni-P	167
5.4. Conclusiones.....	176
5.5. Referencias.....	178

CAPÍTULO 5: Caracterización de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre soportes de aluminio AA7075-T6 para su uso en placas bipolares de pilas de combustible de tipo PEM

5.1. Antecedentes

La investigación sobre pilas de combustible para su uso como fuente de energía en el transporte de personas y bienes, aplicaciones estacionarias y fuentes de energía portátil es una tecnología orientada a la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles.

La competencia de las pilas de combustible con otras fuentes de energía es muy alta en términos de costo, durabilidad y fiabilidad. El precio del H₂, combustible principal de las pilas de combustible, es de \$1.00/kg (gge) (acrónimo en inglés de *gallon of gasoline equivalent*) utilizando procesos de electrolisis a presión atmosférica [1], [2], [3], [4] y de \$1.80/kg (gge) utilizando procesos de electrolisis llevados a cabo a alta presión [5], [6]. 1 kilogramo de hidrogeno equivale a 1 galón de gasolina (gge) (3,78 litros). Un galón de gasolina cuesta \$3.35/gal [7], siendo más barato claramente el hidrogeno. El hidrógeno a utilizar en las pilas de combustible debe obtenerse a partir de fuentes de energía renovables libres de CO₂, de este modo no existiría generación de CO₂ en ningún eslabón de la cadena, pudiendo aportar mucho al problema del cambio climático [8]. Es necesario reducir el coste de producción de las pilas de combustible y mejorar su rendimiento para cumplir con los criterios de desarrollo tecnológicos actuales [93, 94]. Las placas bipolares (PBs) son uno de los elementos clave en la lista de componentes que se integran en las pilas de combustible de tipo PEM (PEMFC). Distribuyen el combustible dentro de la pila, facilitan la eliminación del agua y el calor producido y transportan la corriente producida para su posterior uso. Con un diseño adecuado, permiten la unión de varias pilas individuales para formar stacks de mayor potencia nominal. Las PBs aportan más del 80% del peso y el 30% del coste total de la pila, siendo por otra parte el elemento más voluminoso del conjunto de una PEMFC.

El grafito no-poroso se utiliza generalmente como material para fabricar PBs en PEMFCs, pero tiene ciertos inconvenientes, como son su elevado coste de fabricación y pobres propiedades mecánicas si se comparan con otros tipos de sustratos utilizados

Como alternativa al grafito se han utilizado diferentes sustratos metálicos y composites [9, 10, 11, 12], ver Figura 5.1.

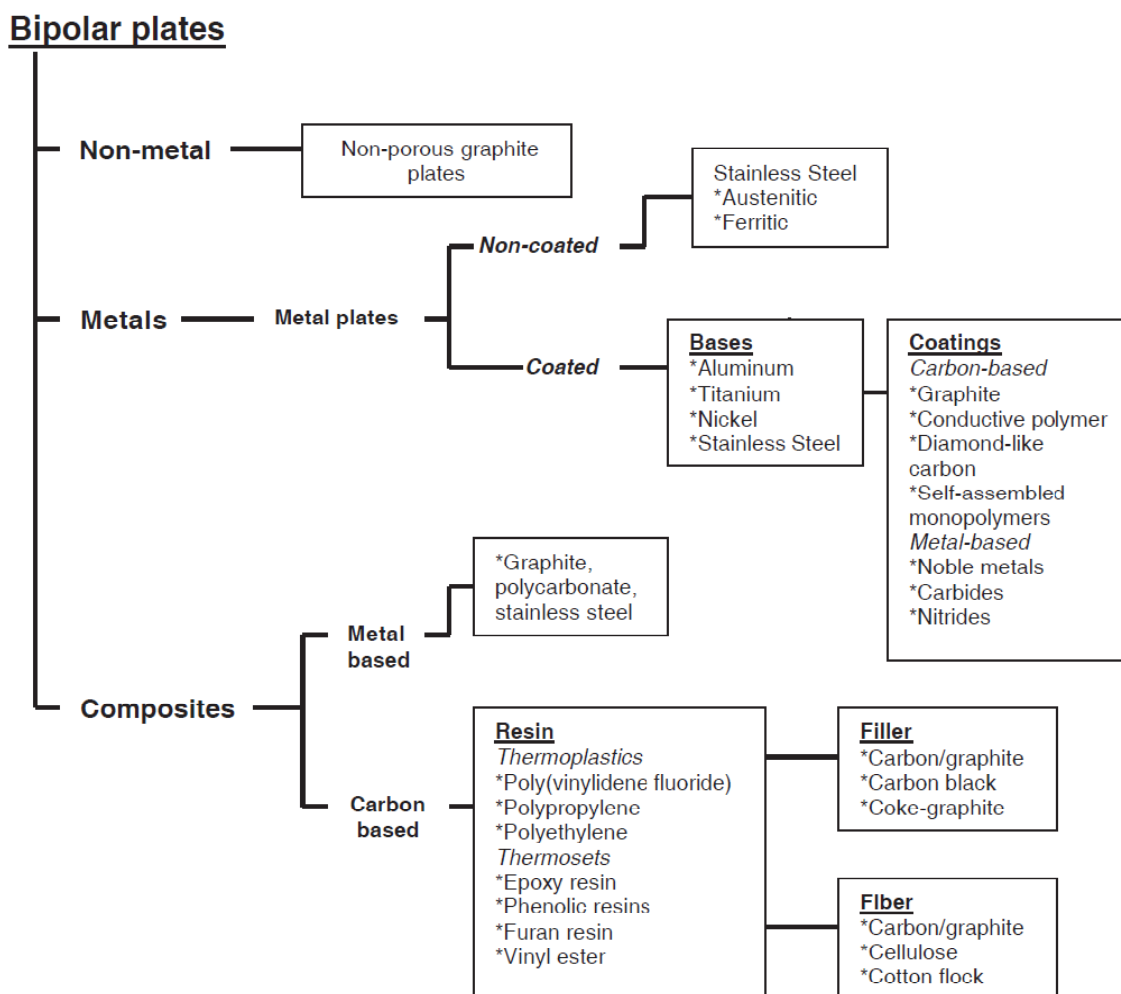


Figura 5.1. Clasificación de materiales utilizados en placas bipolares de pilas de combustible de tipo PEM [9]

En las PBs de base metálica se utilizan normalmente como sustratos el acero inoxidable, acero al carbono AISI 1000, acero austenítico AISI SS300 o ferrítico AISI SS400, aleaciones de aluminio serie 3000, aleación con manganeso o serie 7000 y aleaciones con zinc [13].

Las PBs de base composite están compuestas de polímeros termoestables o termoplásticos. Dado que comúnmente son aislantes eléctricos, la conductividad se mejora mediante la adición de material de relleno con cargas conductoras. Pueden considerarse dos tipos de cargas conductoras, metálicas o las derivadas del carbono. Los rellenos de carbono más utilizados son de grafito, grafito expandido y fibra de carbono [10], [14].

En el caso de utilizar aceros inoxidables como base metálica para las PBs, se han investigado diversos recubrimientos para mejorar su resistencia a la corrosión. Por ejemplo, se han utilizado tanto recubrimientos de película de carbono sobre soportes metálicos de acero inoxidable SS316L [15] como recubrimientos de nitruro de cromo (CrN). Estos últimos reducen considerablemente la I_{corr} y la ICR (acrónimo en inglés de *Interfacial contact resistance*) [16]. También se han utilizado recubrimientos de Ti sobre SS304 (SS304/Ti2N/TiN) [17] y

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

recubrimientos de NiP obtenidos sin paso de corriente (electroless nickel plating). Son recubrimientos que incrementan la resistencia a la corrosión de los sustratos metálicos mediante un método sencillo y relativamente barato, de uso común en la industria de recubrimientos metálicos [18]. Este tipo de recubrimientos se puede mejorar si se incorporan nanotubos de carbono, Ni-P-CNT (CNT, acrónimo en inglés de *Carbon Nanotubes*), los cuales se encargan de rellenar los huecos entre las partículas metálicas, mejorando así la resistencia a la corrosión y la dureza superficial. Se requiere un ajuste muy fino de la concentración de CNT para no disminuir el contenido en fósforo del recubrimiento, lo que afectaría a su resistencia frente a la corrosión [19], [20]. También se han utilizado estos recubrimientos de Ni-P-CNT sobre sustratos de cobre, [21], [22]. Otros recubrimientos utilizados han sido Nb sobre SS316L [23] y W/La sobre acero inoxidable austenítico. Estos últimos mejoran la estabilidad de la película pasiva en un ambiente ácido, reduciendo a su vez su resistencia de contacto superficial [24]. Mencionar por último el uso de metales nobles tales como Au, Ag y Pt. La Ag atesora una excelente conductividad eléctrica, alta resistencia a la corrosión y un coste relativamente bajo [25].

Otras bases metálicas utilizadas para fabricar PBs son las aleaciones de base Ni, como por ejemplo Hastelloy, Incoloy y Monel. Aunque presentan mejores prestaciones frente a la corrosión que las aleaciones ferrosas, incrementan el coste global de la pila. Las aleaciones de aluminio son mucho más adecuadas desde el punto de vista del coste, peso, accesibilidad y estampabilidad. Sin embargo, tienen una menor resistencia a la corrosión y una menor resistencia mecánica, en comparación con el acero inoxidable. Barranco [26], [27] examinó las propiedades eléctricas y de corrosión de PBs con dos tipos de recubrimiento de CrN, nitruro de cromo monocapa (CrN) y nitruro de cromo-zirconio multi-capa (ZrN-CrN), depositado sobre Al-5083 por CAE-PVD (acrónimo en inglés de *cathodic arc evaporation physical vapor deposition*). Cuando las muestras recubiertas fueron expuestas a condiciones simuladas ex situ de comportamiento anódico de pilas PEM, se observó una disminución de dos órdenes de magnitud en los valores de I_{corr} con relación al metal base de Al. Por otra parte, en condiciones catódicas simuladas, las muestras de Al-CrN con recubrimientos de 3 μm y 4 μm demostraron una disminución de I_{corr} de un orden de magnitud, mientras que para muestras con recubrimientos de 5 μm , se observó una disminución de dos órdenes de magnitud.

Diferentes autores han estudiado el comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al para ser utilizados como PBs para PEMFCs, [28], [3334-40], [81]. Con en el caso de las PBs con sustrato de Al, con el fin de mejorar su resistencia a la corrosión se utilizan normalmente recubrimientos de Ni-P depositados por EN (acrónimo en inglés de *Electroless Nickel plating*) con pretratamientos previos del sustrato mediante diferentes técnicas [29, 30, 31]. El proceso de EN tiene lugar a través de una reducción química controlada a partir de una solución acuosa en un sustrato metálico, y sin el uso de corriente eléctrica.

En recubrimientos de Ni-P sobre aleaciones de aluminio AA7075-T6 [31], los resultados obtenidos indican que la aplicación de dichos recubrimientos disminuya la susceptibilidad a las picaduras y hace que la aleación de aluminio sea inmune a la exfoliación del ataque por corrosión. Por otra parte, en recubrimientos de Ni-P sobre aleaciones de aluminio 5052 [32],

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

las PBs demuestran propiedades hidrofóbicas y anti-corrosivas. Fethoi [33], [34], analizó recubrimientos de Ni-P y Ni-Co-P sobre soportes de AA5251 depositados mediante técnicas de deposición electroless (EN) y electroplating (fuente de alimentación y cronoamperometría). En este caso se obtuvieron densidades de corriente corrosión más bajas (Cumpliendo los objetivos del DOE) y potenciales de corrosión más positivos. Los recubrimientos depositados por electroless duplicaron el valor de ICR frente a los obtenidos por electroplating.

En términos generales, el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de Ni-P sobre sustratos de Al, está influenciado por la morfología de su superficie, resultado de las diferentes técnicas utilizadas en la deposición de los distintos recubrimientos, y el porcentaje de P presente en las mismas [28], [33 -40], [80], [81]. El valor de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , en el caso de aleaciones de Al de tipo AA5251, aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de P en dichos recubrimientos [75].

La incorporación de elementos metálicos que favorecen la pasivación del recubrimiento, como es el caso del Cr [36], o la pasivación de los mismos con $K_2Cr_2O_7$ [28], [38] también son técnicas que favorecen la formación de películas pasivas y la protección de los recubrimientos, disminuyendo los valores de i_{corr} .

Otra forma de mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio es recubriéndolas de composite de polipropileno, intercalando entre el composite y el aluminio dos tipos diferentes de capas, papel de carbón y negro de carbón, con el fin de mejorar la resistencia de contacto interfacial, ICR [41].

Otro posible recubrimiento para aleaciones no ferrosas, son los polímeros conductores como el polipirrol y la polianilina, depositados sobre aluminio 6061 utilizando voltametría cíclica y pintado [42]. Las muestras de polipirrol no mostraron mejoras ni en la resistencia a la corrosión, ni una ICR aceptable, sin embargo la polianilina mostró un orden de magnitud en la reducción de la corriente de corrosión con un pequeño aumento en la ICR.

Los polímeros termoplásticos, con formulaciones de base polimérica usando una matriz con carbón termoestable y relleno de carbono conductor, han tenido éxito en el mercado de las PEMFC, debido a que sus características, desde el punto de vista de su conductividad eléctrica, alcanzan el objetivo del DOE. El conocimiento de las características del carbón de relleno y del polímero, será una directriz para la selección de materiales de relleno de elevada conductividad eléctrica y matrices poliméricas menos resistivas [14].

El material nanocomposite de carbono, a base de polímero reforzado con tela de fibra de carbón (CF, acrónimo en inglés de carbon fiber) se puede utilizar como placa bipolar en PEMFC. Para este propósito, se fabricaron BPs mediante el uso de resina fenólica como polímero (P) y grafito (G, acrónimo en inglés de graphite) de fibra de carbono CF y grafito expandido (EG, acrónimo en inglés de expanded graphite) como materiales de relleno [10]. Los resultados muestran que el material de relleno simple y doble no satisface las propiedades esenciales necesarias en los criterios del DOE. Sin embargo, el polímero P/45G/10CF/5EG/CC reforzado por una capa de tela de CF sí que cumple estos criterios y se seleccionó para utilizarlo como placa bipolar compuesta. Además, el conjunto de pila de combustible

preparado con placa bipolar compuesta, mostró que el compuesto produce una densidad de potencia de 812 mW/cm². Este tipo de placa bipolar permite obtener un mayor rendimiento de la pila, en comparación con otros tipos de placas metálicas.

En los materiales polímeros conductores compuestos (CPC, acrónimo en inglés de *conductive polymer composites*) está presente el fenómeno de percolación. Se supone que el material compuesto se comporta como un aislante cuando la fracción de volumen del relleno conductor está por debajo de un valor específico, conocido como el umbral de percolación (ϕ_c). Por encima de este contenido crítico, se forma un clúster conductor infinito y el material compuesto se hace conductor [43], [44], [45].

Un enfoque utilizado para conocer el grado de idoneidad de un material para ser utilizado como placa bipolar en una pila de combustible de tipo PEM es el SAWM (acrónimo en inglés de *Simple Additive Weighting Method*). Basándose en este enfoque, se obtiene un parámetro llamado “Overall grade number” (número de grado global), ecuación (5.1), que indica el grado de adecuación del material [10].

$$(5.1) \quad \text{Overall_grade_number} = - \left[\begin{array}{l} -2 \times (\text{Stack_cost}) \\ -1 \times (\text{Stack_volume}) \\ -2 \times (\text{Stack_weight}) \\ -2 \times (\text{Corrosion_current_density}) \\ -3 \times (\text{ICR}) - 1 \times (\text{Ionic_contamination}) \\ +1 \times (\text{Flexural_strength}) \\ +1 \times (\text{Electrical_conductivity}) \end{array} \right]$$

Se puede observar que a medida que el valor de este parámetro disminuye, el grado de aplicabilidad del material como BP, se incrementa.

En la Tabla 5.1 se muestran las propiedades de siete alternativas de placas bipolares. Los dígitos en negrita señalan la mejor alternativa para dicha propiedad [10].

Tabla 5.1. Propiedades de siete alternativas de placas bipolares de composite y metálicas [10].

Bipolar plate type	Density (g Cm ⁻³)	ICR (mΩcm ²)	El. Conductivity (Scm ⁻¹)	Flexural strength (MPa)	<i>I</i> _{corr.} (μAcm ⁻²)	Stack weight [g(kW) ⁻¹]	Stack volume [cm ³ (kW) ⁻¹]	Stack cost [\$(kW) ⁻¹]
DOE	<5	<20	>100	>60	<1	At least	At least	5>
Composite	1.7	10	101	71	<1	78.4	45.1	1544
Schunk		10	109	40	1>	86.2	45.1	1528
SS316L/CrN [24]	7.9	30	1.3 × 10 ⁴	554	1.3	42.728	9.8	700
SS316L/C [224]	7.9	8.3	1.3 × 10 ⁴	554	0.06	42.728	9.8	700
Al/CrN [223]	2.7	8	36 × 10⁴	483	79	22.344	9.8	652
Hastelloy/N [147]	8.9	9	7692	700	0.5	47.824	9.8	980
Incoloy625 [139]	8.14	17	7751	950	1	43.6	9.8	980

En la Tabla 5.2, se presentan los datos del coste de cada alternativa de placa bipolar, obtenido mediante el procedimiento establecido por Hung [46]. El coste total del stack es la suma del coste del material de sustrato (costes de carbono y polímeros para PBs composites y coste del metal base para PBs metálicos), incluyendo los costes de procesamiento de estampación (para PBs metálicos) y compresión en caliente (para PBs composites), CNC mecanizado (para PBs composites), y el coste de recubrimiento (para PBs metálicas). Se supone que el coste de las PBs es el 30% del coste total de la pila [10].

Tabla 5.2. Análisis de costes de diferentes BP compuestos y metálicos [10].

Cost type	Composite	Al/CrN	Hastelloy/N	Incoloy625/N	SS316L/C	316L/CrN	Schunk
Substrate material cost [\$(plate)^{-1}\$]	1	0.9	5	5	1.5	1.5	0.8
Processing cost [\$(plate)^{-1}\$]	18.3	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	18.3
Coating cost [\$(plate)^{-1}\$]	None	6.18	6.18	6.18	6.18	6.18	None
Total cost [\$(plate)^{-1}\$]	19.3	8.15	12.25	12.25	8.75	8.75	19.1
Total stack cost of BP [\$(kW)^{-1}\$]	772	326	490	490	350	350	764
Total stack cost [\$(kW)^{-1}\$]	1803	760	1143	1143	816	816	1782

Las pilas PEMFC comúnmente incorporan una membrana polimérica químicamente estable. Esta membrana es capaz de conducir protones por su capacidad intrínseca de absorber el agua, debido a los grupos laterales ácidos unidos a la columna vertebral del polímero. En el caso de membranas de tipo Nafion [47], [48], la conductividad protónica de la membrana está directamente relacionada con su contenido de agua. Con la reacción electroquímica, se produce un exceso de agua en el compartimento catódico de la MEA lo que hace que se alcancen valores de pH inferiores a 7, y generándose así un medio en el que las placas bipolares pueden sufrir fenómenos de corrosión superficial [49].

Durante el funcionamiento de una PEMFC, el compartimento anódico se alimenta con hidrógeno, haciendo que el potencial electroquímico de la placa bipolar de ánodo se vea forzada a 0V respecto al electrodo reversible de hidrógeno, RHE (acrónimo en inglés de *Reversible hydrogen Electrode*). Para la mayoría de los aceros inoxidables, este potencial es inferior a la región de corrosión activa, ver Figura 5.2.

Por otra parte, como el compartimento catódico se alimenta con oxígeno, el potencial electroquímico de este caso se acerca a 1 V, que es, con respecto al acero, el comienzo de la región transpasiva. Cuando la pila de combustible funciona bajo carga, el potencial anódico puede elevarse hasta los 100 mV, acercándose en este caso a la región de la corrosión activa, mientras que el potencial del cátodo se reduce a valores inferiores a 1 V, que se corresponden con la región de pasividad intrínseca del metal. Durante el arranque y parada de una pila PEMFC, los electrodos también pueden verse polarizados hacia estos potenciales [50]. La corrosión de las placas bipolares metálicas se ve favorecida por las temperaturas de funcionamiento de 80-100°C en las PEMFC.

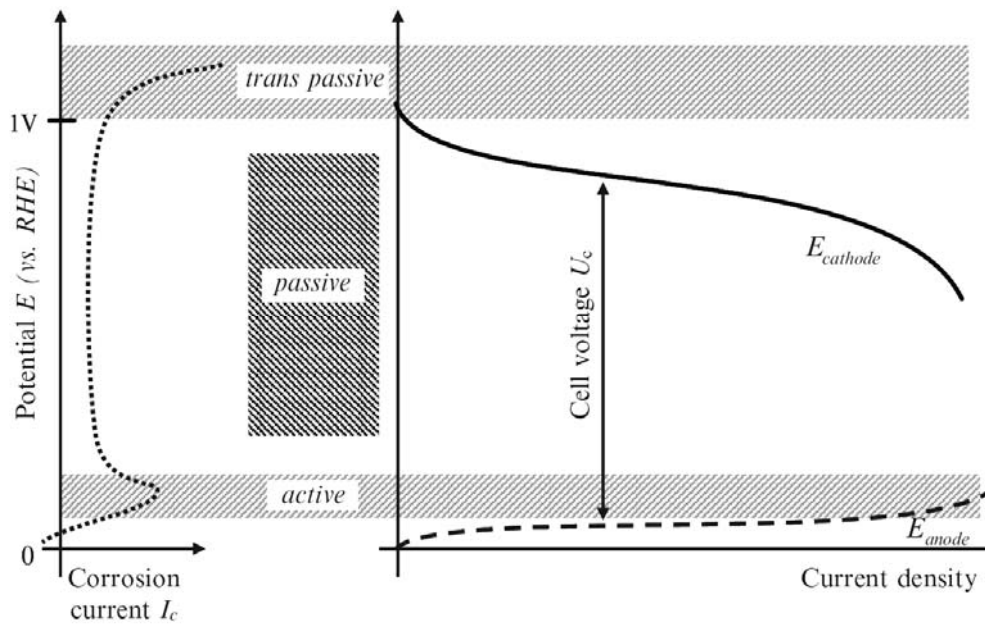


Figura 5.2. Comparación de la curva de densidad de corriente-potencial de acero inoxidable (izquierda) y las curvas de polarización del ánodo y del cátodo en una PEMFC (derecha). (RHE, electrodo reversible de hidrógeno) [49], [50].

Basándose en estos hechos teóricos, es muy importante la programación de experimentos que simulen el funcionamiento de una PEMFC. De este modo se pueden obtener resultados exitu representativos y válidos para dilucidar si los sustratos de AA7075-T6 con los recubrimientos propuestos cumplen o se acercan a los criterios del DOE. En caso de que los cumplan, podrán ser utilizados como PBs de las PEMFC.

En el Laboratorio de Investigación en Tecnologías de la Combustión (LIFTEC) [51], se estudiaron dos tipos de recubrimiento de CrN, nitruro de cromo monocapa (CrN) y nitruro de cromo-zirconio multi-capa (ZrN-CrN), depositado sobre Al-5083 por métodos CAE-PVD [26], [27]. Estos recubrimientos, realizados AIN [52], aunque efectivos con relación al metal base, tienen un coste relativamente elevado.

Uno de los principales objetivos de este proyecto de Tesis es la búsqueda de un recubrimiento efectivo y lo más económico posible, realizado con métodos industriales contrastados. Esto hizo decantarse por recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre Al AA7075-T6, que se realizaron en este caso por la empresa de Barcelona FAGES BOSCH, S.L [53], en colaboración con la empresa TECNOCROM INDUSTRIAL S.A [54]. Se obtuvieron mediante técnicas de electroless y electroplating.

En el presente trabajo se han estudiado muestras de PBs con recubrimientos de Ni-P (10-12%) 30 μm , Ni-P (10-12%) 40 μm , Ni-P (10-12%) 60 μm obtenidos por EN y capas mixtas de Ni-P-Cr 30 μm , depositando electrolíticamente el Cr sobre una capa previa de Ni-P obtenida por EN, todos ellos sobre un sustrato de Al AA7075-T6. El porcentaje de fósforo en el recubrimiento, el espesor y el tratamiento térmico posterior al niquelado son factores que influyen en la resistencia a la corrosión.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

El objetivo principal de este trabajo es el estudio exsitu de la resistencia a la corrosión de PBs con sustrato metálico de Al recubiertas de Ni-P y Ni-P-Cr en condiciones simuladas de funcionamiento de PEMFCs [55].

5.2. Experimental

Con el fin de estudiar las características que presentan los recubrimientos propuestos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre la aleación de aluminio AA7075-T6, las diferentes muestras se sometieron, antes y después de los ensayos de corrosión, a ensayos de ICR, medidas de rugosidad superficial, medidas del ángulo de contacto y microscopía óptica. También se realizaron varias pruebas de degradación de las PBs con un stack compuesto por tres celdas con recubrimientos de Ni-P 40 μm . Con los resultados de estos estudios se trata de interrelacionar los diferentes parámetros experimentales obtenidos, para justificar la composición más adecuada para ser utilizada como recubrimiento sobre Al en la fabricación de PBs para PEMFCs.

5.2.1. Ensayos de corrosión.

Para obtener las muestras que fueron utilizadas en los diferentes ensayos experimentales, se utilizaron placas de Al (AA7075-T6) [56] de 4 mm de espesor como sustrato metálico. Las muestras se cortaron en forma de discos de 11 mm de diámetro, ver Figura 5.3. Estos discos fueron lijados posteriormente con papel de SiC y agua [57], [58], con granos 240, 400, 800 y 1200, logrando una superficie en los discos con rugosidad final de $R_a < 2,21 \mu\text{m}$.

La aleación de aluminio 7075 es una aleación de forja de la serie 7000. Es la más importante de este grupo y contiene entorno a un 5,1%-6.1% de Zn, entre 2,1 y 2.9% de Mg y entre 1.2 y 2% de Cu. Debido a los elementos aleantes (Cu, Mg y Zn) se trata de una aleación tratable térmicamente y susceptible de endurecerse por envejecimiento, característica que se denota por la letra T. Los números que siguen indican el tipo exacto de tratamiento térmico u otros aspectos especiales del procesado de la aleación [59].



Figura 5.3. Corte de las muestras de PBs en forma de discos de $\varnothing 11 \times 4$ mm.

Tabla 5.3. Propiedades del aluminio AA7075-T6.

Propiedades físicas	Aluminio
Estructura	Crystal Structure FCC
Densidad	2.6898 g/cm ³
Rugosidad	2.21 μm
Punto de fusión	660.2 °C
Resistividad eléctrica	2.69 $\mu\Omega/\text{cm}$
Conductividad térmica	0.57 cal/cms °C , es tres veces mayor que la del acero
Modulo de elasticidad	68.3 GPa
Peso atómico	26.98 g/mol
Resistencia a la corrosión	Bastante resistente a la mayoría de los ácidos, pero menos resistente a los álcalis
Dureza Vickers	160 HV

Las muestras de Al tuvieron que ser mecanizadas una segunda vez antes de ser enviadas a la empresa Fages Bosch, (Tecnocrom) [54], para poder aplicarles los tratamientos de recubrimiento industriales. A los discos de 4 mm de espesor, se les acoplaron unos vástagos mediante remaches de aluminio de 2.5 mm de diámetro, previa perforación lateral de los discos, ver Figura 5.4. De este modo los discos disponen de un contacto eléctrico para poder aplicar la corriente necesaria para poder generar la capa de cromo sobre el Ni-P obtenido por EN. El recubrimiento de cromo duro sobre una cara mediante electroplating.



Figura 5.4. Discos de Al con vástago incorporado tras ser procesados industrialmente.

Aplicando los tratamientos industriales anteriormente mencionados, se obtuvieron cuatro recubrimientos diferentes. Mediante EN se obtuvieron aleaciones de Níquel-Fósforo de $30\ \mu\text{m}$ (Ni-P 30), $40\ \mu\text{m}$ (Ni-P 40), $60\ \mu\text{m}$ (Ni-P 60). Como se ve en la Figura 5.5, el recubrimiento de Ni-P obtenido mediante esta técnica es una película delgada uniforme con espesor de película constante y estructura amorfa, ver Figuras 5.5 y 5.6. Por otra parte, aplicando Níquel-Fósforo por electroless y Cromo duro mediante baño electrolítico, se obtuvieron capas dobles de Ni-P-Cr de $30\ \mu\text{m}$ de espesor (Ni-P-Cr 30), ver Figura 5.7. Los recubrimientos se sometieron a un tratamiento de adherencia durante 75 minutos a 120°C . Las propiedades de cada capa de recubrimiento se detallan en la Tabla 5.4.



Figura 5.5. Recubrimiento níquel químico por electroless con excelente uniformidad [53].



Figura 5.6. Estructura amorfa de una capa de níquel químico (10÷12%P) [53].

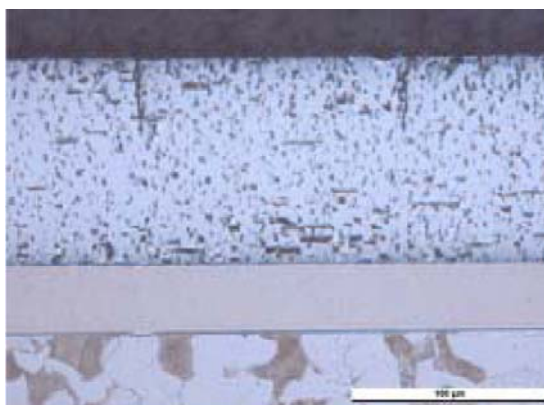


Figura 5.7. Microfotografía (400X) de una capa de Dúplex níquel químico + cromo duro sobre acero, 1ªcapa 10µm/ 2ªcapa 50µm [53].

Tabla 5.4. Propiedades de los recubrimientos.

Propiedades físicas	Níquel químico de alto contenido en fosforo	Cromo duro
Composición en fosforo	10-12%P	
Estructura	Amorfa	Finamente cristalina
Densidad	7.85 g/cm ³	7.2 g/cm ³
Rugosidad	2.37µm	0.83µm
Coefficiente de expansión térmica	13µm/m/°C	
Coefficiente de dilatación lineal		0,8 mm/m a 0°C
Punto de fusión	880°C	1800°C
Resistividad eléctrica	50÷100 µΩ/cm	50÷60 µΩ/cm
Conductividad eléctrica		50 Ohms/cm ²
Conductividad térmica	0,08 W/cm°C	0,165 cal/cm·seg·°C
Modulo de elasticidad	170 Kg/mm ²	15000 Kg/mm ²
Resistencia a la corrosión Niebla salina S/ASTM B 117	200÷1000 horas en función del espesor	1000 horas
Dureza Vickers	500 HV	1000 HV

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

Para realizar los ensayos experimentales de corrosión se utilizó una celda de corrosión calorifugada con tres electrodos, ver Figura 5.12. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia (todos los potenciales están referidos a este electrodo), una chapa de Pt como contraelectrodo y discos de Al de $\varnothing 11 \times 4$ mm recubiertos con capas de Ni-P o Ni-P-Cr como electrodos de trabajo.

Para utilizar los discos de Al recubiertos por EN como electrodos de trabajo, se diseñó y construyó un soporte de Kel-f para piezas planas, con una superficie de exposición de la muestra al electrolito de $0,68 \text{ cm}^2$, ver Figura 5.8.

Como electrolito se empleó una solución de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ ppm HF}$ (pH 3) a 80°C .

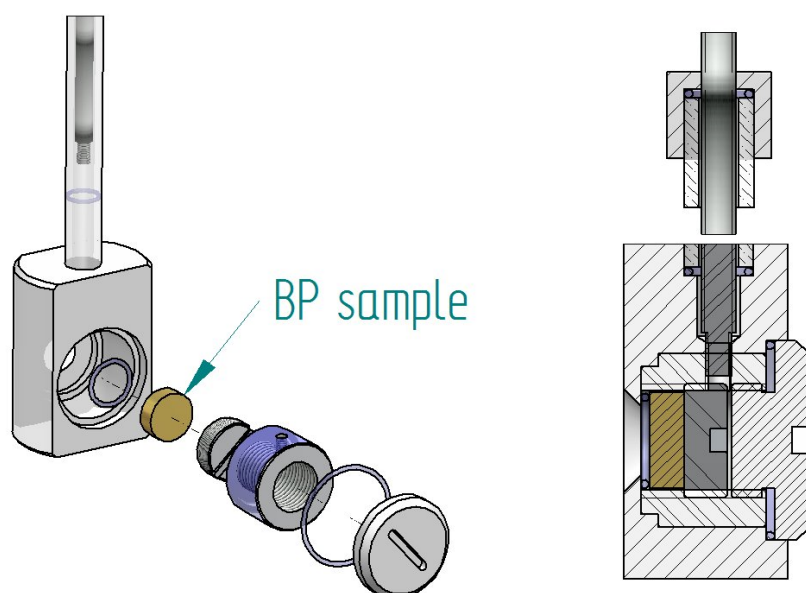


Figura 5.8. Despiece del soporte de Kel-f para muestras planas diseñada para alojar el electrodo de trabajo en los ensayos de corrosión.

Se programaron ensayos de corrosión en condiciones exsitu simulando las condiciones de funcionamiento anódico y catódico de una pila de combustible de tipo PEM [94]. Para ello se utilizó un potenciostato-galvanostato PARSTAT 2273 controlado por software PowerSuite.

Para los ensayos anódicos, se utilizó una solución de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ ppm HF}$ (pH 3), a 80°C sometiendo a las muestras a una polarización potenciodinámica a $0,1 \text{ mV/s}$ entre -0.4 V y $+0,6 \text{ V}$ (Ag/AgCl) vs OCP. Durante el ensayo se burbujeó He en la celda de corrosión para desplazar el oxígeno y mantener condiciones reductoras.

Utilizando el software CView™ [60] se realizó un ajuste de Tafel tradicional a las curvas resultantes, ver Figura 5.9, obteniendo de los valores de ajuste, las pendientes de Tafel β_a (anódica) y β_c (catódica) en mV/dec, la densidad de corriente de corrosión i_o , en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, el potencial de corrosión E_o , en mV y la resistencia de polarización R_p , en $\Omega\cdot\text{cm}^2$, ver Figura 5.10 y Figura 5.11.

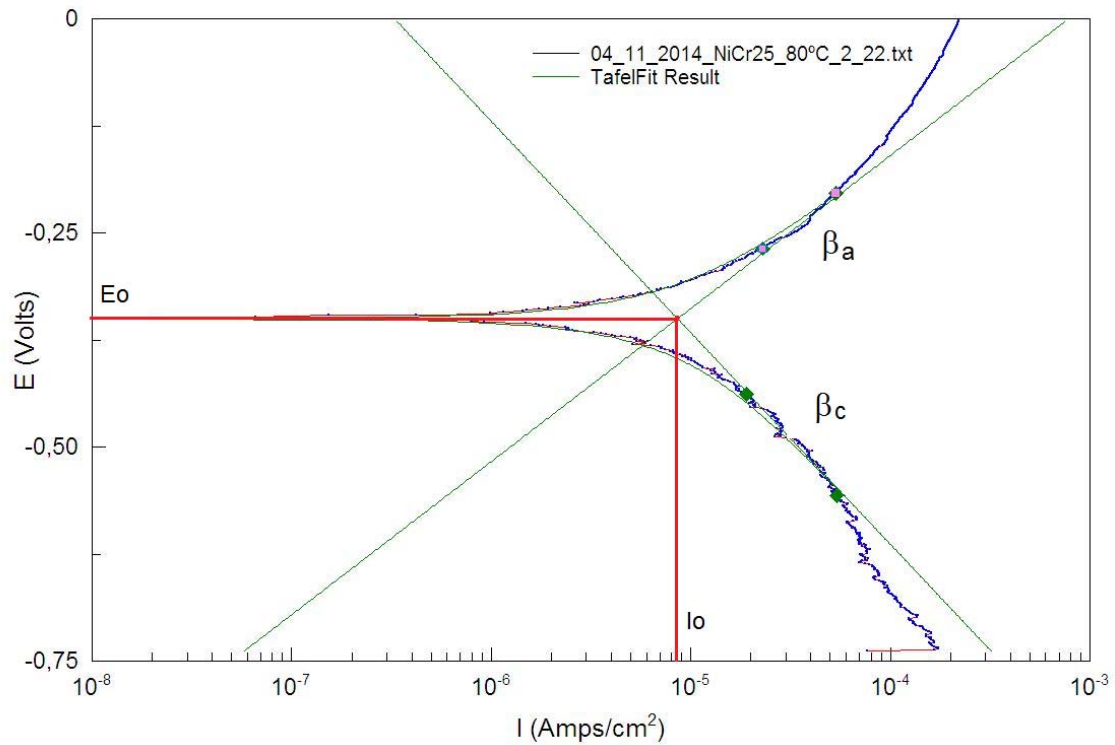


Figura 5.9. Curva de polarización potenciodinámica (ensayo anódico).

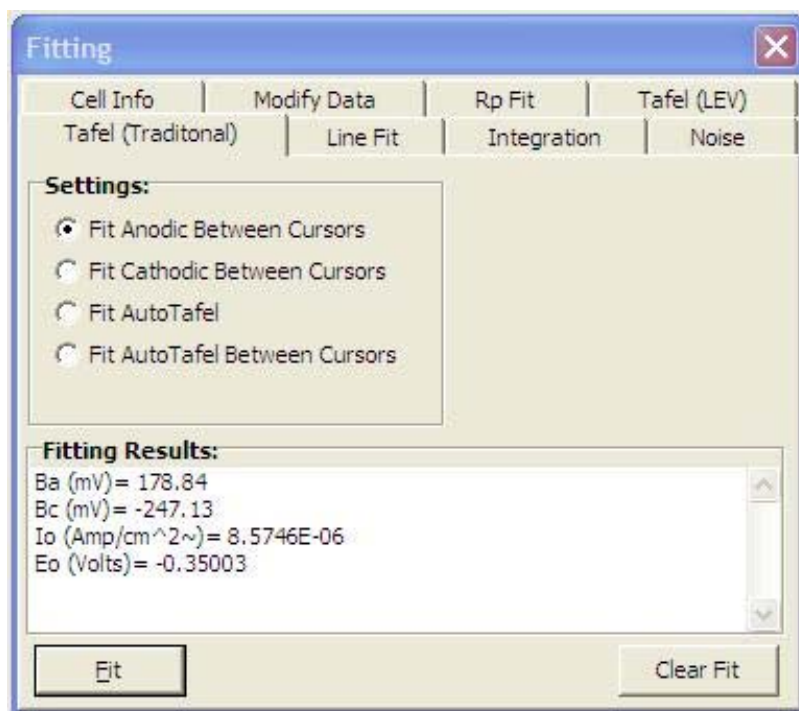


Figura 5.10. Valores de ajuste de Tafel β_a , β_c , I_o y E_o mediante CVIEW™.

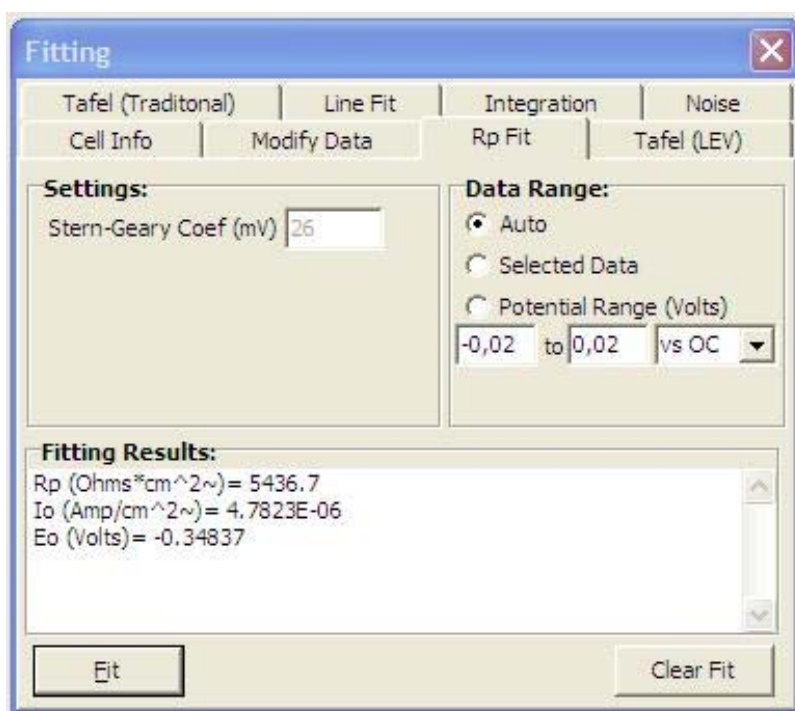


Figura 5.11. Valores de ajuste de R_p mediante CVIEW™.

La resistencia de polarización (R_p) se puede calcular utilizando la ecuación de Stearn-Geary [61], [33]:

$$(5.2) \quad R_p = \frac{\beta}{i_{\text{corr}}}$$

Donde β es una constante que puede ser estimada por la ecuación (5.3) y de los valores de ajuste de las pendientes de Tafel β_a (anódica) y β_c (catódica), cuando β_a es mayor que β_c , el recubrimiento bajo estudio tendera a pasivarse, mientras que si β_c es mayor que β_a tendera a corroerse [61], [33].

$$(5.3) \quad \beta = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 \cdot (\beta_a + \beta_c)}$$

La velocidad de corrosión, C.R (acrónimo en inglés de *Corrosion rate*) de los diferentes tipos de recubrimiento se puede calcular en milésimas de pulgada por año mpy (en inglés de *milli-inches per year*) a través de la ecuación [62], [63], [33]:

$$(5.4) \quad C.R. \text{ (mpy)} = \frac{0.13 \cdot i_{\text{corr}} \cdot MW}{\rho}$$

Donde MW (acrónimo en inglés de *molecular weight*) es el peso molecular (Al 26.98 g/mol [64], Ni-P 89.67 g/mol [65], Ni-P-Cr 141.66 g/mol [65], [66]) y ρ es la densidad (Al 2.81 g/cm³ [67], [68], Ni-P 7.85 g/cm³ [54], Ni-P-Cr 7.75 g/cm³ [69]).

Para los ensayos catódicos se realizaron ensayos potencioestáticos, utilizando la misma solución electrolítica H₂SO₄ + 0.1 ppm HF (pH 3) a 80°C, pero en este caso, burbujeando aire y polarizando la muestra a +0.6V (vs Ag/AgCl) durante más de 5h.

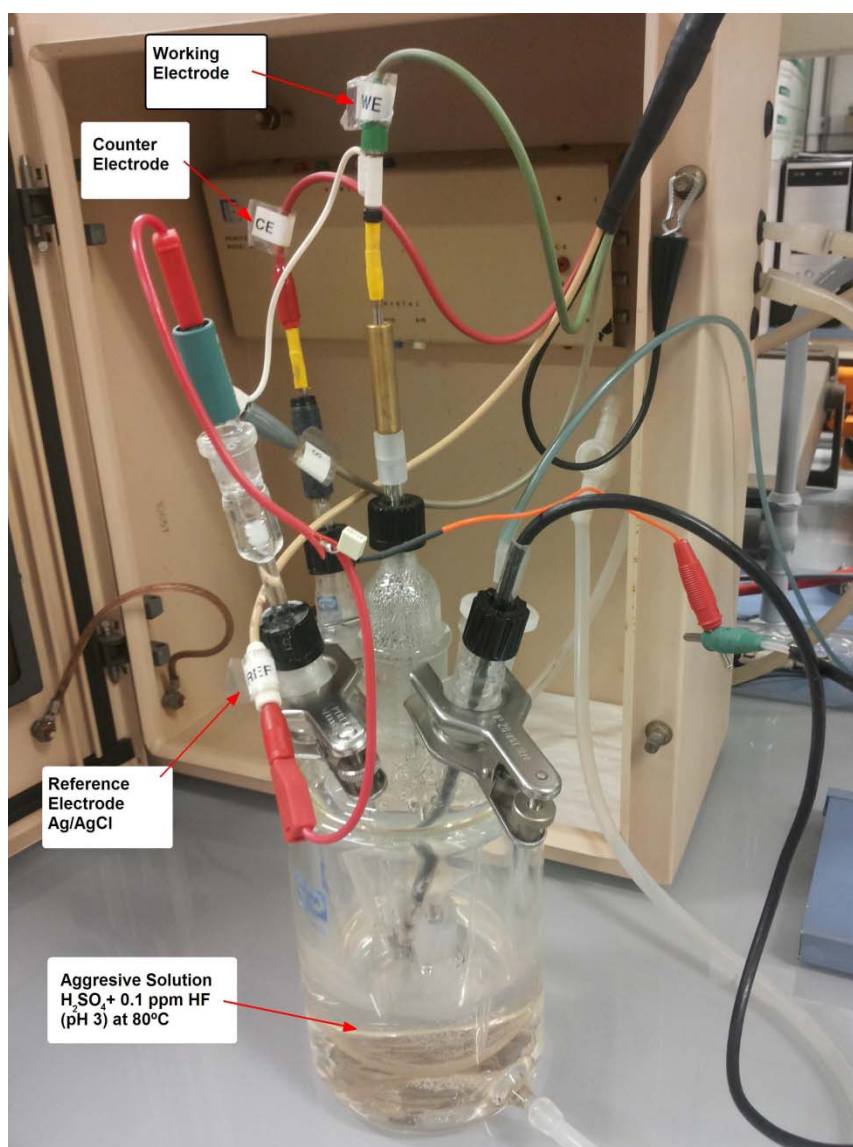


Figura 5.12. Celda electroquímica utilizada en los ensayos de corrosión.

5.2.2. Resistencia de contacto interfacial.

Para llevar a cabo las medidas de resistencia de contacto interfacial (ICR) se siguió la metodología descrita previamente en bibliografía [70], [71], [72], [73].

Es necesario colocar la muestra de placa bipolar a modo de sándwich entre dos placas soporte de cobre y dos papeles de carbón (GDL) y alimentar el conjunto con una corriente de 1 A DC a través del soporte de cobre. Midiendo la diferencia de potencial entre los dos soportes de cobre, se obtiene el valor resistivo total de la medición. El valor resistivo total corresponde a la suma de cuatro componentes interfaciales: dos interfases se sitúan entre el papel de carbón (GDL) y las placas de cobre y las otras dos entre el papel de carbón (GDL) y la muestra, Figura 5.13 [71].

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

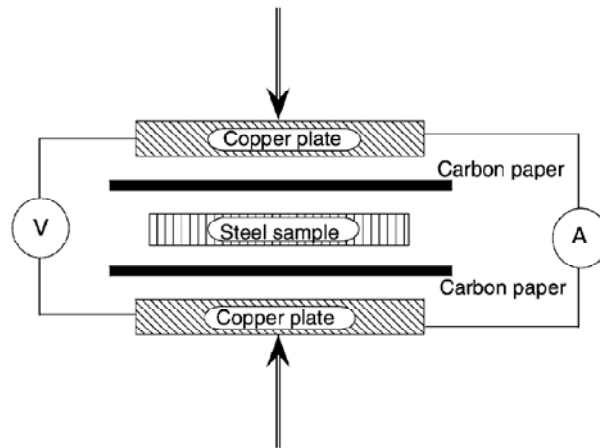


Figura 5.13. Esquema del montaje para el ensayo de resistencia de contacto interfacial [71]

Tal y como se observa en las Figura 5.14.a y Figura 5.14.b se llevaron a cabo dos tipos de ensayos.

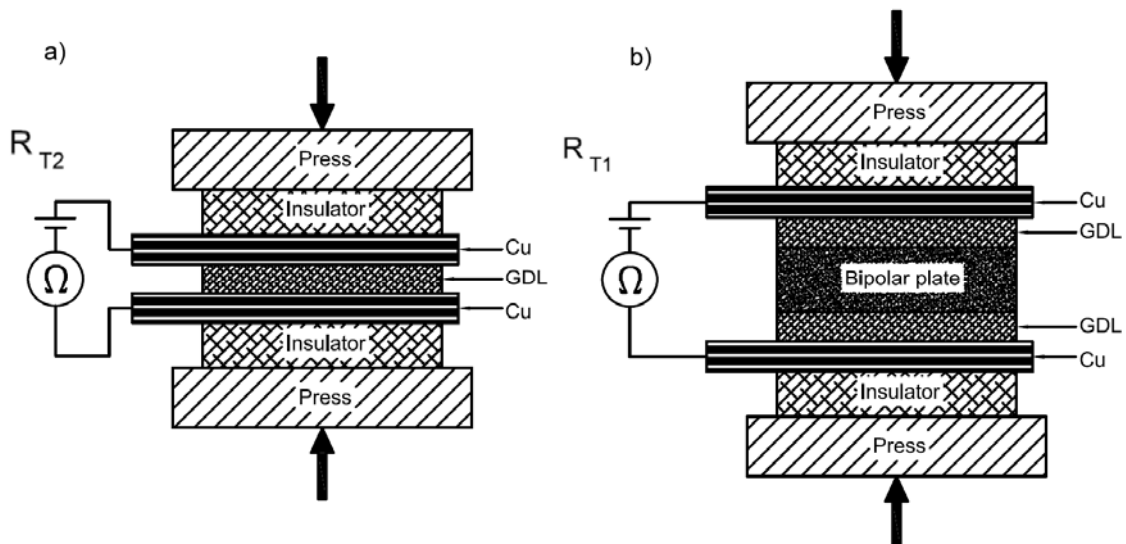


Figura 5.14. a) Esquema de montaje para los ensayos de resistencia de contacto interfacial de la GDL. b) Esquema de montaje para medir la muestra, con la PB y dos GDLs.

En un primer ensayo, Figura 5.14.a, se aplicó una corriente de 1 A DC a través del soporte de cobre, con una superficie de contacto entre las placas de cobre y la GDL de 1 cm². Se tomó, cada 25 N/cm², una medida de la diferencia de potencial, en un intervalo de presión entre 0 N/cm² y 200 N/cm². De este modo se obtuvo el intervalo de valores R_{T2} en todo el rango de presión.

La resistencia R_{T2} , Figura 5.14.a, está formada por la resistencia de una sola GDL intercalada entre las placas de cobre R_{GDL} , a la que añadiremos dos resistencias de las placas de cobre ($2R_{Cu}$) y las correspondientes a las dos interfases entre las placas de cobre y la GDL ($2R_{Cu/GDL}$). La resistencia total, R_{T2} , se expresa con la ecuación:

$$(5.5) \quad R_{T2} = 2R_{Cu} + 2R_{Cu/GDL} + R_{GDL}$$

En un segundo ensayo, Figura 5.14.b, se intercaló la muestra de PB de Al recubierta de Ni-P o Ni-P-Cr, entre dos capas de GDL para formar un sándwich. De los valores de tensión obtenidos en este ensayo se obtuvo el intervalo de valores R_{T1} en todo el rango de presión de ensayo.

Con el fin de tomar como válidas las medidas realizadas, en cada intervalo de presión se esperaron unos minutos para alcanzar la estabilización de la señal de medida, debido a que se necesita tiempo para que la GDL se adapte a la rugosidad de la superficie de las muestras.

La resistencia total R_{T1} , Figura 5.14.b, está formada por la suma de la resistencia de la muestra (R_{BP}), las dos resistencias de las GDL (R_{GDL}), las dos resistencias de las placas de cobre ($2R_{Cu}$), y cuatro componentes resistivos interfaciales adicionales [74]: dos resistencias entre la GDL y la BP ($2R_{GDL/BP}$) y dos resistencias de las interfaces existentes entre las placas de cobre y la GDL ($2R_{Cu/GDL}$). La resistencia total R_{T1} se expresa con la ecuación (5.6).

$$(5.6) \quad R_{T1} = 2R_{Cu} + 2R_{Cu/GDL} + 2R_{GDL} + 2R_{GDL/BP} + R_{BP}$$

Las resistencias R_{BP} y R_{GDL} pueden despreciarse dado que sus valores son muy pequeños. Realizando el diferencial entre R_{T1} y R_{T2} , se puede obtener el valor del sumatorio resistivo interfacial de las dos uniones de la muestra PB respecto a las GDLs que tiene a ambos lados.

$$(5.7) \quad R_{T1} - R_{T2} = 2R_{GDL/BP} = 2 \cdot ICR (m\Omega \cdot cm^2)$$

Con el fin de poder aplicar durante el ensayo diferentes presiones de contacto a las PBs recubiertas, se diseñó y construyó un soporte de teflón a medida para alojar el conjunto, ver Figura 5.15.a y Figura 5.15.b. A su vez el soporte incorpora a ambos lados de la muestra, unos discos calorifugados situados sobre las placas de cobre para poder elevar la temperatura de modo controlado y poder realizar así las medidas de ICR a la temperatura de funcionamiento de una PEMFC, situada aproximadamente entre 70°C o 80°C.

Las medidas de resistencia de contacto interfacial (ICR), se realizaron situando las PBs recubiertas a modo de sándwich entre dos capas de papel de carbón H23 15 I3 C1 [75], que hizo las funciones de GDL, ver Figura 5.15.b.

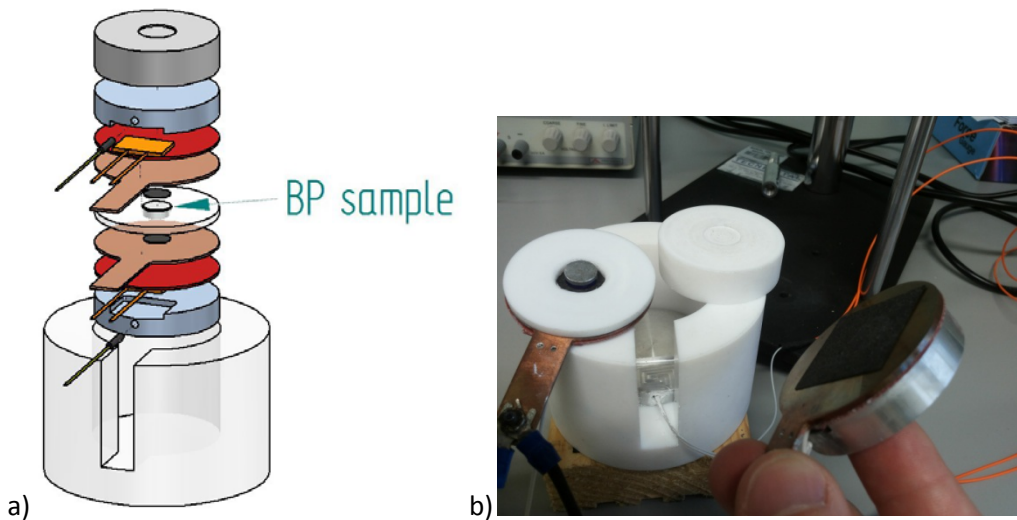


Figura 5.15. a) Diseño del soporte. b) Detalles de la GDL y la muestra de PB.

La presión de ensayo se aplicó al conjunto de soporte-muestra mediante un banco de pruebas manual, modelo AST-J de TECNIMETAL [76]. Las medidas de tensión diferencial necesarias para obtener los valores resistivos de R_{T2} y R_{T1} se midieron con un multímetro Keithley 2700, de $0.1\mu\text{V}$ de resolución, Figura 5.17. En las mediciones, se apantallaron los cables de conexión utilizados entre el multímetro y las placas de cobre.

Para disponer de unos valores de referencia de ICR válidos de los diferentes tipos de soporte de PBs, se realizaron mediciones sobre Al y grafitos de diferentes espesores con la misma GDL que la utilizada en las mediciones de todos los recubrimientos. Dicha GDL tiene un espesor de $270\mu\text{m}$, está compuesta por una capa de papel de carbón, sobre la que se soporta una microcapa de teflón porosa. Para obtener el valor resistivo de R_{T2} , se realizaron medidas utilizando la configuración de la Figura 5.14.a, pero teniendo en cuenta la superficie de contacto real de las muestras utilizadas con la GDL. Para dejar al descubierto únicamente el área de la GDL, se aisló del resto de la superficie del soporte de cobre con una cinta de silicona aislante transparente [77], ver Figura 5.16.

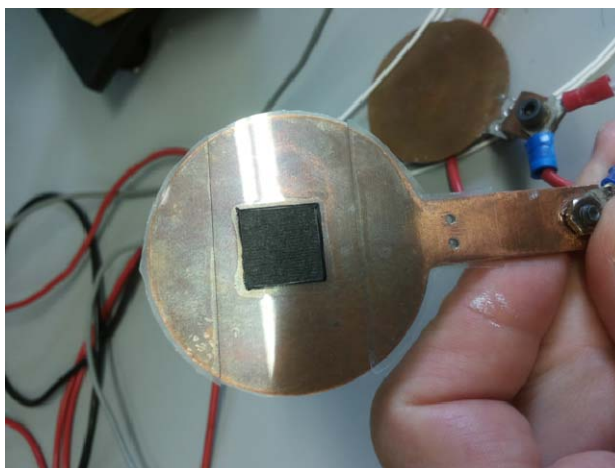


Figura 5.16. Detalle del aislamiento sobre los soportes de cobre para poder obtener los valores resistivos de R_{T_2} .

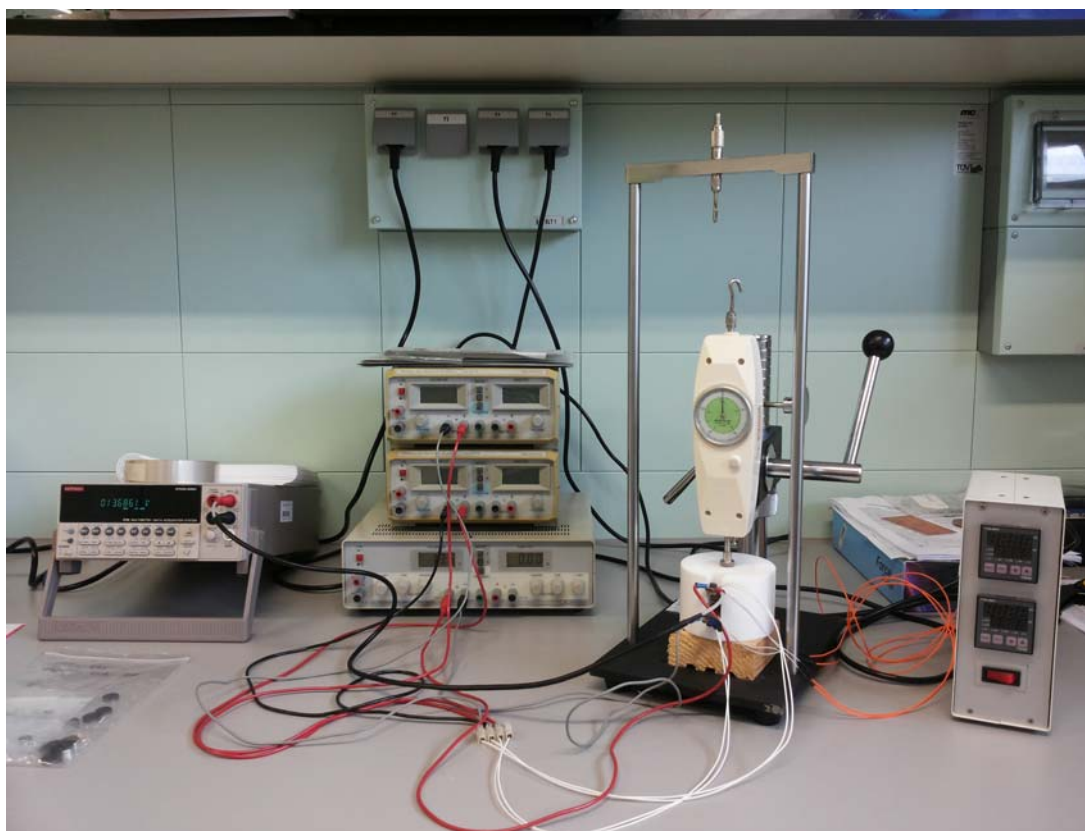


Figura 5.17. Configuración experimental utilizada en la medición de la resistencia de contacto interfacial.

5.2.3. Ángulo de contacto y rugosidad superficial

Con el fin de determinar el carácter hidrófilo/hidrófobo de la superficie de las muestras [78], [79], se realizaron, antes y después de los ensayos de corrosión, ensayos de ángulo de contacto con un equipo OCA 20 (Figura 5.18). En el ensayo se utilizó agua desionizada a 20 °C, con un tamaño de gota de 5 μ L.

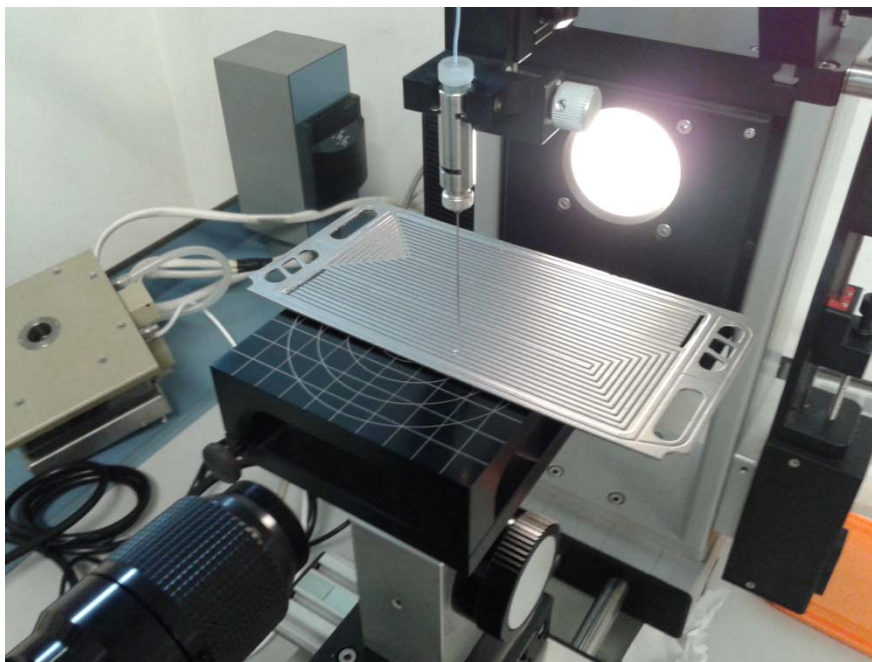


Figura 5.18. Sistema de medición de ángulo de contacto en una placa bipolar.

Para complementar las medidas de ángulo de contacto se midió, antes y después de los ensayos de corrosión, la rugosidad superficial de las muestras con un equipo Mitutoyo Surftest SJ-301, ver Figura 5.19 y Figura 5.20. Los valores experimentales de rugosidad se relacionarán con los valores de ICR y de ángulo de contacto.



Figura 5.19. Rugosímetro Mitutoyo SurfTest SJ-301. Medida de rugosidad de una muestra de Al recubierta de Ni-P.



Figura 5.20. Medida de rugosidad de una placa bipolar.

El parámetro comúnmente utilizado para medir la rugosidad se denomina R_a , ver Figura 5.21. Es el equivalente a la media integral del perfil de rugosidad, ecuación (5.8), y se define como la altura (en μm) del rectángulo cuya área de longitud l es igual a la zona delimitada por el perfil de la superficie y la línea central dentro de la zona de longitud de muestreo l .

$$(5.8) \quad R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |f(x_i)|$$

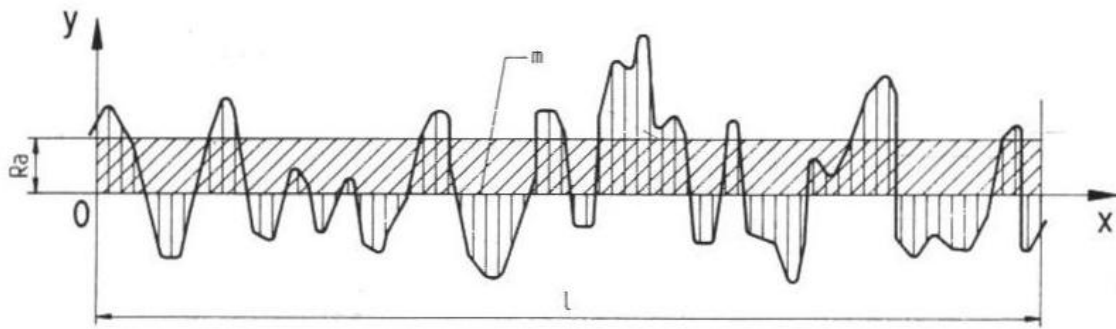


Figura 5.21. Parámetro de rugosidad Ra.

Otros parámetros de medición de rugosidad estándares utilizados son:

Ry (normas JIS / ISO):

La mayor distancia (en μm) entre el pico y el valle dentro de la longitud total l_m de la muestra, ver Figura 5.22.

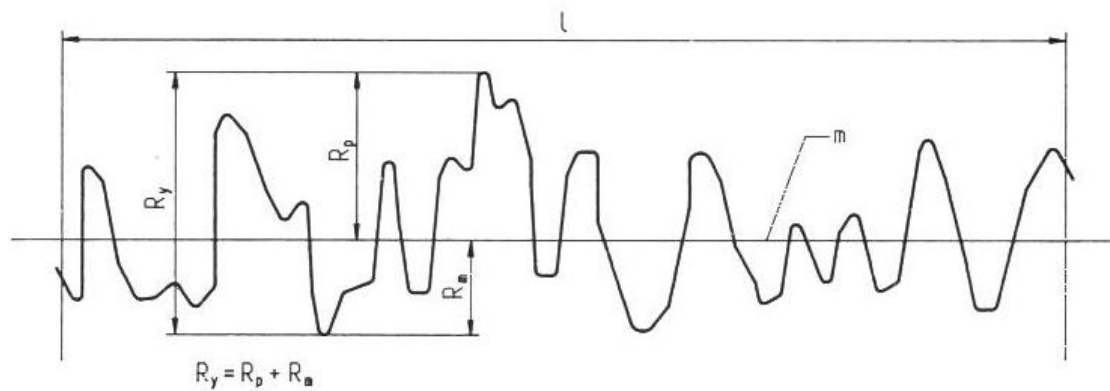


Figura 5.22. Parámetro de rugosidad Ry.

Rz JIS/ISO standards:

Rz se obtiene (en μm) a partir del total del valor medio de cada distancia entre la línea media y los 5 picos (Y_p) más altos, y el valor medio de cada distancia entre la línea media y los 5 valles (Y_v) más bajos de la curva de rugosidad en el rango de longitud de referencia muestreado "l", ecuación (5.9). Ver Figura 5.23.

$$(5.9) \quad R_z = \frac{(y_{p1} + y_{p2} + y_{p3} + y_{p4} + y_{p5}) + (y_{v1} + y_{v2} + y_{v3} + y_{v4} + y_{v5})}{5}$$

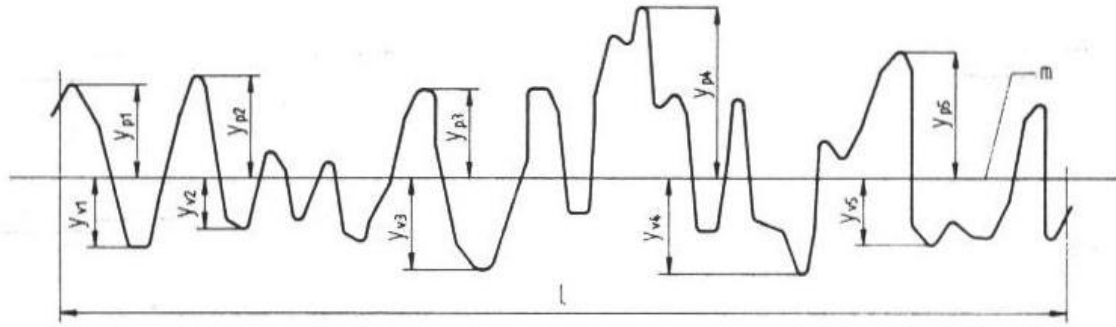


Figura 5.23. Parámetro de rugosidad Rz.

Parámetro Rq o RMS: es el valor eficaz de la desviación del perfil de rugosidad. El Rq (RMS) de una superficie es aproximadamente un 10% mayor que el valor Ra, ecuación (5.10). Ver Figura 5.24.

$$(5.10) \quad R_q = \text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l y^2(x) dx}$$

Por último el parámetro Rt, es la altura total del perfil, es decir, la distancia entre la línea de base y la línea envolvente, ver Figura 5.18. La profundidad se mide en micrómetros o micropulgadas. No existe una relación matemática entre Ra y Rt.

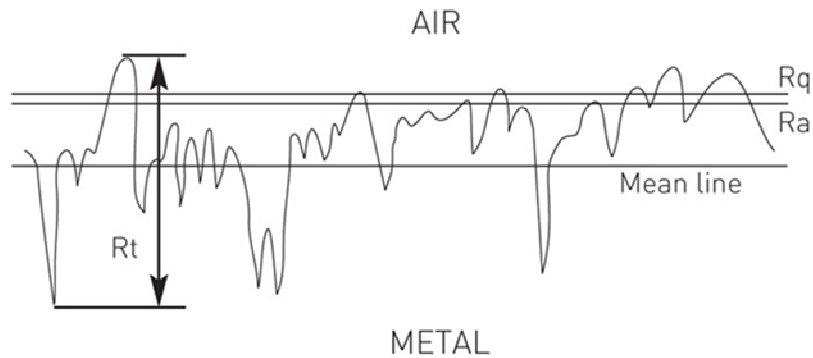


Figura 5.24. Parámetros de rugosidad Rq y Rt.

5.3. Resultados experimentales y discusión

5.3.1. Estudio del comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al

Para analizar el comportamiento frente a la corrosión de las muestras de PBs en condiciones reales de trabajo de la PEMFC, estas han sido sometidas a ensayos de polarización potencioestática. Dado que la corrosión se detecta principalmente en la región cátodica, los ensayos de polarización potencioestática se han llevado a cabo simulando la exposición de la superficie de las muestras de PBs al entorno de funcionamiento catódico de la pila de combustible [94].

La Figura 5.25 y Figura 5.26 muestran los resultados experimentales obtenidos de los ensayos potencioestáticos (+0.6V vs Ag/AgCl) en $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ ppm HF}$ (pH 3) a 80°C , burbujeando aire en la celda de corrosión y polarizando la muestra a +0.6V (vs Ag/AgCl) con una superficie de exposición de la muestra al electrolito de $0,68 \text{ cm}^2$.

En los primeros instantes del ensayo de corrosión las muestras recubiertas con Ni-P experimentan un ligero descenso en la densidad de corrosión. En el recubrimiento de Ni-P 30 este descenso continúa hasta los 5 minutos, debido probablemente a la formación de una película pasiva [33]. Pasado este tiempo (5 minutos para la muestra de Ni-P 30, e inferior para las demás aleaciones recubiertas de P) el metal base y las aleaciones de Ni-P 40 y Ni-P 60, experimentan un ascenso en su densidad de corrosión. Las aleaciones de Ni-30 y Ni-P-Cr 30 presentan variaciones en la densidad de corriente, probablemente debido a fenómenos de repasivación durante el ensayo [33], [80], produciéndose un incremento continuado de su densidad de corriente a los 120 min (7200 s) de ensayo aproximadamente.

Transcurridos 90 minutos (5400s), los valores de densidad de corriente de las muestras ensayadas quedan dispuestas en orden ascendente tal y como sigue: Ni-P-Cr 30 ($120 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) < Ni-P 30 ($180 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) < Ni-P 60 ($300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) < Ni-P 40 ($320 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) < Al ($400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Por lo tanto, tras 90 minutos de test potencioestático, se concluye que los recubrimientos de Ni-P-Cr son los más estables en el medio electrolítico ensayado.

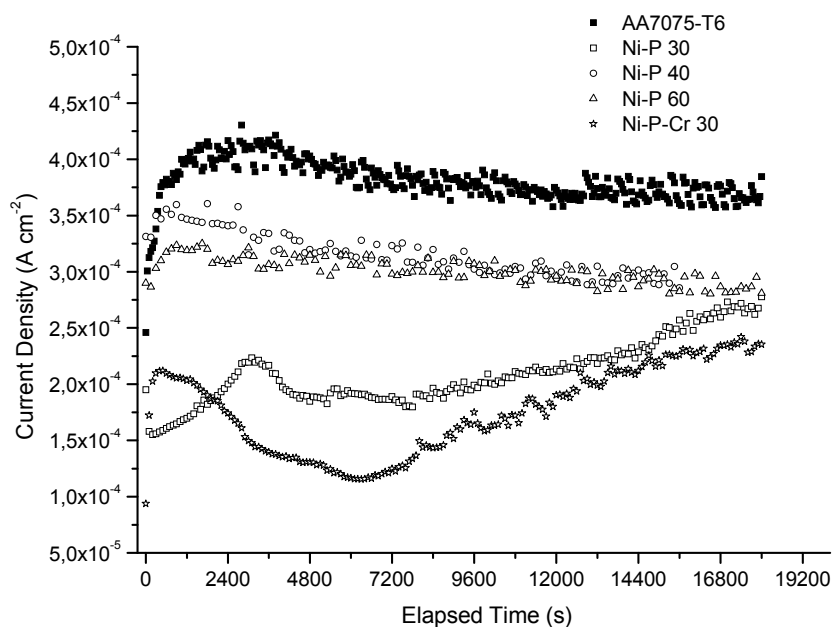


Figura 5.25. Curvas de polarización potenciostáticas de sustrato puro de Al y recubierto con Ni-P y Ni-P-Cr a 0.6V (vs Ag/AgCl) a pH 3 en una solución de H_2SO_4 + 0.1 ppm HF a 80°C saturada con aire. Tiempo de ensayo: 5 horas.

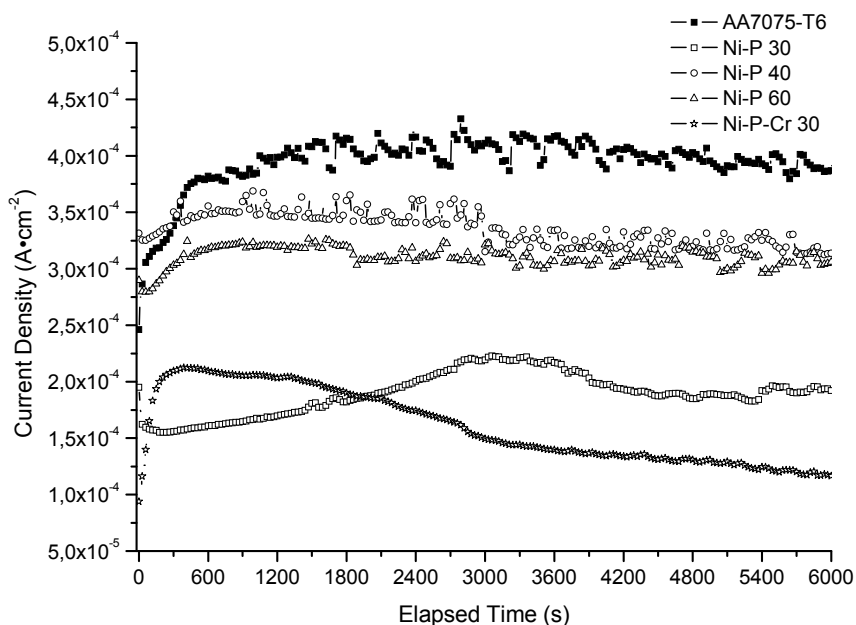


Figura 5.26. Curvas de polarización potenciostáticas de sustrato puro de Al y recubiertas con Ni-P y Ni-P-Cr a 0.6V (vs Ag/AgCl) a pH 3, en una solución de H_2SO_4 + 0.1 ppm HF a 80°C saturada con aire. Tiempo de ensayo: 1h40 min.

Se han obtenido también las curvas de polarización potenciodinámicas (curvas de Tafel) de sustratos de Al con una superficie de exposición de la muestra al electrolito de $0,68 \text{ cm}^2$ en una solución de $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ ppm HF}$ (pH 3). Se utilizó una velocidad de barrido de $0,1 \text{ mV/s}$ entre -0.4 V y $+0,6 \text{ V}$ (vs Ag / AgCl). La Figura 5.27 muestra los resultados obtenidos para las diferentes muestras. Estos ensayos se programaron para emular el comportamiento electroquímico de las BPs en entornos de funcionamiento anódico de una PEMFC.

Los parámetros electroquímicos característicos obtenidos de las curvas de Tafel se presentan en la Tabla 5.5. Comparando el potencial de corrosión E_{corr} del sustrato de Al (-741.2 mV), respecto a los potenciales de corrosión de las muestras de Al recubiertas con Ni-P 30 (-207 mV), Ni-P 40 (-299 mV), Ni-P 60 (-263.7 mV) y Ni-P-Cr (-344 mV), se observa que en todos los casos el potencial de corrosión se desplaza hacia valores más positivos, lo que indica una mejora de las prestaciones del recubrimiento frente a la corrosión si se compara con el metal base. El mayor desplazamiento se consigue con el recubrimiento de Ni-P 30.

Por otro lado, al recubrir las muestras de Al con Ni-P o con Ni-P-Cr de diferentes espesores se logra reducir el valor de la densidad de corriente, $I_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$ en todos los casos: Al ($33.3 \mu\text{A cm}^{-2}$), Ni-P 30 ($10.63 \mu\text{A cm}^{-2}$), Ni-P 40 ($30.8 \mu\text{A cm}^{-2}$), Ni-P 60 ($20.8 \mu\text{A cm}^{-2}$) y Ni-P-Cr ($12.2 \mu\text{A cm}^{-2}$).

El mejor comportamiento frente a la corrosión lo presenta el sustrato de Al recubierto con Ni-P 30, al reducir el valor de su densidad de corriente, I_{corr} , a una tercera parte de la que presenta el sustrato de Al. El recubrimiento de Ni-P-Cr es, junto con el de Ni-P 30, el que presenta menores valores de I_{corr} .

En lo que respecta a la resistencia de polarización, $R_p \Omega \text{ cm}^2$, los recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr, salvo en el caso de Ni-P 40, hacen incrementar su valor frente al obtenido para el metal base (Tabla 5.5). En los sustratos de Ni-P 30 y Ni-P-Cr 30, se triplica su valor, pasando de una R_p de $1143.7 \Omega \text{ cm}^2$ del sustrato de Al a valores de $3596.9 \Omega \text{ cm}^2$ y $4258.6 \Omega \text{ cm}^2$ respectivamente. En el sustrato recubierto de Ni-P 40 el valor de la R_p obtenida, $806.7 \Omega \text{ cm}^2$, es inferior al del metal base.

Por lo tanto de acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir diciendo que los recubrimientos que tienen el mejor comportamiento frente a la corrosión son los de Ni-P 30 y Ni-P-Cr 30.

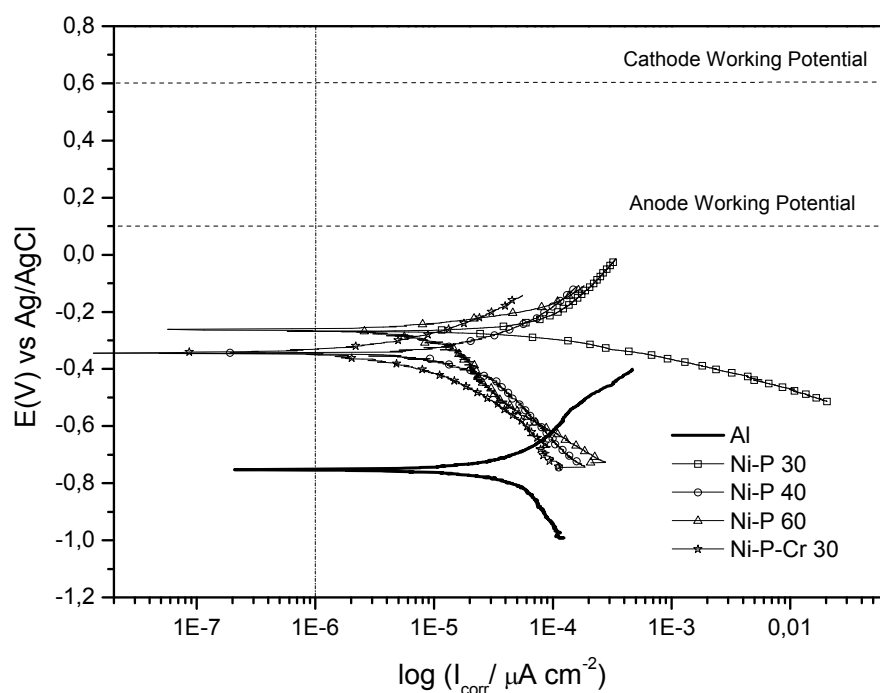


Figura 5.27. Curvas de polarización potentiodinámicas de las diferentes muestras de Al y recubiertas con Ni-P y Ni-P-Cr con respecto a las referencias del DOE.

Tabla 5.5. Parámetros de corrosión de AA7075-T6 recubierto con depósitos de Ni-P y Ni-P-Cr. Estos recubrimientos fueron formados por técnicas electroless (a) y electroplating (b). Los parámetros del sustrato de Al están incluidos en la sección (a).

Recubrimiento	$I_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	$-E_o/mv$	$\beta a/mV$	$-\beta c/mV$	$R_p/\Omega \cdot cm^2$	CR/mpy
(a)						
Al	33.3	741.2	259.4	297.2	1143.7	41.56
Ni-P 30	10.63	207	134.6	306.5	3596.9	15.78
Ni-P 40	30.8	299	319.9	136.2	806.7	45.74
Ni-P 60	20.8	263.7	116.2	417.6	1352.7	30.88
(b)						
Ni-P-Cr 30	12.2	344	185.5	272.2	4258.6	29

5.3.2. Morfología de la superficie de las muestras recubiertas de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al

La morfología de la superficie de las muestras de Al sin recubrir y recubiertas con Ni-P y Ni-P-Cr, generadas mediante electroless y electroplating respectivamente, se analizaron a través de microscopía óptica (Eclipse E80 Nikon) antes y después de los ensayos potenciodinámicos (Curvas de Tafel) y potencioestáticos. En la Figura 5.28 se representa la morfología del Al base antes de ser recubierta y sometida a ensayos de corrosión.

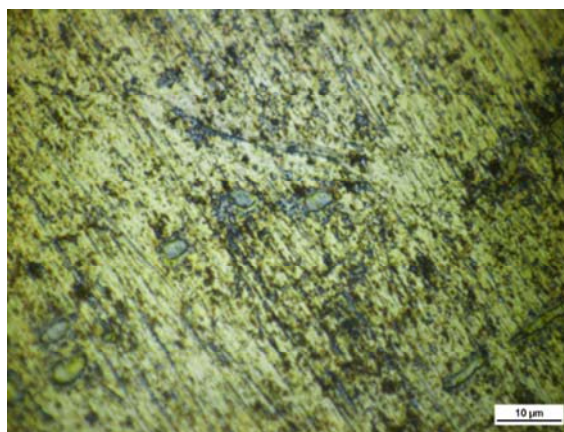


Figura 5.28. Micrografía óptica del Al base (x100).

Al recubrir el sustrato de Al con una capa de 30 μm de Ni-P mediante electroless, Figura 5.29.a, la morfología de la superficie cambia. Se forma sobre el Al una capa de recubrimiento con estructura esférica, característica del proceso de crecimiento de la película de Ni-P por electroless. Comienzan a crecer pequeños núcleos (islas) en la superficie del sustrato de Al en dos dimensiones incrementándose el espesor de la película gradualmente [36]. Cuando el contenido en P de este tipo de recubrimientos supera el 10%, las capas presentan una estructura amorfa, con un constante y libre de defectos superficiales como huecos o grietas [36], [81], ver Figura 5.29.

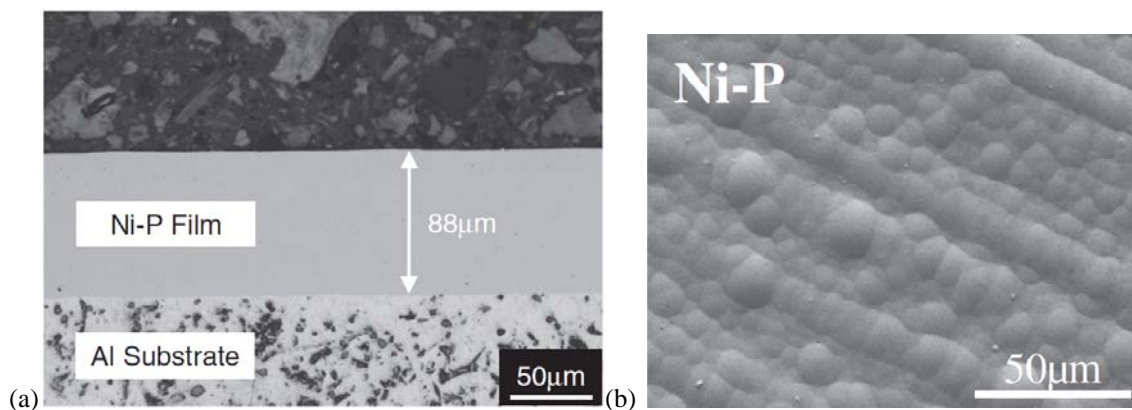


Figura 5.29. Película delgada de aleación amorfa de Ni-P depositada sobre un sustrato de Al mediante técnica electroless, vista en sección transversal (a); observación de la superficie (b) [36].

En el recubrimiento de Ni-P 30, después de un ensayo de Tafel, se observan zonas de ataque preferencial, situadas en los límites de las esférulas, Figura 5.30.b. Además, al aplicar una polarización potenciostática de 5h a la misma muestra, la superficie de la muestra presenta la misma clase de daños, aunque más acentuados, extendiéndose estos también al resto de la superficie, Figura 5.31.

Se sabe que las aleaciones metálicas amorfas con Cr y P en su composición pueden mostrar una excelente resistencia a la corrosión, debido a la formación de una película pasiva con contenidos de P y Cr. Por lo tanto, las aleaciones de Ni-P-Cr son preferibles a las aleaciones de Ni-P desde el punto de vista de su resistencia a la corrosión [36], [82]. Como se puede apreciar en la Figuras 5.32.a y 5.32.b la presencia de Cr protege a los recubrimientos, ya que no se observa el ataque preferencial que se observaba en las muestras de Ni-P.

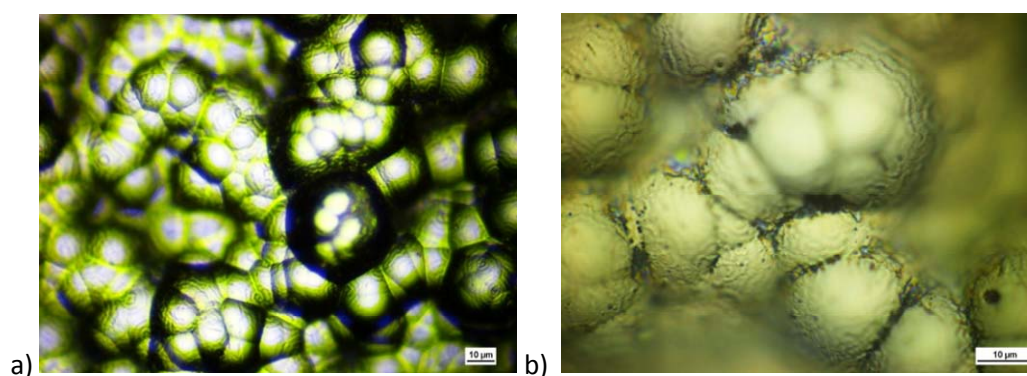


Figura 5.30. a) Micrografía óptica del recubrimiento de Ni-P 30 x100. b) Ni-P 30 (x100) tras pasar un ensayo de Tafel



Figura 5.31. Superficie de la muestra Ni-P 30 (x100) tras pasar un ensayo de polarización potencioestática de 5h.

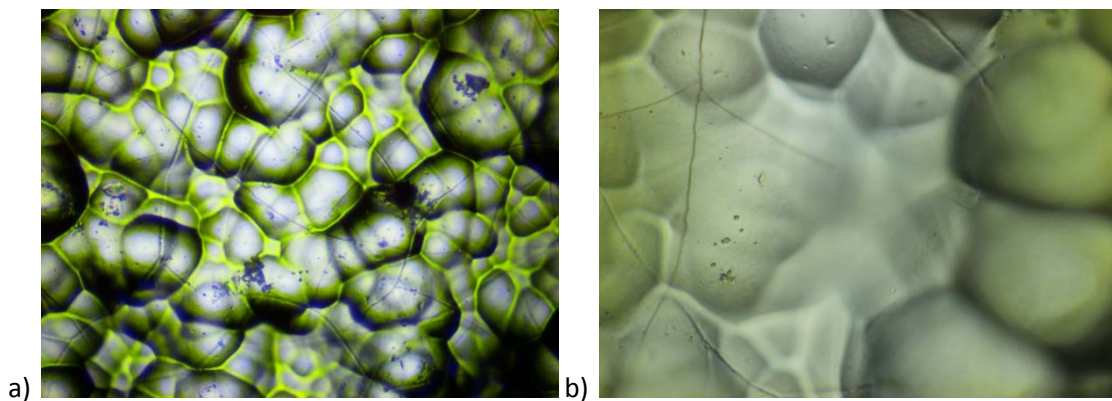


Figura 5.32. a) Micrografía óptica de la muestra Ni-P-Cr 30 (x50) y b) Ni-P-Cr 30 (x100) tras pasar un ensayo de polarización potencioestática de 5h.

5.3.3. Medidas de la resistencia de contacto interfacial de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al

La resistencia a la conductividad eléctrica es una de las propiedades más importantes de las PBs, ya que de esta depende en gran medida el transporte electrónico de las mismas. Está compuesta por dos resistencias, la resistencia del propio sustrato de Al y las resistencias de contacto interfaciales. Se han realizado medidas de la resistencia de contacto interfacial (ICR) existente entre las PBs de Al recubiertas de Ni-P y Ni-P-Cr, y las capas de GDL antes y después de los ensayos de corrosión potenciodinámicos.

En las Figuras 5.33 y 5.34 se presentan los resultados experimentales de ICR de diferentes muestras de grafito y de Al, recubiertas y sin recubrir antes de someterlas a un ensayo de Tafel. El Al recubierto con Ni-P reduce su valor de ICR entre un 95%-97% respecto al sustrato de Al sin recubrir a una fuerza de compactación de 150 N/cm², ver Tabla 5.6 [83 -88].

La ICR de todas las muestras disminuye rápidamente al incrementar la presión de compactación por encima de 50 N/cm^2 . En el rango de presión de compactación entre 50 y 100 N/cm^2 , la ICR disminuye con una pendiente moderada. Cuando la presión de compactación está por encima de 100 N/cm^2 , el descenso del valor de ICR con el aumento de presión de compactación, es mucho más suave.

La composición del recubrimiento de las PBs es uno de los principales factores que afectan a la ICR. Las muestras de Al con recubrimiento de Ni-P 30 tienen el menor valor de ICR, las muestras recubiertas con Ni-P 40 y de de Ni-P de 60 presentan una ICR muy similar y algo mayor que el recubrimiento Ni-P de 30. Finalmente, las muestras de Al recubiertas con Ni-P-Cr 30 presentan una ICR superior.

Los soportes de grafito de 2.5 mm y 3.5 mm , presentan unos valores de ICR mucho mayores que el Al recubierto con Ni-P 30 (ver Figura 5.33 y Figura 5.34). Esta tendencia se mantiene en los ensayos de ICR realizados a las muestras tras los ensayos de Tafel, ver Figura 5.35, Figura 5.36.

Como se puede apreciar en la Tabla 5.6, los procesos de corrosión son causantes de un incremento de los valores de ICR, debido a la modificación de la composición química y morfología de la superficie de los recubrimientos.

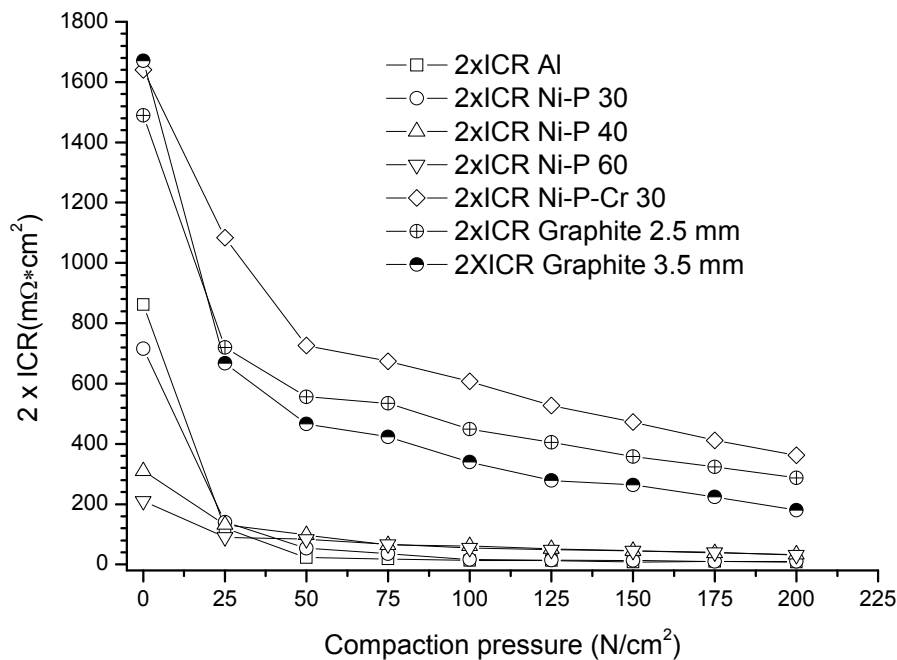


Figura 5.33. Resistencias de contacto interfacial de muestras de Al con recubrimientos Ni-P, Ni-P-Cr, Al y grafito de diferentes espesores.

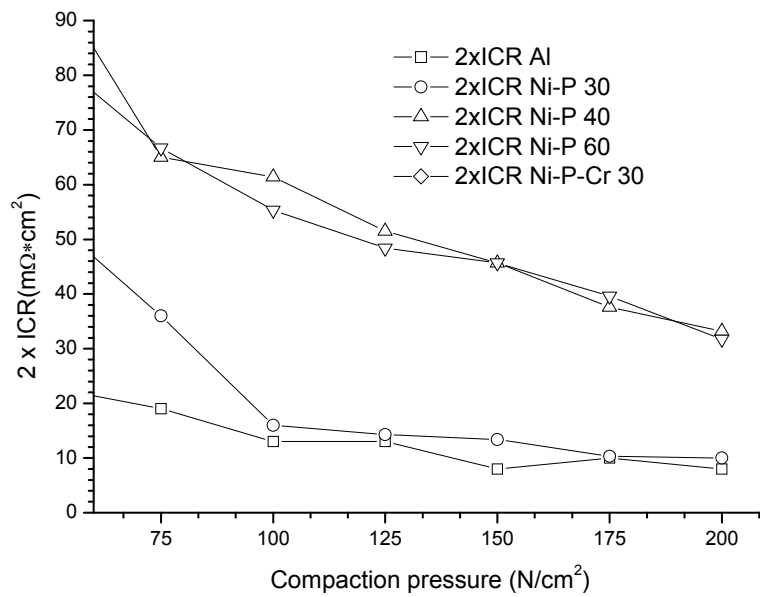


Figura 5.34. Resistencias de contacto interfacial de muestras de Al con recubrimientos Ni-P. Los valores de ICR de los recubrimientos Ni-P 30 cumplen los objetivos técnicos del DOE de $0.02 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [94].

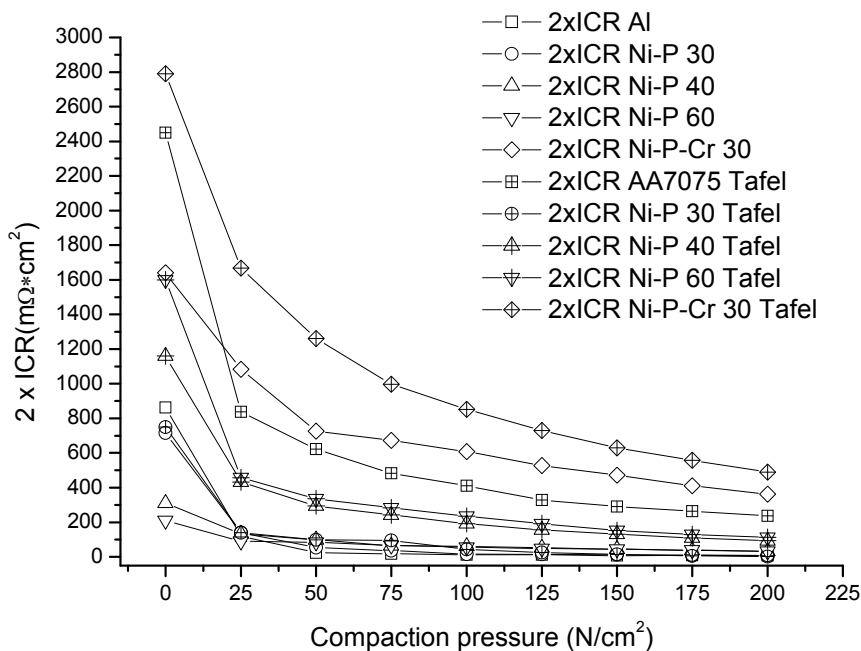


Figura 5.35. ICR de muestras de Al con recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr antes y después de los ensayos de Tafel.

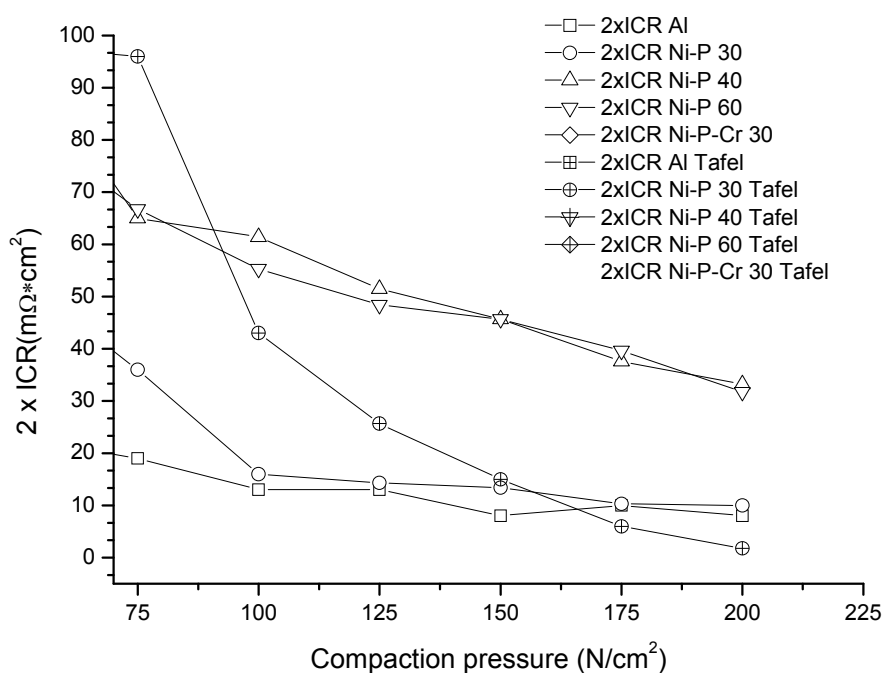


Figura 5.36. Magnificación en el rango de presión de compactación. Valores de ICR de muestras de Al con recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr antes y después de los ensayos de Tafel.

Tabla 5.6. Valores de ICR obtenidos para sustratos de Al recubiertos con Ni-P y Ni-P-Cr antes y después de los ensayos de Tafel, a una presión de compactación de 150 (N/cm²).

Material	ICR (mΩ·cm ²)	
	Antes	Después Tafel
Al	8	291.5
Ni-P 30	13.4	15
Ni-P 40	45	131
Ni-P 60	45.7	153.5
Ni-P-Cr 30	472.5	629.5

5.3.4. Medidas de ángulo de contacto de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al

Las pilas de combustible PEMFC generan agua como subproducto de la reacción catódica. Si esta se acumula en los canales de flujo y no se elimina rápidamente, puede llegar a bloquear el acceso de los gases reactivos a los electrodos, además de crear un entorno en la superficie metálica propicio para acelerar la corrosión de las placas bipolares.

Por lo tanto, el carácter hidrófobo de los revestimientos también es muy importante para mantener un rendimiento óptimo de las PEMFC. La composición y la rugosidad de la superficie de los recubrimientos son los principales factores que afectan a los resultados obtenidos en el ensayo de ángulo de contacto [79], [74], [89]. Cuanto mayor sea el carácter hidrófobo de la superficie de una BP, es decir cuanto mayor sea el ángulo de contacto, mejores características tendrá la superficie para evacuar el agua.

Los resultados experimentales obtenidos después de que las PBs fueran sometidas a ensayos de Tafel, mostraron que el valor del ángulo de contacto se incrementa después del ensayo, favoreciendo por tanto, el carácter hidrófobo de los recubrimientos, Figuras 5.37 y 5.38. En la Tabla 5.7 se muestran los resultados comparativos de los valores de ángulo de contacto antes y después del ensayo de Tafel.

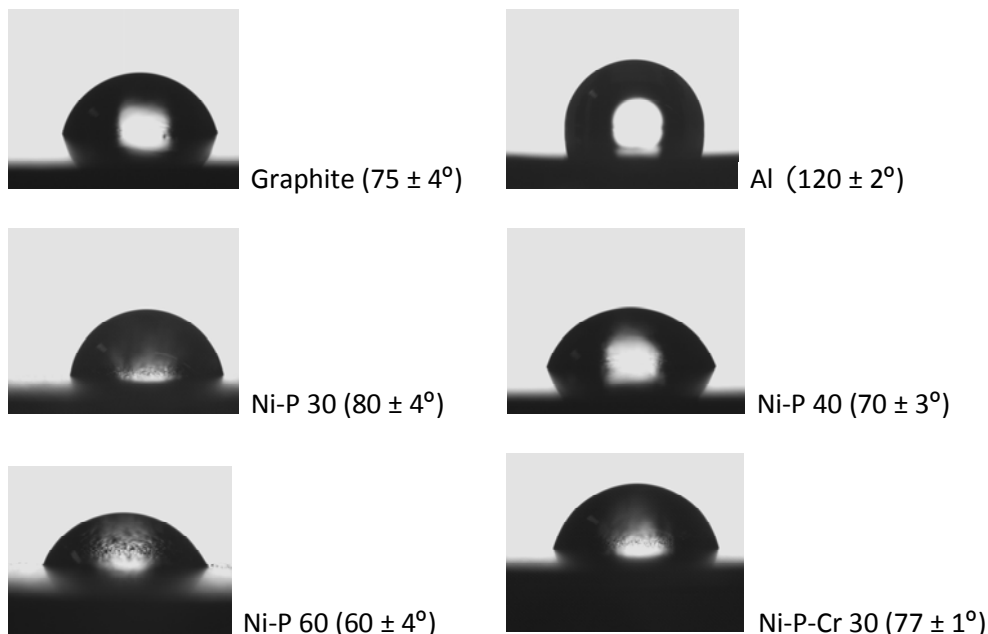


Figura 5.37. Ángulos de contacto de los diferentes recubrimientos antes de ser sometidos a un ensayo de Tafel.

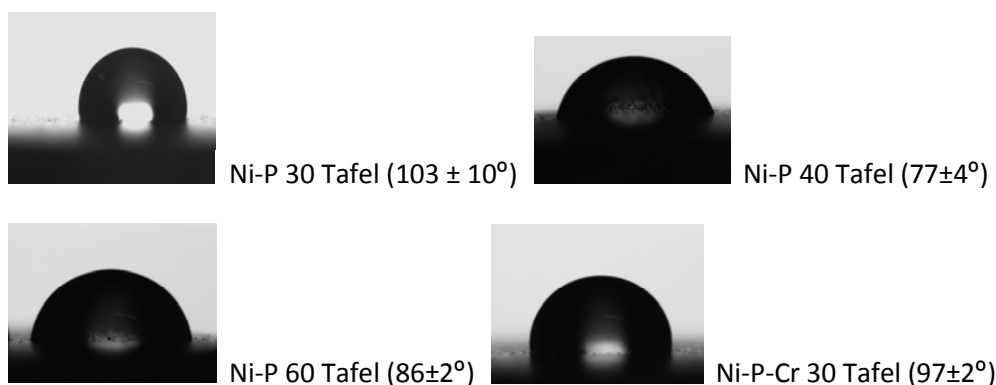


Figura 5.38. Ángulos de contacto de los diferentes recubrimientos tras ser sometidos a un ensayo de Tafel.

Tabla 5.7. Valores de ángulo de contacto para sustratos de Al recubiertos con Ni-P y Ni-P-Cr antes y después de los ensayos de Tafel, a una

Material	Ángulo de contacto
	Antes/Después Tafel
Al	120±2°
Ni-P 30	80±4°/103±10°
Ni-P 40	70±3°/77±4°
Ni-P 60	60±4°/86±2°
Ni-P-Cr 30	77±1°/97±2°

5.3.5. Medidas de rugosidad de recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr sobre sustratos de Al

Con el fin de comprobar qué influencia tienen los procesos de corrosión superficial en la morfología de los recubrimientos y su posible influencia en el valor de ICR, se realizaron medidas de rugosidad de los recubrimientos antes y después de los ensayos de corrosión. La Figura 5.39 y 5.40 muestra las formas de onda y parámetros de rugosidad experimentales correspondientes a las muestras de Ni-P 30, Ni-P 40, Ni-P 60 y Ni-P-Cr 30 en diversas condiciones experimentales.

La Tabla 5.8, muestra a modo de resumen la evolución de los parámetros de rugosidad de las muestras antes y después del ensayo de Tafel. En la misma se observa claramente que las muestras Ni-P 30 tienen los mayores valores en todos los parámetros de rugosidad. Además, salvo en el caso de Al, en el que la rugosidad desciende notablemente, en el resto de muestras, a excepción del recubrimiento de Ni-P-Cr, el parámetro Ra sufre pequeñas modificaciones, obteniéndose valores inferiores después del ensayo. El recubrimiento de Ni-P-Cr es el único en el que el valor de Ra se incrementa ligeramente después del ensayo.

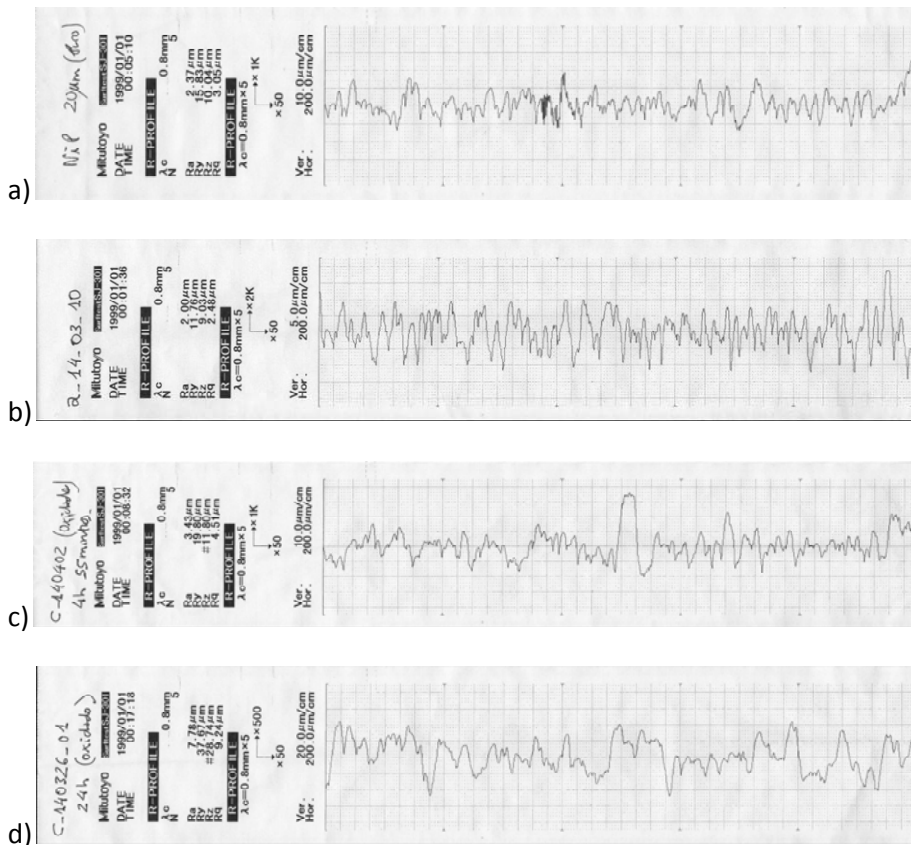


Figura 5.39. Rugosidad superficial de PBs con distintos recubrimientos. a) Ni-P 30. b) Ni-P 30 después de un ensayo de Tafel. c) Ni-P 30 después de un ensayo potentiostático de 4h 55 min. d) Ni-P 30 después de un ensayo potentiostático de 24h.

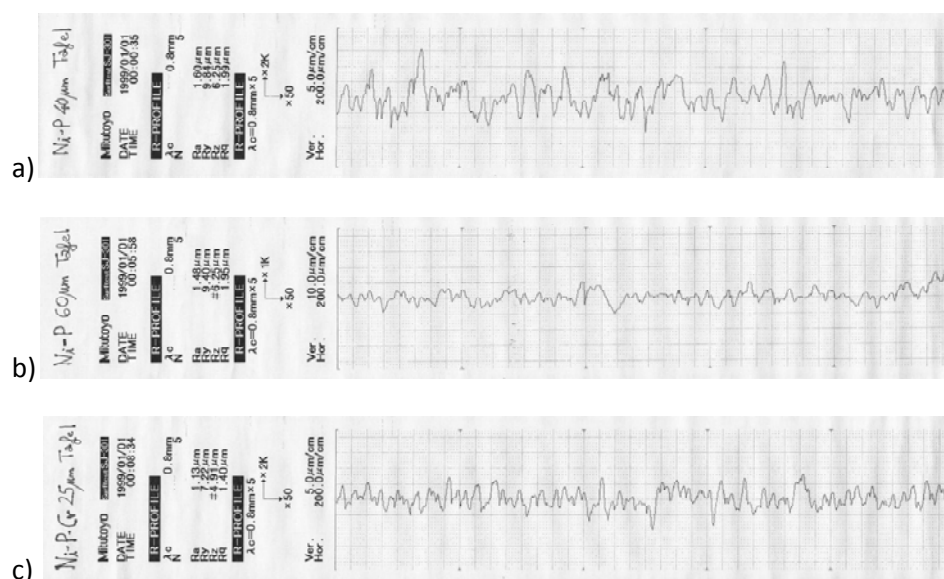


Figura 5.40. Rugosidad superficial de PBs con distintos recubrimientos después de un ensayo de Tafel. a) Ni-P 40. b) Ni-P 60. c) Ni-P-Cr 30.

Tabla 5.8. Valores de la rugosidad superficial de las muestras antes y después de ser sometidas a un ensayo de Tafel.

	Al	Ni-P 30	Ni-P 40	Ni-P 60	Ni-P-Cr 30
	Antes/Después	Antes/Después	Antes/Después	Antes/Después	Antes/Después
Ra(μm)	2.21/0.18	2.37/2	2/1.6	1.62/1.48	0.83/1.13
Ry(μm)	13.56/1.75	15.83/11.86	14.28/9.84	9.16/9.4	5.65/7.22
Rz(μm)	9.63/1.04	10.04/9.03	8.84/6.25	5.6/6.25	3.61/4.91
Rq(μm)	2.82/0.25	3.05/2.48	2.6/1.99	2.08/1.95	1.05/1.4

De los resultados obtenidos se puede concluir que los valores de ICR de los diferentes recubrimientos experimentan un descenso a medida que aumenta la presión de compactación, resultado de un incremento de las áreas de contacto microscópicas [90]. Esto ocurre tanto antes como después de realizar los ensayos de corrosión (ensayos de Tafel).

La rugosidad (Ra), sufre ligeras modificaciones después de los ensayos de corrosión, lo que podría indicar que es la modificación de la composición química superficial de los recubrimientos, resultado del proceso de corrosión, la responsable del incremento del valor del valor de ICR. Aunque el valor de ICR depende de la rugosidad superficial así como de la composición química de la superficie [79], [36], en este caso los óxidos superficiales, visibles al microscopio óptico, podrían ser los causantes de estas variaciones, gobernadas por las propiedades eléctricas de dichos óxidos [74], [90].

5.3.6. Tests de funcionamiento de PEMFC con placas bipolares de Al recubiertas con Ni-P

Utilizando PBs de Al con recubrimientos de Ni-P 40, MEAs BASF de tipo PBI (polybenzimidazole) de alta temperatura [91] (HT-MEAs, acrónimo en inglés de High Temperature Membrane Electrode Assembly), y GDLs H23 15 I3 C1 [75] se montaron dos stacks, de tres y cinco celdas respectivamente. Se utilizaron canales tipo serpentín. Las pruebas se realizaron en el LIFTEC [51] de Zaragoza.

Con el stack de tres celdas se realizaron dos tests de funcionamiento. Un primer test consistió en una prueba de caracterización en la que se demandó un voltaje de 0.11 V/celda, registrando la caída de corriente entregada en función del tiempo. Las condiciones de la prueba se realizaron a una temperatura de 180 °C, una presión en ambos circuitos de gases de 0.2 bar, y una estequiometría de 1.2 y 9 para el hidrógeno y oxígeno respectivamente.

Como se puede observar en la gráfica de la Figura 5.41, el rendimiento del stack disminuyó con el tiempo.

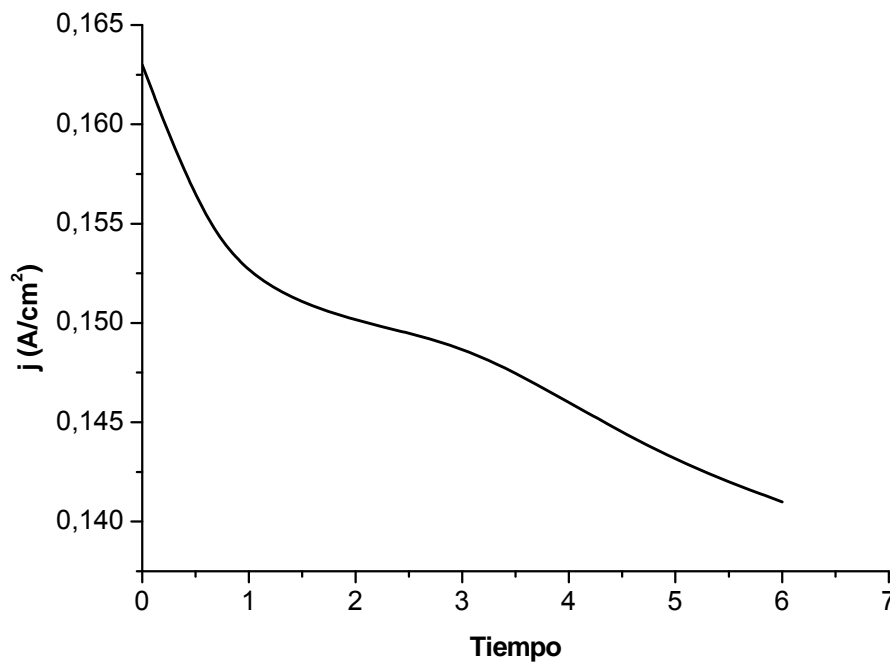


Figura 5.41. Densidad de corriente bajo condiciones de demanda de 0.11V/celda a 180 °C de temperatura, presión en ambos circuitos de gases de 0.2 bar, y una estequiometría de 1.2 y 9 para el hidrógeno y oxígeno.

Se realizó un segundo test de funcionamiento, tomando medidas de voltaje individuales de las monoceldas que componen el stack. Los resultados se muestran en la Tabla 5.9. Se observa un descenso del voltaje con el incremento de la densidad de corriente.

Tabla 5.9. Voltajes individuales de las monoceldas que componen el stack en función de la densidad de corriente.

V1 (V)	V2 (V)	V3 (V)
	0.05 A/cm²	
0.66	0,65	0.68
	0.11 A/cm²	
0.45	0,43	0.49
	0.21 A/cm²	
0.17	0.14	0.25

En las Figuras 5.42 y 5.43 se muestra el montaje, morfología de canales y HT-MEA del stack compuesto por 3 monoceldas.



Figura 5.42. Vista del montaje de las placas con recubrimientos de Ni-P 40 y HT-MEA del stack.



Figura 5.43. Vista de los canales de tipo serpentin, junta de sellado y HT-MEA de una de las monoceldas del stack después del ensayo.

En un tercer test de funcionamiento se utilizó un stack de 5 celdas, con un área activa de $81,23 \text{ cm}^2$, aplicando el protocolo de acondicionamiento de la Tabla 5.10.

Finalmente, una vez acondicionada la pila, se obtuvieron las curvas de polarización y potencia del stack, Tabla 5.11 y Figuras 5.44 y 5.45.

Tabla 5.10. Protocolo de acondicionamiento de pilas PEM utilizado en LIFTEC [51]

HORA	I (A)	j (A/cm ²)	$\lambda=1,45$ $\lambda=9$		VOLTAJES CELDAS INDIVIDUALES							
			Q _{H2} (NI/min)	Q _{O2} (NI/min)	V _{Carga} (V)	V _{Bornes} (V)	P (W)	Ánodo (V)	C-1 (V)	C-2 (V)	C-3 (V)	Cátodo (V)
* Para evitar que la pila trabaje en OCV, fijar una densidad de corriente de 0,01 A/cm ² durante 5 minutos												
8:55	0,81	0,01	0,05	0,15	4,240	4,265	3,45	0,851	0,870	0,852	0,849	0,85
	0,81	0,01										
	0,81	0,01										
	0,81	0,01										
9:00	0,81	0,01			4,280	4,311	3,49	0,866	0,875	0,861	0,859	0,86
** Cambiar la carga a VOLTAJE CONSTANTE, demandar 0,65 V/celda y esperar 20 minutos a que se establezca la corriente												
9:00	11,62	0,14	1,13	3,84	3,25	3,464	40,25	0,705	0,712	0,696	0,685	0,683
9:10	16,54	0,20				3,550	58,72	0,728	0,720	0,710	0,699	0,702
9:20	16,76	0,21				3,552	59,53	0,728	0,718	0,710	0,699	0,702

Tabla 5.11. Resultados obtenidos durante el funcionamiento del stack de 5 monoceldas. Estos datos están representados en las Figuras 5.44 y 5.45.

		$\lambda=1,45$	$\lambda=9$										
*** Cambiar a CORRIENTE CONSTANTE y comenzar CURVA DE POLARIZACIÓN													
HORA	I (A)	j (A/cm ²)	Q _{H2} (NI/min)	Q _{O2} (NI/min)	V _{Carga} (V)	V _{Bornes} (V)	P (W)	Ánodo (V)	C-1 (V)	C-2 (V)	C-3 (V)	Cátodo (V)	
9:30	0,00	OCV	0,050	0,050	5,03	5,04	0,00	1,008	1,002	1,013	1,014	1,012	
	0,10	0,001	0,050	0,050	4,85	4,857	0,49	0,973	0,965	0,973	0,968	0,973	
	0,50	0,006	0,050	0,095	4,49	4,503	2,25	0,907	0,899	0,898	0,894	0,902	
9:35	0,81	0,010	0,050	0,153	4,34	4,359	3,53	0,878	0,87	0,868	0,866	0,874	
	1,00	0,012	0,056	0,189	4,26	4,285	4,29	0,4863	0,855	0,854	0,852	0,859	
9:40	2,00	0,025	0,112	0,378	4,06	4,107	8,21	0,829	0,821	0,819	0,815	0,823	
	4,00	0,049	0,224	0,756	3,83	3,913	15,65	0,792	0,789	0,78	0,776	0,783	
	6,00	0,074	0,335	1,135	3,67	3,784	22,70	0,767	0,759	0,755	0,749	0,755	
9:45	8,00	0,098	0,447	1,513	3,54	3,689	29,51	0,749	0,74	0,736	0,729	0,734	
	10,00	0,123	0,559	1,891	3,42	3,603	36,03	0,733	0,724	0,72	0,712	0,717	
	12,00	0,148	0,671	2,269	3,31	3,532	42,38	0,719	0,712	0,706	0,697	0,702	
9:50	14,00	0,172	0,782	2,647	3,21	3,48	48,72	0,71	0,703	0,697	0,686	0,69	
	16,00	0,197	0,894	3,025	3,13	3,425	54,80	0,7	0,693	0,686	0,675	0,676	
9:55	18,00	0,222	1,006	3,404	3,04	3,375	60,75	0,691	0,683	0,676	0,644	0,667	
	20,00	0,246	1,118	3,782	2,96	3,333	66,66	0,684	0,676	0,669	0,655	0,659	
10:00	25,00	0,308	1,397	4,727	2,76	3,236	80,90	0,67	0,662	0,657	0,638	0,637	
	30,00	0,369	1,677	5,673	2,58	3,149	94,47	0,653	0,644	0,634	0,616	0,614	
10:05	35,00	0,431	1,956	6,618	2,41	3,075	107,63	0,642	0,63	0,621	0,599	0,597	
	40,00	0,492	2,235	7,563	2,24	2,996	119,84	0,627	0,616	0,605	0,583	0,572	
10:10	45,00	0,554	2,515	8,509	2,08	2,93	131,85	0,621	0,603	0,592	0,568	0,493	
	50,00	0,616	2,794	9,454	1,76	2,805	140,25	0,6	0,58	0,579	0,559	0,487	
10:15	60,00	0,739	3,353	11,345	1,30	2,402	144,12	0,552	0,515	0,492	0,451	0,358	

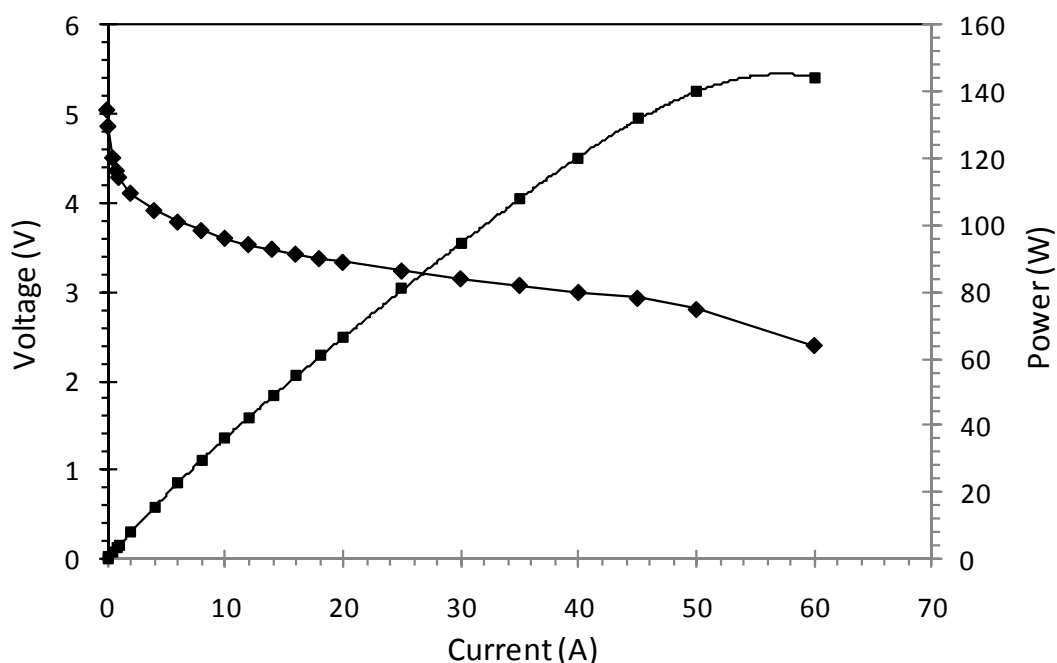


Figura 5.44. Curvas de polarización y de potencia del stack de 5 monoceldas.

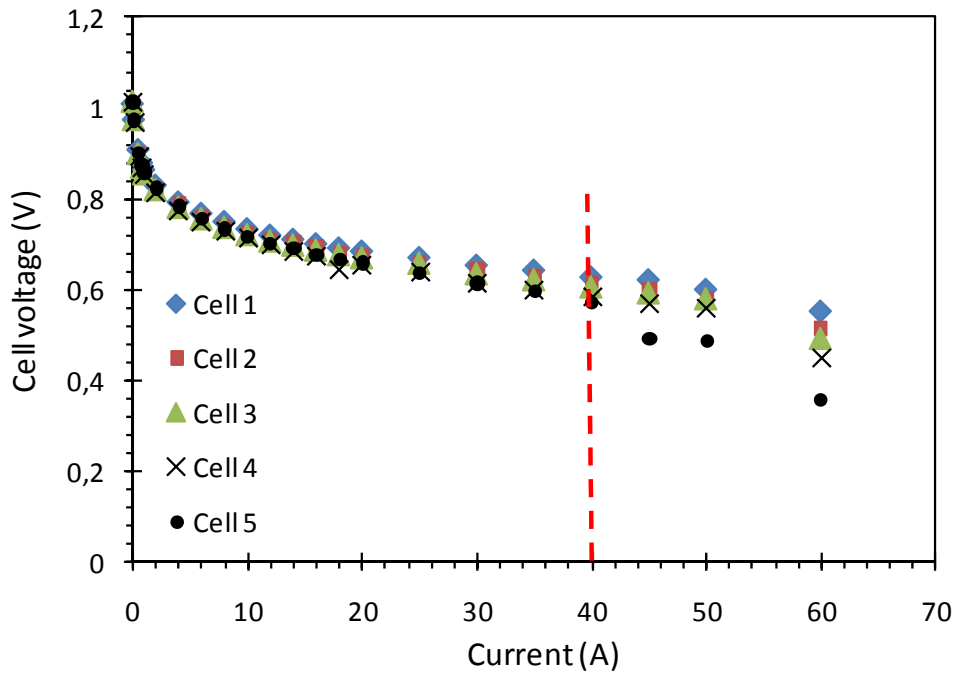


Figura 5.45. Evolución con el tiempo de los valores de potencial de las cinco monoceldas que componen el stack.

Una vez obtenidas las curvas de polarización y de potencia, el stack se desmontó para comprobar el estado de la superficie de las placas. Como se puede apreciar en la Figura 5.46, se produjeron depósitos durante el funcionamiento de la pila. En ocasiones, dichos depósitos llegan a obstruir los canales de flujo. Con el fin de analizar la composición de estos depósitos se realizaron medidas de Difracción de Rayos X, espectroscopia Raman y SEM-EDX. Estos análisis se realizaron en los equipos de los servicios generales de Investigación de la UPV-EHU, LASPEA [92].



Figura 5.46. Estado superficial de las placas de Al recubiertas de Ni-P 40, después del test de funcionamiento. Se observaron depósitos tanto en el interior como fuera de los canales de flujo.

El análisis de los depósitos por difracción de Rayos X, no aportó información alguna, ya que la muestra resultó ser amorfa, con ausencia total de señales que pudieran aportar alguna información sobre la composición de dicho compuesto. Ver Figura 5.47.

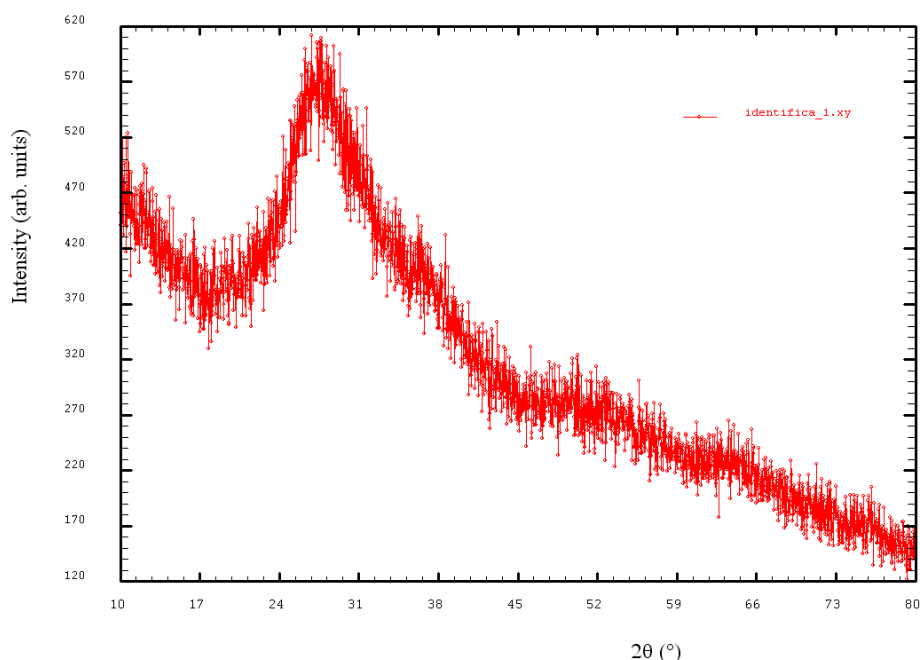


Figura 5.47. Espectro de difracción de Rayos X del depósito de la superficie de la placa. La ausencia de picos, representativos de estructuras cristalinas, nos indica que dicho recubrimiento tiene una estructura amorfa.

Se realizó también un estudio superficial mediante espectroscopia Raman, que tampoco aportó ninguna información relevante sobre el tipo de recubrimiento, ver Figura 5.48.

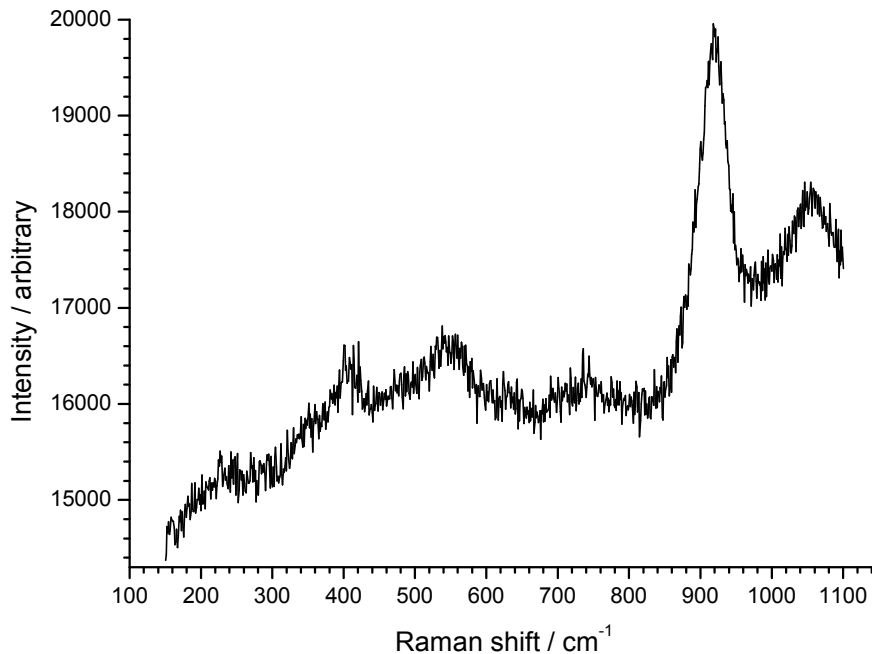


Figura 5.48. Espectro Raman del residuo depositado en las placas de Al recubiertas de Ni-P 40 durante el funcionamiento del stack. Equipo: Renishaw Invia; Condiciones: Laser: 785nm (Torsana), Potencia: 10% (unos 15 mW), Objetivo: 50x, Tiempo x acumulaciones: 20s x 5.

Por último, la Figura 5.49 corresponde a una imagen obtenida por SEM del depósito. En dicha imagen se representan las tres zonas analizadas por EDX ("Spectrum 1, 2 y 3), cuyas composiciones se detallan en la Tabla 5.12. En la Figura 5.51 se observa la misma zona que en la Figura 5.48, pero con una mayor ampliación.

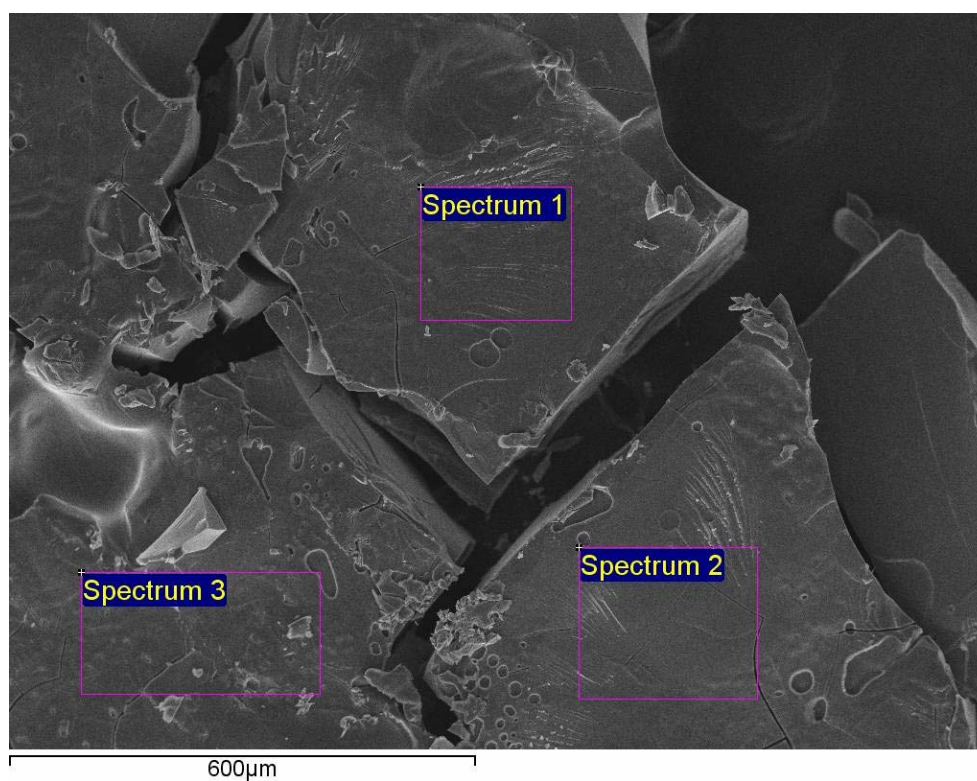


Figura 5.49. Imagen de SEM obtenida de los depósitos. Las zonas señaladas como “spectrum” 1, 2, 3, corresponden a las zonas analizadas por EDX. Las medidas se realizaron con un equipo Carl Zeiss EVO 40 con EDS X-MAX de Oxford Instruments.

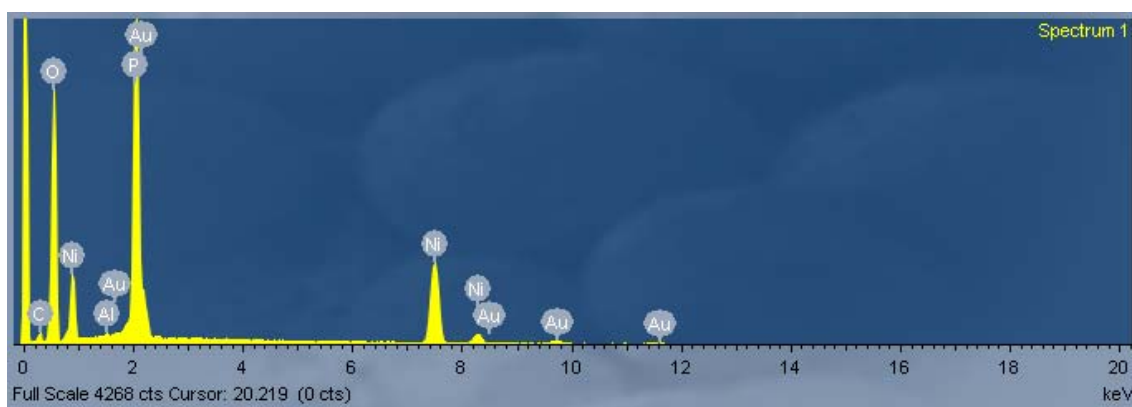


Figura 5.50. Composición superficial de la zona marcada como “Spectrum 1” de la Figura 5.49.

Tabla 5.12. Composición del depósito, obtenido mediante SEM-EDX, de las tres zonas señaladas en la Figura 5.49.

Processing option : All elements analysed (Normalised)						
All results in weight%						
<i>Spectrum</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Ni</i>	<i>Total</i>	
Spectrum 1	7,6	42,5	21,04	28,86	100	
Spectrum 2	6,62	45,98	20,83	26,56	100	
Spectrum 3	7,66	43,85	20,87	27,62	100	
Mean	7,29	44,11	20,91	27,68	100	
Std. deviation	0,58	1,76	0,11	1,15		
Max.	7,66	45,98	21,04	28,86		
Min.	6,62	42,5	20,83	26,56		

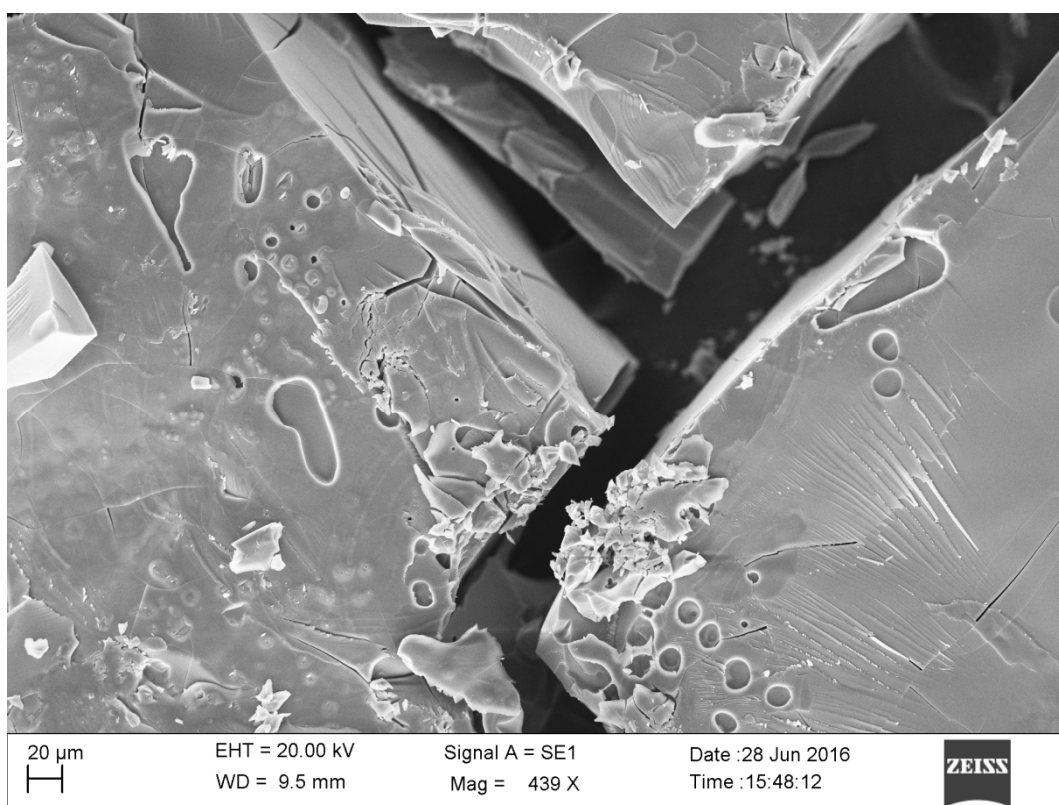


Figura 5.51. Imagen SEM de la superficie del residuo presente en la superficie de las placas de Al recubiertas de Ni-P 40, después del funcionamiento del stack.

5.4. Conclusiones

Como se ha podido comprobar, durante el funcionamiento del stack, se produce una disminución del rendimiento de la pila, debido probablemente a la formación de depósitos sobre la superficie de las placas. En este caso, las MEAs de alta temperatura utilizadas son de tipo PBI, que utilizan ácido fosfórico como electrolito. Este ácido permite la conducción de protones a temperaturas de funcionamiento más elevadas que la correspondiente al punto de ebullición del agua sin humidificación externa. El ácido fosfórico está fuertemente ligado a la matriz de la membrana de PBI, reteniendo el ácido y disminuyendo su tensión de vapor, evitando así la evaporación del ácido. Por lo tanto, se debería evitar, durante el funcionamiento del stack, el contacto de la membrana con el agua líquida con el fin de que no se produzca la lixiviación del ácido fosfórico y este sea arrastrado por el agua, causando daños irreparables en la MEA. Los protocolos de arranque y parada del stack están diseñados para ello, de manera que nunca exista agua en estado líquido en los canales de la pila de combustible por debajo de los 100 °C.

A la vista de los resultados semicuantitativos obtenidos por SEM-EDX, un posible origen de los depósitos generados sobre las placas podría ser la fuga de ácido fosfórico de la MEAs hacia los canales de flujo. A pesar de las medidas tomadas en los protocolos de arranque y parada del stack para evitar el lixiviado del fósforo hacia los canales de flujo, el fósforo fugado habría reaccionado en medio ácido con el níquel superficial de los recubrimientos. Esto originaría el descenso del rendimiento de la pila. El hecho de que el depósito generado sea amorfo, como se ha demostrado por Difracción de Rayos X, ha dificultado su caracterización.

La fuente de níquel de los depósitos tiene que proceder de manera forzosa de los recubrimientos de las placas de Al de la pila. La superficie de las placas, sometida a procesos de corrosión en medio ácido y elevados potenciales, liberaría níquel. Este elemento por un lado pasaría a formar parte del film de óxidos superficial y por otro, estaría disponible para reaccionar con el ácido fosfórico liberado de la MEA, generando los depósitos. Se ha demostrado que estos óxidos superficiales, aunque mejoran el ángulo de contacto (mejorando por lo tanto las propiedades hidrófobas de la superficie), incrementan el valor de ICR, con lo que se sumarían al efecto negativo que tienen los depósitos en el rendimiento global de la pila.

Teniendo en cuenta los requerimientos establecidos por el DOE para el funcionamiento y durabilidad de placas bipolares de PEMFCs, Tabla 5.13, y si comparamos estos requisitos con los valores obtenidos para las placas recubiertas de Ni-P 40 de los ensayos de corrosión ex-situ en entornos de simulación anódica y catódica, los valores obtenidos para los recubrimientos de Ni-P se sitúan por encima de los datos de referencia del DOE.

En la Tabla 5.13 se reflejan los requerimientos del departamento de energía (DOE) respecto a las propiedades que han de cumplir las placas bipolares [93], [94]. Los parámetros de funcionamiento de los recubrimientos propuestos deberían alcanzar o acercarse a los valores reflejados en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13. Objetivos del DOE* para placas bipolares de PEMFC

Propiedades	Valor (Objetivos para 2020)
Resistencia de contacto interfacial ICR	$140 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2} < 10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ [95];
Corrosión, ánodo $\mu\text{A} / \text{cm}^2$	$< 1 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$
Corrosión, cátodo $\mu\text{A} / \text{cm}^2$	$< 1 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$
Conductividad eléctrica	$> 100 \text{ S} / \text{cm}$
Resistencia específica por área	$0.01 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$
Costo	$3 \text{ \$} / \text{kW}$

(*)(DOE, acrónimo en inglés de *United States Department of the Energy*)

5.5. Referencias

- [1] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. *Solid State Ionics* 1981;3–4:359-363.
- [2] Johanna Ivy. Summary of Electrolytic Hydrogen Production Milestone Completion Report 2004. National Renewable Energy Laboratory. Operated for the U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy by Midwest Research Institute Battelle. OSTI Identifier:15009552.
- [3] S. Stucki, A. Schuler, M. Constantinescu. Coupled CO₂ recovery from the atmosphere and water electrolysis: feasibility of a new process for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 1995; 20; 8: 653-663.
- [4] Diogo M. F. Santos, César A. C. Sequeira. Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Quim. Nova* 2013; 36; 8: 1176-1193.
- [5] Kazuo Onda, Takahiro Kyakuno, Kikuo Hattori, Kohei Ito. Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis. *Journal of Power Sources* 2004; 132: 64–70.
- [6] B. Laoun. Thermodynamics aspect of high pressure hydrogen production by water electrolysis. *Revue des Energies Renouvelables* 2007; 10; 3: 435 – 444.
- [7] Hydrogen Energy Systems, LCC. Dirección URL: <http://heshydrogen.com/hydrogen-fuel-cost-vs-gasoline/> [Consulta: 04 abril 2016].
- [8] Jeff Tollefson. Fuel of the Future ?. *NATURE* 2010; 464: 29 April.
- [9] Allen Hermann, Tapas Chaudhuri, Priscila Spagnol. Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 2005; 30: 1297-1302.
- [10] Reza Taherian. A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection. *Journal of Power Sources* 2014; 265: 370-390.
- [11] Shahram Karimi, Norman Fraser, Bronwyn Roberts, Frank R. Foulkes. A Review of Metallic Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials and Fabrication Methods. Hindawi Publishing Corporation *Advances in Materials Science and Engineering* 2012; ID 828070; doi:10.1155/2012/828070.
- [12] Renato A. Antunes, Mara Cristina L. Oliveira, Gerhard Ett, Volkmar Ett. Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35: 3632-3647.
- [13] Dirección URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_alloy. [Consulta: 6 mayo 2016].
- [14] Rungsima Yeetsorn, Michael W. Fowler and Costas Tzoganakis. A Review of Thermoplastic Composites for Bipolar Plate Materials in PEM Fuel Cells, Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry 2011; Dr. John Cuppoletti (Ed.), ISBN: 978-953-307-351-4, InTech, Dirección URL: <http://www.intechopen.com/books/nanocomposites-with-unique-properties-and-applications-in-medicineand-industry/a-review-of-thermoplastic-composites-for-bipolar-plate-materials-in-pem-fuel-cells>. [Consulta: 04 abril 2016].
- [15] Kai Feng, Guosong Wu, Zhuguo Li, Xun Cai, Paul K. Chu. Corrosion behavior of SS316L in simulated and accelerated PEMFC environments. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011; 36: 13032–13042.
- [16] N.D. Nam, I.J. Park, J.G. Kim, P.H. Tai, D H Yoon. Electrochemical behavior of CrN coating for polymer electrolyte membrane fuel cell. *PHYSICA SCRIPTA IOP PUBLISHING* 2010; T139; 014016: (5pp) doi:10.1088/0031-8949/2010/T139/014016.
- [17] Dongming Zhang, Liangtao Duan, Lu Guo, Wei-Hsing Tuan. Corrosion behavior of TiN-coated stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35: 3721-3726.
- [18] Jeng-Yu Lin, Che-Yu Lin, Shih-Kang Liu, Chi-Chao Wan, Yung-Yun Wang. Characterization of electroless Ni-based alloys for use in bipolar plates of direct methanol fuel cells. *Surface & Coatings Technology* 2010; 205: 2251–2255.

- [19] Zhiming Gao, Song Zhao, Ying Wang, Xin Wang, Lijuan Wen. Corrosion Behavior and Wear Resistance Characteristics of Electroless Ni-P-CNTs Plating on Carbon Steel. *International Journal of Electrochemical Science* 2015; 10: 637–648.
- [20] A. Zarebidaki, S.R. Allahkaram. Effect of heat treatment on the properties of electroless Ni–P–carbon nanotube composite coatings. *Micro & Nano Letters* 2012; 7: 90–94 .
- [21] Ji-lan Kong, Shang-qi Zhou, Qin Ren, Xi Zhang. Study of Electroless Ni-P-CNTs Composite Plating. *Chinese Journal of Chemical Physics* 2006; 19; 3; June.
- [22] M. Alishahi, S. M. Hosseini, S. M. Monirvaghefi, A. Saatchi. Synthesis and passivation behavior of electroless Ni–P–CNT composite coating. *Materials and Corrosion* 2013, 64, No. 3. DOI: 10.1002/maco.201106136.
- [23] Kai Feng, Zhuguo Li, Xun Cai, Paul K. Chu. Corrosion behavior and electrical conductivity of niobium implanted 316L stainless steel used as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Surface & Coatings Technology* 2010; 205: 85–91.
- [24] Kwang Min Kim, Kyoo Young Kim. A new alloy design concept for austenitic stainless steel with tungsten modification for bipolar plate application in PEMFC. *Journal of Power Sources* 2007; 173: 917–924.
- [25] Kai Feng, Zhuguo Li, Xun Cai, Paul K. Chu. Silver implanted 316L stainless steel as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Materials Chemistry and Physics* 2011; 126: 6–11.
- [26] José Barranco, Félix Barreras, Antonio Lozano, Ana M. Lopez, Vicente Roda, Jesús Martín, Mario Maza, Gonzalo G. Fuentes, Eluxka Almandoz. Cr and Zr/Cr nitride CAE-PVD coated aluminum bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35: 11489-11498.
- [27] José Barranco, Félix Barreras, Antonio Lozano, Mario Maza. Influence of CrN-coating thickness on the corrosion resistance behaviour of aluminium-based bipolar plates. *Journal of Power Sources* 2011; 196: 4283-4289.
- [28] Songlin Mu, Wenfang Li, Jun Du. The effect of nonmetallic element P in electroless Ni-P coating on the passivation process during chemical conversion treatment. *Surface and Interface Analysis* 2014. (wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/sia.5690
- [29] M. Trzaska. Studies of the structure and properties of Ni-P and Ni-P/Si₃N₄ surface layers deposited on aluminum by the electroless method. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 2010; 43; 1.
- [30]] Jothi Sudagar, K. Venkateswarlu, Jainshe Lian. Dry Sliding Wear Properties of a 7075-T6 Aluminum Alloy Coated with Ni-P (h) in Different Pretreatment Conditions. *Journal of Materials Engineering and Performance* 2010; 19: 810-818.
- [31] L., Gil, L Jiménez, A.C. Castro, E.S. Puchi-Cabrera, M. H. Staia. Evaluation of the effect of Ni-P coating on the corrosion resistance of the aluminium 7075 T6 alloy. *REVISTA DE METALURGIA* 2008; 44: 66-73; ISSN: 0034-8570.
- [32] Chien-Hung Lin, Sung-Ying Tsai. An investigation of coated aluminium bipolar plates for PEMFC. *Applied Energy* 2012; 100: 87–92.
- [33] Amani E. Fetohi, R.M. Abdel Hameed, K.M. El-Khatib, Eglal R. Souaya. Ni-P and Ni-Co-P coated aluminum alloy 5251 substrates as metallic bipolar plates for PEM fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37: 7677-7688.
- [34] Amani E. Fetohi, R.M. Abdel Hameed, K.M. EleKhatib , Eglal R. Souaya. Study of different aluminum alloy substrates coated with Ni-Co-P as metallic bipolar plates for PEM fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012; 37: 10807-10817.
- [35] R.B. Diegle, N.R. Sorensen, C.R. Clayton, M.A.Helfand, Y.C. Yu. An XPS Investigation into the Passivity of an Amorphous Ni-20P Alloy. *J. Electrochem. Soc.:ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY* May 1988: 1085-1092.
- [36] Sung-chul Kim, Shin-ichi Yamaura, Akihiro Makino, Akihisa Inoue. Production of Ni-P Amorphous Alloy-Coated Bipolar Plate for PEM Fuel Cell by Electro-Less Plating. *The Japan Institute of Metals. Materials Transactions* 2011; Vol. 52; 4: 709-713.

- [37] Jeng-Yu Lin, Che-Yu Lin, Shih-Kang Liu, Chi-Chao Wan, Yung-Yun Wang. Characterization of electroless Ni-based alloys for use in bipolar plates of direct methanol fuel cells. *Surface & Coatings Technology* 2010; 205: 2251–2255.
- [38] Songlin Mu, Ning Li, Deyu Li, Liying Xu. Corrosion behavior and composition analysis of chromate passive film on electroless Ni-P coating. *Applied Surface Science* 2010; 256: 4089–4094.
- [39] Sha-wei Tang, Cui-ju Wang, Ya-Li Sun, Jin Hu. A study of corrosion resistance and formation characteristics of electroless Ni–P alloy coatings on A18B4O33w/6061 Al composite with a simple surface pre-treatment. *Surface & Coatings Technology* 2010; 205: 43–49.
- [40] M.P. Brady, H.Wang, B.Yang, J.A. Turner, M. Bordignon, R. Molins, M. Abd Elhamid, L. Lipp, L.R.Walker. Growth of Cr-Nitrides on commercial Ni–Cr and Fe–Cr base alloys to protect PEMFC bipolar plates. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007; 32: 3778 – 3788.
- [41] Choong-Hyun Lee, Yang-Bok Lee, Kyung-Min Kim, Min-Gun Jeong, Dae-Soon Lim. Electrically conductive polymer composite coating on aluminum for PEM fuel cells bipolar plate. *Renewable Energy* 2013; 54: 46-50.
- [42] Shine Joseph, J.C. McClure, P.J. Sebastian, J. Moreira, Edgar Valenzuela. Polyaniline and polypyrrole coatings on aluminum for PEM fuel cell bipolar plates. *Journal of Power Sources* 2008; 177: 161–166.
- [43] Renato A. Antunes, Mara C.L. de Oliveira, Gerhard Ett, Volkmar Ett. Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance. *Journal of Power Sources* 2011; 196: 2945–2961.
- [44] Selim Kara, Ertan Arda, Fahrettin Dolastir, Önder Pekcan. Electrical and optical percolations of polystyrene latex–multiwalled carbon nanotube composites. *Journal of Colloid and Interface Science* 2010; 344: 395–401.
- [45] Ye.P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, E.V. Lebedev. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *European Polymer Journal* 2002; 38: 1887–1897.
- [46] Y. Hung, Performance evaluation and characterization of metallic bipolar plates in a Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cell, in: *Materials Science and Engineering* 2010; Stony Brook University. UMI Number: 3444152.
- [47] Dirección URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nafion>. [Consulta: 09 mayo 2016].
- [48] Dirección URL: <http://fuelcellstore.com/membranes/nafion>. [Consulta: 09 mayo 2016].
- [49] Joachim Scherer, Daniel Münter, Raimund Ströbel. Influence of Metallic Bipolar Plates on the Durability of Polymer Electrolyte Fuel Cells. Chapter: *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Springer New York 2009. pp 243-255. DOI 10.1007/978-0-387-85536-3_11. Online ISBN 978-0-387-85536-3.
- [50] Wolf Vielstich, Arnold Lamm, Hubert A. Gasteiger (Editors). *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, 4 Volume Set. Wiley March 2003. 3826 pages. ISBN: 978-0-471-49926-8.
- [51] Laboratorio de Investigación en Tecnologías de la Combustión. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Universidad de Zaragoza. Dirección URL: <http://ideafix.litec.csic.es/index.html>. [Consulta: 10 mayo 2016].
- [52] AIN, Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies, Cordovilla, ES-31191 Pamplona, Spain. ain_tech. División tecnológica dedicada al asesoramiento tecnológico transversal. Dirección URL: <http://www.ain.es/tech/areas-de-actividad/ingenieria-de-superficies/tecnologias/energia/>. [Consulta: 10 mayo 2016].
- [53] Dirección URL: <http://www.fagesbosch.com/>. [Consulta: 10 mayo 2016].
- [54] Dirección URL: <http://www.tecnocrom.es/>. [Consulta: 10 mayo 2016].
- [55] Dirección URL: Technical Plan Fuel Cells 2012 DOE technical targets for bipolar plates Table 3.4.15. Dirección URL: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf. [Consulta: 24 mayo 2016].
- [56] P. Vijaya Kumar, G. Madhusudhan Reddy, K. Srinivasa Rao. Microstructure, mechanical and corrosion behavior of high strength AA7075 aluminium alloy friction stir welds - Effect of post weld heat treatment. *Defence Technology* 2015; 11: 362-369.
- [57] Dirección URL: http://www.struers.com/default.asp?doc_id=895. [Consulta: 17 mayo 2016].
- [58] Dirección URL: <http://www.metallographic.com/Brochures/SiCpaper.pdf>. [Consulta: 19 mayo 2016].

- [59] Leidy Janeth Ramirez Medina. Fatiga de aleaciones de aluminio aeronáutico con nuevos tipos de anodizado de bajo impacto ambiental y varios espesores de recubrimiento. Universidad de la Coruña. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y puertos. Doctorado en Ingeniería Civil 2010.
- [60] Dirección URL: <http://www.scribner.com/software/scribner-associates-software-downloads/156-corrware-and-corrview-software-downloads>. [Consulta: 26 mayo 2016].
- [61] Florian Mansfeld. Simultaneous Determination of Instantaneous Corrosion Rates and Tafel Slopes from Polarization Resistance Measurements. *J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY* April 1973.
- [62] L. Gil , L Jiménez, A.C. Castro, E.S. Puchi-Cabrera, M. H. Staia. Evaluation of the effect of Ni-P coating on the corrosion resistance of the aluminium 7075 T6 alloy. *REVISTA DE METALURGIA (ENERO-FEBRERO)* 2008; 44: 66-73.
- [63] T. Mimani, S.M. Mayanna. The effect of microstructure on the corrosion behaviour of electroless Ni-P alloys in acidic media. *Surface and Coatings Technology* 1996; 79: 246 251.
- [64] Dirección URL: <http://www.aalco.co.uk/literature/files/aalco-aluminium.pdf>. [Consulta: 01 junio 2016].
- [65] Dirección URL: <http://es.webqc.org/molecular-weight-of-NiP.html>. [Consulta: 01 junio 2016].
- [66] Dirección URL: <http://www.lenntech.com/calculators/molecular/molecular-weight-calculator.htm>. [Consulta: 01 junio 2016].
- [67] Dirección URL: <http://www.crpmeccanica.com/PDF/aluminium-7075-t6-7075-t651.pdf>. [Consulta: 01 junio 2016].
- [68] Dirección URL: <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA7075T6>. [Consulta: 01 junio 2016].
- [69] Dirección URL: http://www.nickel-alloys.net/nickel_chrome_alloys.html. [Consulta: 01 junio 2016].
- [70] D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turpin, S.J. Rowen. Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* 2000; 30: 101-105.
- [71] Heli Wang, Mary Ann Sweikart, John A. Turner. Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 2003; 115: 243–251.
- [72] Shuo-Jen Lee, Ching-Han Huang, Jian-Jang Lai, Yu-Pang Chen. Corrosion-resistant component for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 2004; 131: 162–168.
- [73] Ching-Yuan Bai, Ming-Der Ger, Min-Sheng Wu. Corrosion behaviors and contact resistances of the low-carbon steel bipolar plate with a chromized coating containing carbides and nitrides. *International journal of hydrogen energy* 2009; 34:6778–6789.
- [74] Tse-Min Wen, Kung-Hsu Hou, Ching-Yuan Bai, Ming-Der Ger, Po-Hsiu Chien, Shuo-Jen Lee. Corrosion behaviour and characteristics of reforming chromized coatings on SS 420 steel in the simulated environment of proton exchange membrane fuel cells. *Corrosion Science* 2010; 52: 3599–3608.
- [75] Dirección URL: http://www.freudenbergfuelcellproducts.com/sites/default/files/2014-12-15_technical_data_sheet_gdl.pdf. [Consulta: 04 abril 2016].
- [76] Dirección URL: <http://www.tecnimetsa.es/Soportes-manuales-imada.htm>. [Consulta: 18 mayo 2016].
- [77] Dirección URL: http://www.specialtytapes.net/double-coated-tapes-acrylic-silicone-film-c-103_71_73-l-en.html. [Consulta: 25 mayo 2016].
- [78] Chao Du, Pingwen Ming, Ming Hou, Jie Fu, Qiang Shen, Dong Liang, Yunfeng Fu, Xiaokuan Luo, Zhigang Shao, Baolian Yi. Preparation and properties of thin epoxy/compressed expanded graphite composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 2010; 195: 794–800.
- [79] Ching-Yuan Bai, Tse-Min Wen, Kung-Hsu Hou, Nen-Wen Pu, Ming-Der Ger. The characteristics and performance of AISI 1045 steel bipolar plates with chromized coatings for proton exchange membrane fuel cells. *International journal of hydrogen energy* 2011; 36 : 3975-3983.
- [80] Amani E. Fetohi, R.M. Abdel Hameed, K.M. El-Khatib. Ni-P and Ni-Mo-P modified aluminium alloy 6061 as bipolar plate material for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 2013; 240: 589-597.

- [81] G. S. Cargill III .Structural Investigation of Noncrystalline Nickel - Phosphorus Alloys. *Journal of Applied Physics* 1970; 41: 12; doi: 10.1063/1.1658310.
- [82] S Yamaura, S C Kim, A Inoue. Ni-based amorphous alloy-coating for bipolar plate of PEM fuel cell by electrochemical plating. *Journal of Physics: Conference Series* 2013; 417; doi:10.1088/1742-6596/417/1/012029.
- [83] D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turpin, S.J. Rowen. Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* 2000; 30: 101-105.
- [84] Yue Hung. Performance Evaluation and Characterization of Metallic Bipolar Plates in a Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell. Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering Stony Brook University December 2010. UMI Number: 3444152
- [85] V. Mishra, F. Yang,R. Pitchumani. Measurement and Prediction of Electrical Contact Resistance Between Gas Diffusion Layers and Bipolar Plate for Applications to PEM Fuel Cells. *Transactions of the ASME* 2004; 1: 2-9.
- [86] L. Kogut, K. Komvopoulos. Electrical contact resistance theory for conductive rough surfaces. *Journal of Applied Physics* 94, 3153 (2003); doi: 10.1063/1.1592628.
- [87] Cabir Turan, Omer Necati Cora, Muammer Koc. Effect of manufacturing processes on contact resistance characteristics of metallic bipolar plates in PEM fuel cells. *International journal of hydrogen energy* 2011;36: 12370-12380.
- [88] Shuo-Jen Lee, Chi-Yuan Lee, Kung-Ting Yang, Yu-Ming Lee, Yuan-Jhe Chang, Chen-Lin Ho. The Surface Morphology Effects of a Metallic Bipolar Plate on the Interfacial Contact Resistance of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *International Journal of Green Energy* 2013; 10: 739-753; DOI: 10.1080/15435075.2012.727114 .
- [89] Chao Du, Pingwen Ming, Ming Hou, Jie Fu, Qiang Shen, Dong Liang,Yunfeng Fu, Xiaokuan Luo, Zhigang Shao, Baolian Yi. Preparation and properties of thin epoxy/compressed expanded graphite composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 2010; 195: 794–800.
- [90] A.Kraytsberg, M. Auinat, Y. Ein-Eli. Reduced contact resistance of PEM fuel cell’s bipolar plates via surface texturing. *Journal of Power Sources* 2007; 164: 697–703.
- [91] Dirección URL: https://www.advent-energy.com/prod_ht_pem.aspx. [Consulta: 07 junio 2016].
- [92] Laboratorio singular de multiespectroscopias acopladas (Raman-LASPEA). Dirección URL: <https://www.ehu.es/es/web/sgiker/multiespektroskopia-akoplatuen-laborategi-berezia-aurkezpena>. [Consulta: 29 junio 2016].
- [93] Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan: Dirección URL: <http://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-technologies-office-multi-year-research-development-and-demonstration-plan>. [Consulta: 04 abril 2016].
- [94] Technical Plan Fuel Cells 2012 DOE technical targets for bipolar plates Table 3.4.15. Dirección URL: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf . [Consulta: 04 abril 2016].
- [95] Heli Wang, Mary Ann Sweikart, John A. Turner. Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 2003; 115: 243–251.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a lighter blue ring around its center. These circles are arranged in a vertical line, with the largest at the top, a medium one in the middle, and a large one at the bottom right. Thin blue lines extend from the top-left and top-right corners towards the circles, creating a sense of depth and perspective.

Capítulo 6

Estudio del comportamiento frente a la corrosión, mediante EIS, de recubrimientos de Ni-P-(Cr) en entornos simulados de funcionamiento catódico

CAPÍTULO 6: Estudio del comportamiento frente a la corrosión, mediante EIS, de recubrimientos de Ni-P-(Cr) en entornos simulados de funcionamiento catódico	189
6.1. Introducción	189
6.2. Procedimiento experimental.....	190
6.2.1. Deposición del recubrimiento	190
6.2.2. Tests de corrosión.	190
6.3. Resultados experimentales	197
6.3.1. Deconvolución de procesos de polarización y distribución de los tiempos de relajación, DRT	197
6.3.1.1. Cálculo de DRT.....	199
6.3.1.2. Pre-procesamiento de las curvas de Nyquist	207
6.3.1.3. Cálculo de DRTs de datos experimentales de impedancia, utilizando DRTtools	211
6.3.2. Estudio de la degradación en los diferentes recubrimientos propuestos de las PBs mediante las curvas de Nyquist y diagramas de Bode.....	219
6.3.2.1. Ajuste de los datos experimentales de EIS de los diferentes recubrimientos propuestos a los modelos de circuitos equivalentes, ECM, a partir de las curvas de Nyquist	219
6.3.2.2. Relación entre los cambios en las áreas de procesos de polarización DRT respecto a los cambios en los valores de resistencia de polarización, R_p , de las curvas de Nyquist	223
6.3.2.3. Análisis de los datos del diagrama de Bode para obtener parámetros asociados a los modelos ECM	224
6.3.2.4. Tablas comparativas de los resultados obtenidos mediante ECM, diagramas de Bode y DRT	227
6.5. Referencias.....	230

CAPÍTULO 6: Estudio del comportamiento frente a la corrosión, mediante EIS, de recubrimientos de Ni-P-(Cr) en entornos simulados de funcionamiento catódico

6.1. Introducción

En este estudio se ha investigado el comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos Ni-P (electroless) y Ni-P-Cr (electroless-electroplating) sobre soportes de Al AA7075-T6 para su uso como placas bipolares (PBs) de PEMFC. Para ello, se han seguido las directrices del DOE [1] sobre ensayos de corrosión para materiales que van a ser destinados a la fabricación de BPs.

Se diseñaron experimentos de corrosión en condiciones de funcionamiento catódico simulado sometiendo a las muestras a ciclos potencioestáticos de 5 minutos con una medida potencioestática adicional, mediante EIS, entre 2 ciclos consecutivos a potencial de OCP (potencial de celda abierta, acrónimo en Inglés de *Open circuit Potential*). Con los datos de impedancia obtenidos, se obtuvieron modelos de circuitos equivalentes eléctricos compuestos por elementos pasivos.

El método utilizado para estudiar la evolución de los valores de los elementos pasivos que componen un modelo de circuito equivalente, ECM (Acrónimo en Inglés de *Equivalent Circuit Model*) ha sido el siguiente: a) Aproximación por ajuste de las curvas de Nyquist y diagramas de Bode mediante CNLS (acrónimo en Inglés de *complex nonlinear least square*) con el software ZView; b) Gráficas Bode multi-curva con dos ejes Y; c) Obtención de las funciones de distribución de los procesos de polarización $\gamma(\tau)$ o $g(f)$, y distribución de los tiempos de relajación DRT (acrónimo en inglés de *Distribution of Relaxation Times*).

6.2. Procedimiento experimental

6.2.1. Deposición del recubrimiento

Se utilizaron placas de Al de 4 mm de espesor como sustrato metálico que posteriormente se recubrieron con un procedimiento industrial [2], con un depósito de una aleación de Ni-P (por electroless) de 30 μm y capas dobles de Ni-P-Cr de 30 μm (Ni-P por electroless y Cr electrolítico). Posteriormente las muestras se cortaron en forma de discos de 11 mm de diámetro.

6.2.2. Tests de corrosión.

Para realizar los ensayos experimentales de corrosión se empleó una celda de corrosión calorifugada con tres electrodos, ver Figura 6.1. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (3M KCl) como electrodo de referencia (REF) (todos los potenciales están referidos a este electrodo) conectado a un capilar luggin, una rejilla rectangular de Pt como contraelectrodo (CE) y discos de AA7075-T6 modificados con capas de Ni-P o Ni-P-Cr de 11 mm de diámetro como electrodos de trabajo (WE). Los discos se alojaron en un soporte de Kel-f diseñado para albergar muestras planas, con una superficie de exposición al electrolito de $0,68\text{cm}^2$, ver Figura 6.2 y Figura 6.3

El diseño de experimentos, combinando potenciometría y espectroscopia de impedancia electroquímica, se realizó con el software PowerSUITE y se ejecutaron con un PARSTAT 2273.

Se programaron ensayos potencioestáticos de 5 minutos para emular las condiciones de funcionamiento catódico de una BP de una PEMFC [1]: +600 mV (vs. Ag/AgCl), H_2SO_4 + 0.1 ppm HF (pH 3), 80°C y electrolito saturado con aire (celda de corrosión burbujeada con aire).

Las medidas de EIS se obtuvieron a OCP, después de cada ensayo potencioestático de 5 min de duración en un rango de frecuencia de 100kHz a 10 mHz. Para la realización del ensayo se aplicó una perturbación sinusoidal de 10 mV. Los datos de impedancia se registraron a un ratio de 5 puntos por década.

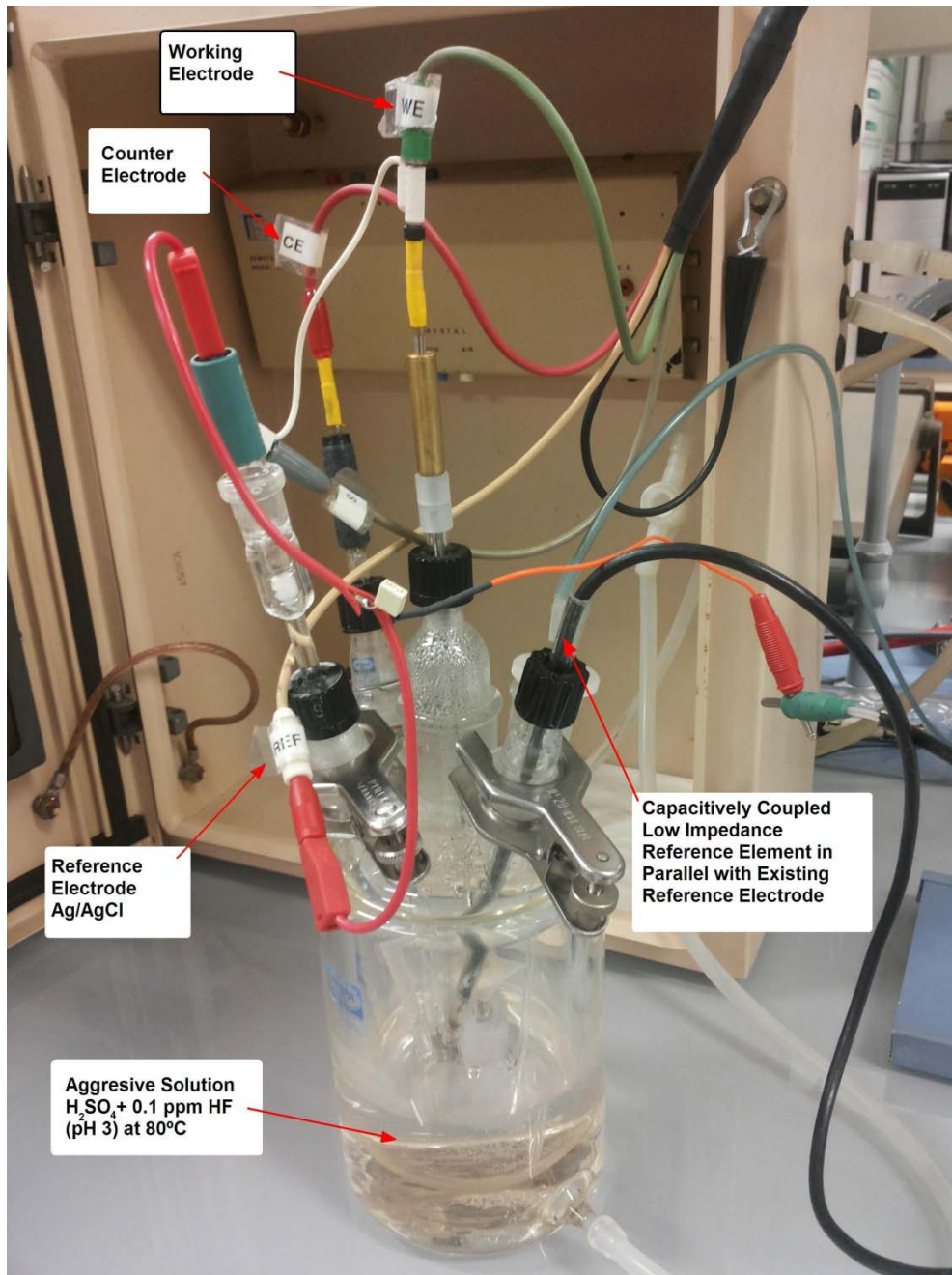


Figura 6.1. Celda de corrosión calorifugada.

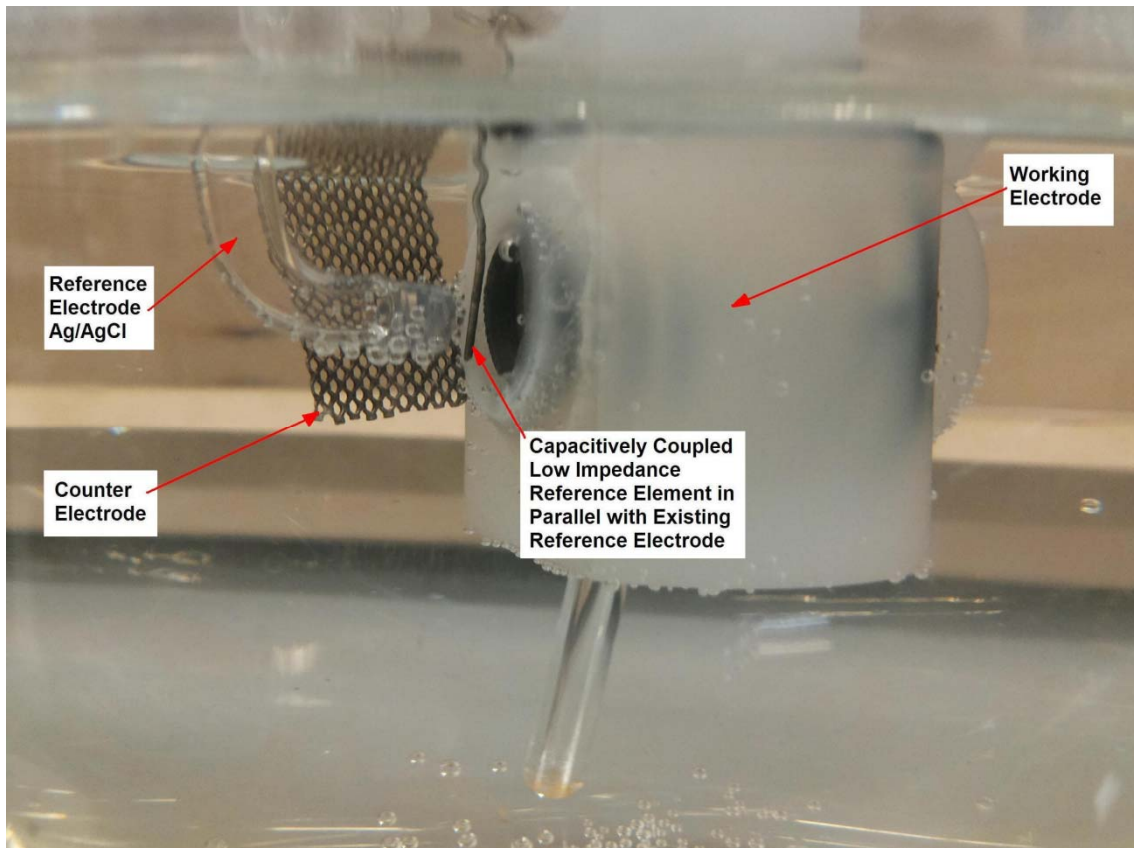


Figura 6.2. Superficie de la muestra expuesta al electrolito.

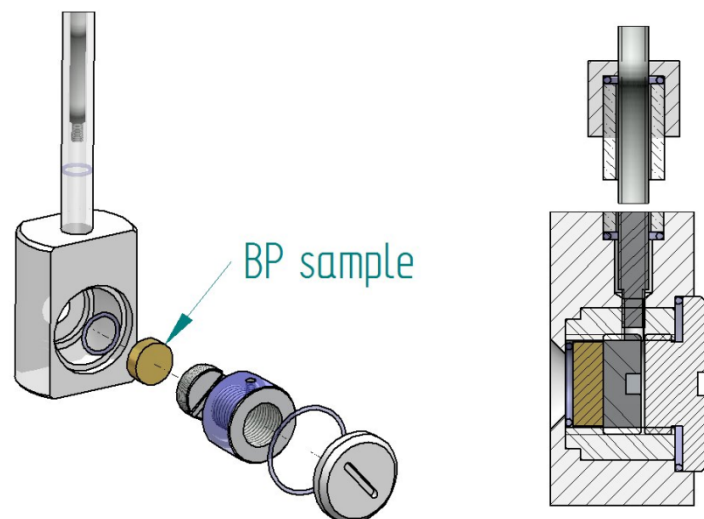


Figura 6.3. Despiece del diseño del soporte para las muestras de PB.

Se pueden situar elementos de referencia de baja impedancia con acoplamiento capacitivo, constituidos por una plancha rectangular o un hilo de Pt, entre el REF y el WE [3], [4]. La reducción de la impedancia del REF puede ser un método directo para minimizar artefactos de instrumentación procedentes del REF [5], [6], [7].

Por lo tanto, con objeto de evitar artefactos de alta frecuencia en las medidas de EIS, se realizaron ensayos previos con diferentes configuraciones de REF. En un primer ensayo se conectó en paralelo al REF (Ag/AgCl) un pseudo electrodo de referencia, constituido de una rejilla rectangular de Pt acoplado con un condensador a modo de by-pass entre ambos. Como relleno del capilar Luggin, inicialmente se utilizó la solución electrolítica del ensayo ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ ppm HF}$, pH 3), ver Figura 6.4.

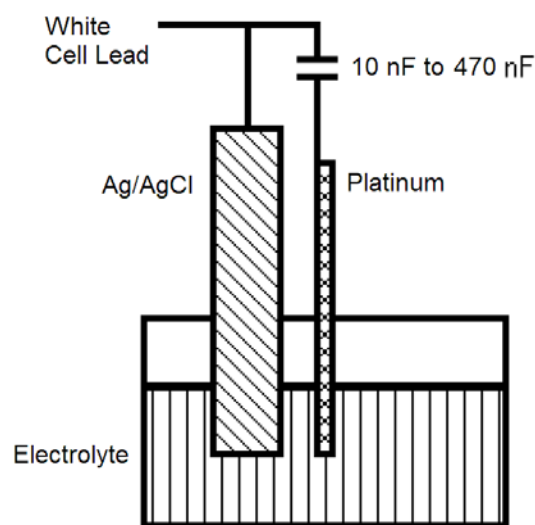


Figura 6.4. Electrodo de referencia modificado utilizado en los ensayos de corrosión [4].

Este conjunto de rejilla rectangular de Pt junto con el condensador de by-pass se emplea con el fin de que a altas frecuencias de la perturbación sinusoidal de AC, la impedancia de la rama del pseudo electrodo de Pt sea mucho menor que la que presenta el electrodo de REF (Ag/AgCl), con el que está en paralelo, y responda de manera correcta ante estas señales. El condensador de by-pass asegura que el potencial de DC proviene del electrodo de referencia principal REF (Ag/AgCl) que supuestamente tiene una elevada impedancia durante el ciclo de tratamiento potencioestáticos del ensayo combinado. El valor del condensador se determina generalmente por ensayo y error. En los ensayos se han testado valores de 10 nF, 100 nF y 470 nF. Finalmente se utilizó el condensador de 470 nF.

Pese a colocar las superficies de los electrodos REF (Ag/AgCl) y WE una frente a la otra, intercalando entre ambos el pseudo electrodo de Pt con acoplamiento capacitivo y la superficie del electrodo CE a 90° respecto a REF y WE [7], [6], en las medidas de impedancia del primer ensayo de EIS se produjeron artefactos, ver Figura 6.5.

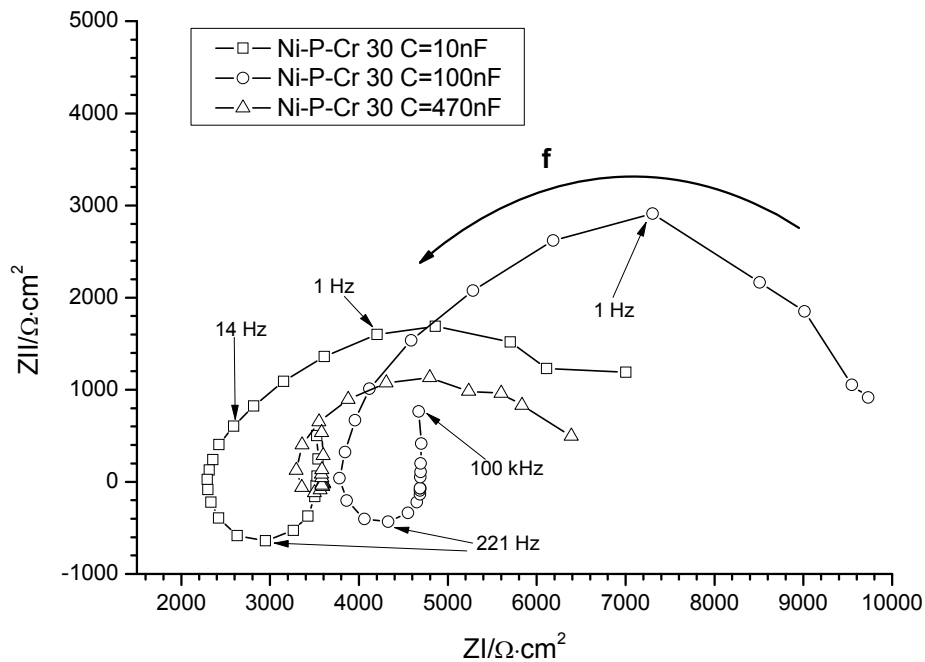


Figura 6.5. Curvas de Nyquist obtenidas para el recubrimiento Ni-P-Cr 30 en las que se observan los artefactos obtenidos en las medidas de EIS en OCP. Como relleno del capilar Luggin se utilizó la solución electrolítica del ensayo.

Se realizó un segundo ensayo de EIS cambiando la solución de relleno del capilar Luggin por con una solución de KCl 3M, y manteniendo las posiciones relativas de electrodos y del pseudo electrodo de Pt con acoplamiento capacitivo del primer ensayo. En la Figura 6.6 se representan los resultados obtenidos para tres valores diferentes de acoplamiento capacitivo. En este caso los artefactos se minimizaron. El origen de estos artefactos pueden tener su origen en la utilización del electrolito de ensayo de la celda electroquímica ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ ppm HF}$, pH 3) como relleno del capilar Luggin, de baja concentración, lo que puede afectar a la conductividad del sistema.

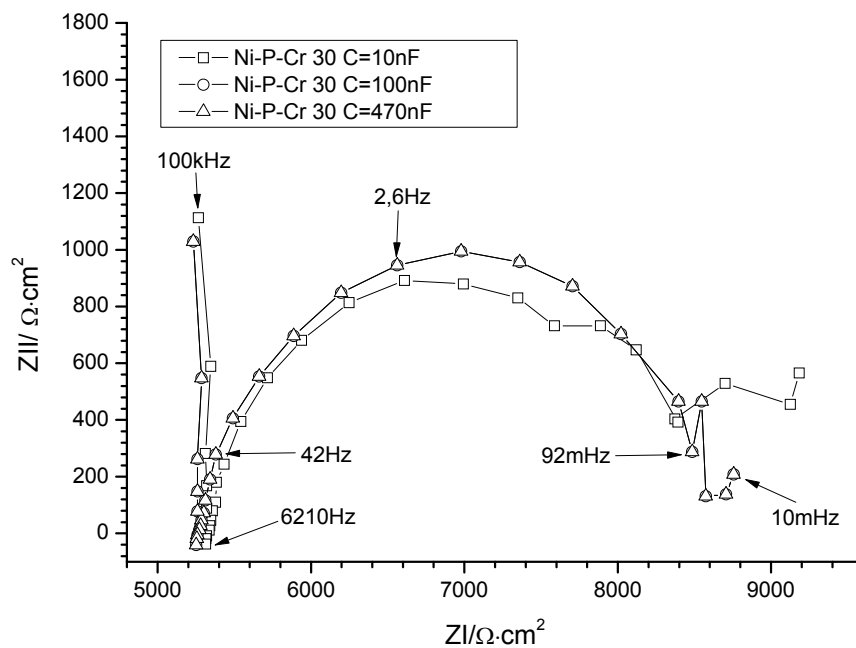


Figura 6.6. Curvas de Nyquist obtenidas para el recubrimiento Ni-P-Cr 30 en las que se observa la minimización de los artefactos obtenidos en las medidas de EIS en OCP, como relleno del capilar Luggin se utilizó KCl 3M.

Con el objetivo de reducir los artefactos de las medidas de EIS se sustituyó la rejilla de Pt del pseudo electrodo con acoplamiento capacitivo por un hilo de Pt, manteniendo el valor del condensador de acoplamiento capacitivo en 470 nF y se probaron distintas posiciones relativas de los tres electrodos (WE, CE y REF) [6] y del pseudo electrodo. En la Figura 6.7 se muestran las vistas superiores de las distintas posiciones relativas de los tres electrodos (WE, CE y REF) y del pseudo electrodo de hilo de platino.

Varios autores [8] sugieren una geometría de celda coaxial, en la que un CE de forma cilíndrica rodea al WE. Así el CE actúa como blindaje eléctrico, siendo capaz de confinar el campo eléctrico y las líneas de corriente en su recinto, siendo toda la zona externa del CE cilíndrico equipotencial. Otros autores [7], [8], han estudiado diferentes configuraciones geométricas de electrodos, alineados, en disposición triangular. Los manuales generalmente sugieren mantener el electrodo REF cerca de WE para minimizar la caída óhmica, sobre todo cuando se trabaja con electrolitos de baja conductividad, ya que contribuirá a estimar incorrectamente la resistencia a la polarización. Pero esto mismo puede acarrear una capacidad parásita entre ambos electrodos, dependiendo del tamaño de la superficie del WE. Se ha demostrado que colocando el REF tanto dentro como fuera del campo eléctrico y de las líneas de corriente, no afecta al resultado en impedancia en el caso de geometría coaxial, siendo diferentes en el caso de disposición de electrodos con geometría alineada o geometría triangular, [7], [8], ya que se ven afectadas tanto la distribución de las líneas de corriente como el potencial.

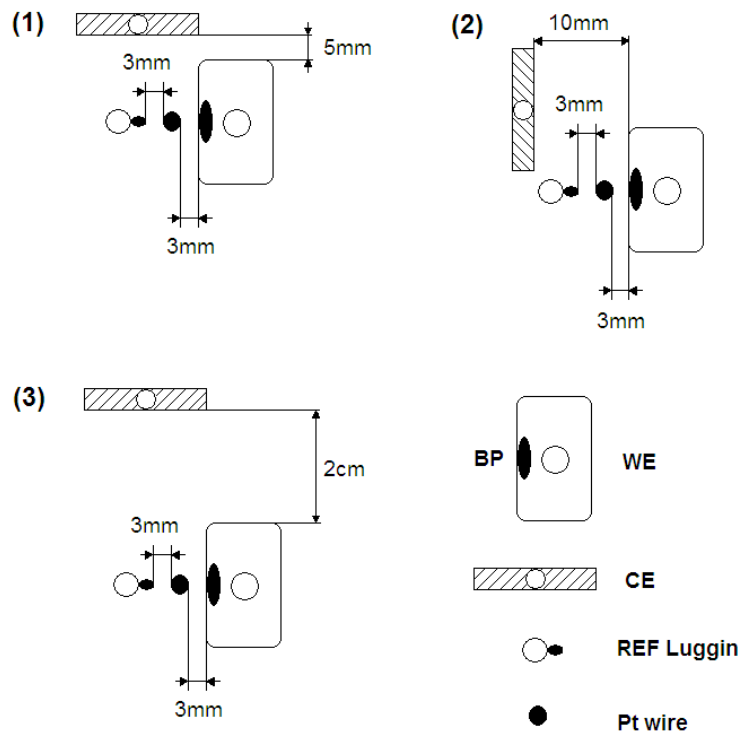


Figura 6.7. Vistas superiores de las distintas posiciones relativas de los tres electrodos WE, CE, REF y del pseudo electrodo de hilo de platino que cierra el acoplamiento capacitivo con REF.

Los resultados obtenidos para las distintas posiciones relativas se presentan en la Figura 6.8.

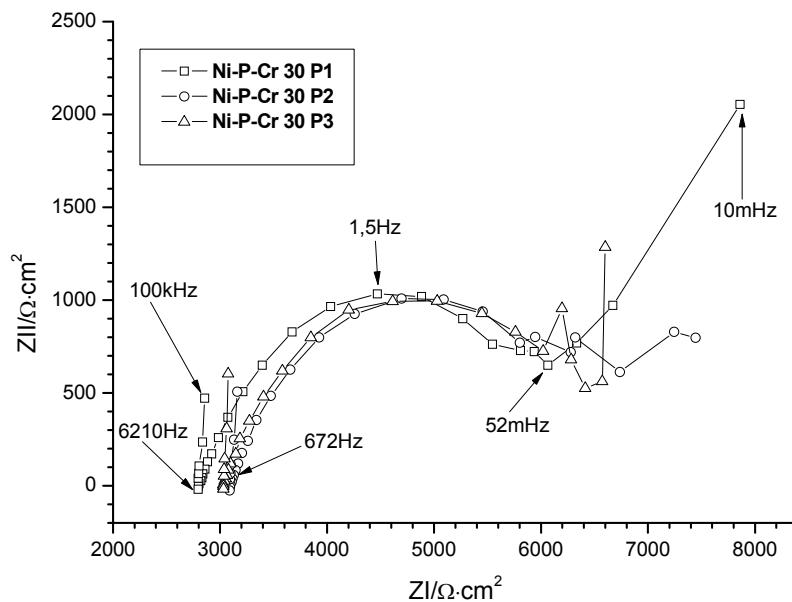


Figura 6.8. Curvas de Nyquist obtenidas para el recubrimiento Ni-P-Cr 30 en función de las posiciones relativas de los electrodos, medidas de EIS en OCP y utilizando como relleno del capilar Luggin KCl 3M.

La posición relativa 1 de electrodos de la Figura 6.7, es la que proporciona los mejores resultados experimentales, y será la configuración de electrodos que se utilice en adelante para los ensayos de impedancia.

6.3. Resultados experimentales

6.3.1. Deconvolución de procesos de polarización y distribución de los tiempos de relajación, DRT

Debido a la naturaleza de los procesos electroquímicos, el análisis de los datos obtenidos de los experimentos de EIS es con frecuencia difícil, ya que puede requerir elaborar modelos de circuitos equivalentes (ECM) específicos para cada problema. Tales ECMs pueden no ser únicos, haciendo que dos ECMs diferentes puedan dar lugar al mismo resultado. Este hecho va en detrimento de la calidad del ajuste, distorsionando en ocasiones la interpretación físico-química de los datos experimentales de EIS.

Existen diferentes métodos para evaluar la degradación de los recubrimientos de placas bipolares en medios ácidos en función del tiempo de tratamiento mediante EIS. Algunos de estos métodos permiten observar la evolución de la corrosión de dichos recubrimientos sin la necesidad de utilizar circuitos equivalentes eléctricos. Por ejemplo el Análisis de Impedancia Diferencial, DIA (acrónimo en inglés de *Differential Impedance Analysis*), [9], [10], [11], es un método que permite la identificación de las constantes de tiempo del sistema bajo estudio, y se ha aplicado, por ejemplo, a materiales de estado sólido, pilas de combustible de oxido sólido y baterías de ión Litio. Otro método alternativo se basa en el análisis del parámetro IBP, (acrónimo en inglés de *Intersection of Bode Plots*) Intersección de Diagramas de Bode [12]. Con este método se puede evaluar de manera práctica el rendimiento de los recubrimientos sin la necesidad de construir circuitos eléctricos equivalentes. Únicamente se observa la evolución de las intersecciones de los diagramas de modulo y la fase a través del tiempo de ensayo para evaluar el grado de corrosión. Por último otro parámetro analizado en bibliografía es el DP (acrónimo en inglés de *Decreasing Percentages of the areas under the Bode plots*, Descenso de Porcentaje bajo diagramas de Bode) [13]. Se ha comprobado que el DP bajo los diagramas de Bode es un parámetro muy útil para determinar la degradación del recubrimiento en función del tiempo de inmersión.

En nuestro caso, hemos optado para evitar la falta de singularidad de un problema específico de ajuste de datos de EIS mediante ECMs, por la utilización de la distribución de los tiempos de relajación, o método DRT (Acrónimo en inglés de *Distribution of Relaxation Times*). Este método de interpretación de medidas de EIS es complementario a la aproximación por ajuste CNLS para obtener un modelo de circuito equivalente, ya que transfiere los datos de EIS a una función que contiene la escala de tiempos de relajación característicos del sistema en estudio. La deconvolución de los datos de una DRT no puede obtenerse por un ajuste de mínimos cuadrados convencional ya que el problema de una DRT está intrínsecamente mal definido, es decir, que la solución puede no ser única, o puede ser muy inestable dependiendo de los errores experimentales o incluso de los errores por truncamiento numérico. Por esta razón es necesaria la introducción de métodos de regularización, como el de Tikhonov (ridge regression) [14],[15],[40], o el de regresión Lasso (Acrónimo en inglés de *Least Absolute Shrinkage and Selection Operator*) [40], permitiendo una deconvolución adecuada de DRT.

Al realizar una medida de EIS de los recubrimientos, las señales de respuesta individuales de los elementos que componen el modelo eléctrico equivalente son convolucionadas en la respuesta total, enmascarando parte de la información. Para desglosar y modelar la respuesta total en EIS del sistema electroquímico analizado, ésta debe ser deconvolucionada en un sumatorio de términos de relajación, con diferentes tiempos de relajación y valores de pico.

Si el proceso de polarización del sistema electroquímico presenta una sola constante de tiempo, $\tau = R \cdot C = 1/2\pi f$, éste puede ser descrito por una R (resistencia) en paralelo con un C (condensador). Si el proceso de polarización del sistema electroquímico presenta varias constantes de tiempo distribuidas arbitrariamente, $\tau_i = R_i \cdot C_i = 1/2\pi f_i$, se puede lograr una representación más precisa de este proceso utilizando diversas parejas R-C.

Con el fin de describir esta distribución matemáticamente, se introduce la función de distribución de procesos de polarización $g(f)$. La Figura 6.9.a muestra un ejemplo de $g(f)$ para dos elementos RC conectados en serie. La función presenta impulsos en las constantes de tiempo $\tau_i = R_{pol,i} \cdot C_i$. Los procesos de polarización no ideales, Figura 6.9.b pueden ser descritos mediante una distribución de constantes de tiempo con una frecuencia central y una forma y anchura características. El área encerrada por el pico correspondería a su resistencia de polarización $R_{pol,i}$. El concepto de la distribución de los procesos de polarización también se puede representar mediante la función de distribución de los tiempos de relajación (DRT), $g(\tau)$. La Figura 6.10.a muestra un ejemplo de $g(\tau)$ para dos circuitos RC conectados en serie. La función $g(\tau)$ contiene dos funciones delta de Dirac [16] con constantes de tiempo $\tau_i = R_i \cdot C_i = 1/2\pi f_i$. La función delta de Dirac representa la distribución de los procesos de polarización reales en función de los tiempos de relajación. La altura representa el peso asociado a cada proceso de polarización. En la Figura 6.10.b se representan procesos de polarización reales en función de los tiempos de relajación. En la bibliografía están referenciados diferentes ejemplos de $g(\tau)$ para elementos de impedancia que se utilizan habitualmente [17], [18], [19], [20], [21].

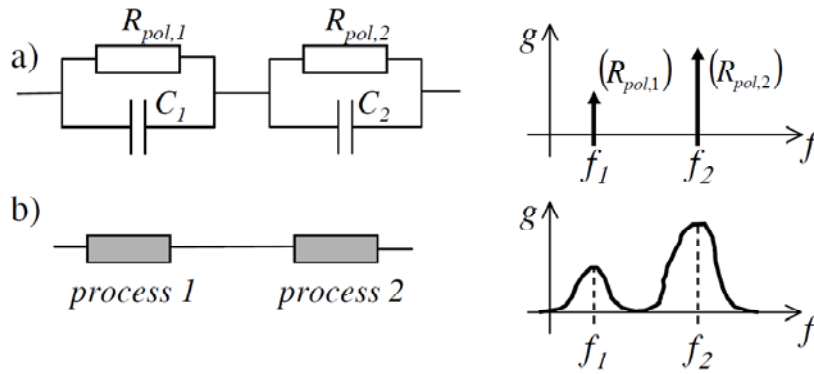


Figura 6.9. a) Función de distribución de los procesos de polarización $g(f)$. b) Función de distribución de procesos de polarización "no ideales" [17].

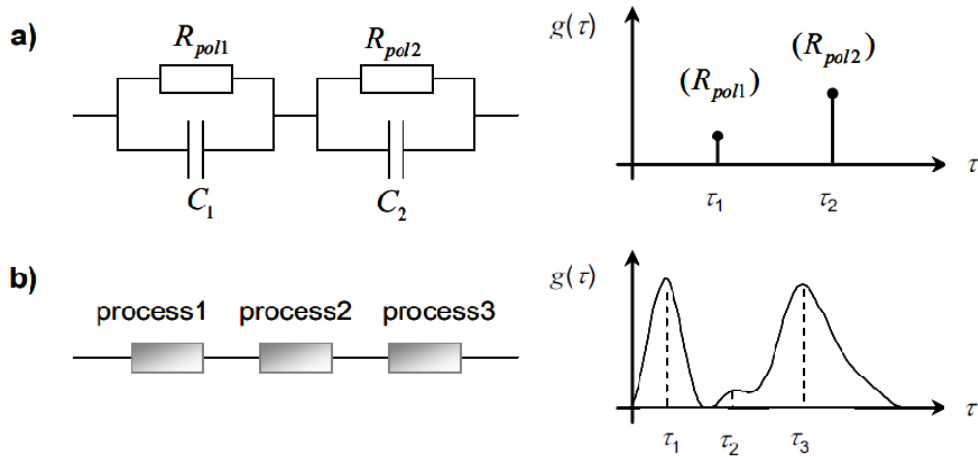


Figura 6.10. Concepto de la función de distribución de los tiempos de relajación (DRT). a) sistema idealizado con tiempos de relajación discretos. b) "Sistema real" con los procesos que muestran una distribución de los tiempos de relajación [21].

6.3.1.1. Cálculo de DRT

Un proceso de polarización en un sistema electroquímico se puede describir comúnmente por un circuito equivalente simple, compuesto por una resistencia óhmica (R) en paralelo con un condensador (C) o un elemento de fase constante. Este circuito equivalente simple lleva asociado una única constante de tiempo, τ , definida por el valor de RC .

Consideremos una conexión de varios (N) elementos RC . Sea $R_{pol,k} = \gamma_k \cdot R_{pol}$ la resistencia óhmica y $\tau_k = R_k C_k$ el tiempo de relajación del elemento k_{th} . La distribución de los tiempos de relajación estaría definida por γ_k , y R_{pol} sería la resistencia óhmica total del circuito. En este caso, la impedancia del sistema vendría definida por la ecuación [17]

$$Z_{\text{pol}}(\omega) = \sum_{k=1}^N \frac{R_{\text{pol},k}}{1+j\omega\tau_k} = R_{\text{pol}} \sum_{k=1}^N \frac{\gamma_k}{1+j\omega\tau_k}; \quad \sum_{k=1}^N \gamma_k = 1; \quad j^2 = -1 \quad (6.1)$$

En lugar de un número finito de elementos RC, se asumen un número infinito de elementos RC con valores de constantes de tiempo que vayan desde 0 hasta ∞ . Introduciendo la función de distribución continua de tiempos de relajación $g(\tau)$, la ecuación (6.1) queda entonces de la forma:

$$Z_{\text{pol}}(\omega) = R_{\text{pol}} \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1+j\omega\tau} d\tau = \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1+j\omega\tau} d\tau \quad (6.2)$$

La respuesta en impedancia de cualquier circuito eléctrico dado, se puede transformar en este modelo de impedancia “generalizado”, ecuación (6.2) [22]. En esta ecuación, tanto la expresión $\gamma(\tau) \cdot (1+j\omega\tau)^{-1} d\tau$ como la expresión $g(\tau) \cdot (1+j\omega\tau)^{-1} d\tau$ representan la fracción de la polarización global con tiempos de relajación comprendidos entre τ y $\tau+d\tau$. Esto implica que el área bajo la curva de un pico representa la resistencia óhmica total del proceso dinámico correspondiente.

El objetivo principal de la DRT es identificar la distribución de tiempos de relajación característicos de un ensayo de EIS. Para ello se ajustan los datos medidos experimentalmente, Z_{exp} , respecto a un modelo de Z_{DRT} . La ecuación (6.2) queda entonces de la forma:

$$Z_{\text{DRT}}(f) = R_{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1+j2\pi f\tau} d\tau \quad (6.3)$$

La ecuación (6.3) puede entenderse como un circuito equivalente de Voigt [23], es decir, el modelo de impedancia DRT estaría compuesto de una resistencia óhmica (a $f \rightarrow \infty$), R_{∞} , más la suma de una serie infinita de circuitos de resistencias y condensadores en paralelo.

Dado que los datos medidos experimentalmente en frecuencia Z_{exp} se recogen a menudo en escala logarítmica con un determinado número de frecuencias por década, la ecuación (6.3) puede describirse como:

$$Z_{\text{DRT}}(f) = R_{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma(\ln\tau)}{1+j2\pi f\tau} d\ln\tau \quad (6.4)$$

Al cumplirse que $\gamma(\ln\tau) = \tau \cdot g(\tau)$, se tiene que $g(\tau) = (1/\tau) \cdot \gamma(\ln\tau)$. La función g también se puede escribir como función de la frecuencia, ya que $f = 1/\tau$, y resultando de la forma $g(f) = f \cdot \gamma(-\ln f)$.

Para averiguar el valor de $\gamma(\tau)$ (también escrito como $\gamma(\ln\tau)$ o $g(\tau)$) a partir de los datos de impedancia medidos experimentalmente, Z_{exp} , se han desarrollado diversos métodos matemáticos ([17], [18], [19], [24]), que tratan de resolver el problema de la inversión de las ecuaciones (6.2) y (6.4) necesaria para extraer los valores de $\gamma(\tau)$ o de $g(\tau)$ a partir de los datos de impedancia experimentales. Esto implica el uso de métodos de regresión regularizados.

La DRT se obtiene en dos etapas. En una primera etapa, $\gamma(\ln\tau)$ se discretiza en una base conveniente. Posteriormente los parámetros discretos se obtienen por regresión regularizada. La elección de la base para la discretización de $\gamma(\ln\tau)$ tiene una gran importancia, ya que puede reducir el error de aproximación [25]. La base de discretización que se ha utilizado en este trabajo, consiste en funciones de base radiales (RBFs) (Acrónimo en inglés de radial basis functions) [26], [27], [28], con el fin de mejorar la calidad de estimación de las DRT.

La RBF es una función de variable real simétrica dependiente de la distancia a un centro dado p , es decir, $RBF = \phi_{\mu}(|x-c|)$, donde el centro está situado en $x=c$ y μ es un parámetro de factor de escala. La principal ventaja de las aproximaciones basadas en RBF es su rápida convergencia numérica.

La aplicación de la aproximación RBF tiene varias características importantes. En primer lugar, se generaliza mediante aproximaciones de circuitos de Voigt, que discretiza la DRT como una suma de las distribuciones de Dirac. En segundo lugar, se definen RBFs cuidadosamente seleccionadas en todo el espectro de frecuencias. Por lo tanto, aplicando RBFs para la estimación de DRTs, se puede extender el intervalo de DRT desde $(1/f_{\max}) \leq \tau \leq (1/f_{\min})$ para el conjunto completo de los tiempos de relajación, $0 \leq \tau < \infty$. En tercer lugar, el factor de forma puede actuar como parámetro adicional de regularización, facilitando el proceso de convergencia.

Discretización de la DRT:

Sabiendo que Z_{DRT} se aproxima comúnmente utilizando circuitos de Voigt, esta aproximación puede entenderse representando a $\gamma(\ln\tau)$ como una suma de distribuciones de Dirac $\delta(\ln\tau)$ centradas en M tiempos característicos $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_M$.

$$\gamma(\ln \tau) = \sum_{m=1}^M x_m \delta(\ln \tau - \ln \tau_m) \quad (6.5)$$

donde x_m son los parámetros desconocidos que se estimaran por ajuste. Utilizando la ecuación (6.5), entonces la ecuación (6.4) se puede simplificar como:

$$Z_{DRT}(f) = R_{\infty} + \sum_{m=1}^M \frac{x_m}{(1+j2\pi f\tau_m)} \quad (6.6)$$

El ajuste de los datos experimentales de $Z_{exp}(f_n)$ respecto a $Z_{DRT}(f)$ es un problema bien planteado si el número de elementos de Voigt, M , es menor que el número de frecuencias experimentales N [29]. Además, la DRT obtenida será discreta debido a la naturaleza de la distribución de Dirac. Sin embargo, la mayoría de los sistemas electroquímicos son tales que $\gamma(\ln\tau)$ es continua. Por lo tanto, hay que aproximar $\gamma(\ln\tau)$ como una suma de funciones que sean al menos continuas. La utilización de funciones PWL (Acrónimo en inglés de *piece-wise linear approximation*; aproximación lineal por tramos) es quizás el método más sencillo. Este se compone de funciones con base de discretización $\phi_1(\tau), \phi_2(\tau), \dots, \phi_M(\tau)$ y con emplazamientos en $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_M$ respectivamente [40], [41]:

$$\phi_m(\ln \tau) = \begin{cases} 1 - \frac{\ln \tau - \ln \tau_m}{\ln \tau_{m-1} - \ln \tau_m}, & \tau_{m-1} < \tau \leq \tau_m \\ 1 - \frac{\ln \tau - \ln \tau_m}{\ln \tau_{m+1} - \ln \tau_m}, & \tau_m < \tau \leq \tau_{m+1} \\ 0, & \tau < \tau_{m-1} \quad \text{o} \quad \tau > \tau_{m+1} \end{cases} \quad (6.7)$$

Pudiendo establecerse la siguiente aproximación de $\gamma(\ln \tau)$ [41]:

$$\gamma(\ln \tau) = \sum_{m=1}^M x_m \phi_m(\ln \tau) \quad (6.8)$$

Donde $\gamma(\ln \tau)$ es cero para $\tau < \tau_1$ y $\tau > \tau_M$ [40].

Como las distribuciones de Dirac o las funciones PWL no pueden emplearse para extender la $\gamma(\ln \tau)$ al conjunto $-\infty < \ln \tau < \infty$, en su lugar se necesita utilizar otro tipo de funciones que permiten extender la aproximación a la totalidad de la recta real. En este contexto, se puede escribir que:

$$\gamma(\ln \tau) = \sum_{m=1}^M x_m \phi_\mu(|\ln \tau - \ln \tau_m|) \quad (6.9)$$

donde $\phi_\mu(|\ln \tau - \ln \tau_m|)$ es una función RBF con escala de tiempo centrada en τ_m y parámetro de forma μ , que está relacionada con el parámetro FWHM (Acronimo en inglés de full width at half maximum) de los RBFs utilizados para la discretización, ver Tabla 6.1 para más detalles. La expansión de la ecuación (6.9) extiende la aproximación mediante circuitos de Voigt, ya que es físicamente equivalente a tener M circuitos RC generalizados. Éstos estarían definidos por su escala de tiempo característica, con centro en τ_m , y una distribución jerárquica de circuitos RC infinitesimales alrededor de esa escala de tiempo (ver Figura 6.11).

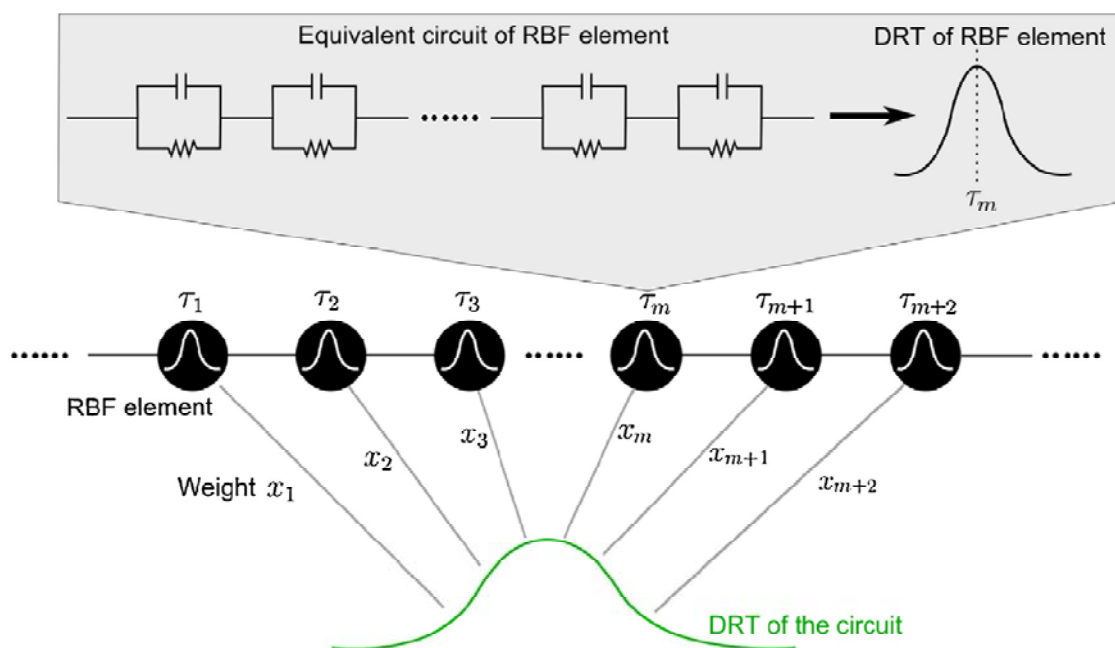


Figura 6.11. Esquema de la DRT utilizando discretización RBF [41].

Tal y como se refleja en la tabla 6.1, se pueden utilizar varias RBFs para aproximar la DRT, como por ejemplo las funciones Gaussianas o las funciones diferenciales Matérn de hasta orden 6. En el presente estudio, la función de Gauss se establecerá como función de discretización por defecto.

Tabla 6.1. Opciones del método de discretización en DRTOOLS.

	$\Phi_{\mu}(x), x= \ln\tau-\ln\tau_m $	FWHM
Gaussian	$\exp(-(\mu x)^2)$	$1.665/\mu$
C ² Matérn	$\exp(- \mu x)(1+ \mu x)$	$3.357/\mu$
C ⁴ Matérn	$\exp(- \mu x)(1+ \mu x +(1/3) \mu x ^2)$	$4.661/\mu$
C ⁶ Matérn	$\exp(- \mu x)(1+ \mu x +(2/5) \mu x ^2+(1/15) \mu x ^3)$	$5.699/\mu$
Inverse quadratic	$1/(1+(\mu x)^2)$	
Inverse quadric	$1/\sqrt{1+(\mu x)^2}$	
Cauchy	$1/(1+ \mu x)$	

Estimación de DRT:

Al discretizar $\gamma(\tau)$, la DRT se estima mediante el ajuste del modelo de impedancia $Z_{DRT}(f)$, descrito por la ecuación (6.4), respecto a los datos experimentales $Z_{exp}(f)$. El ajuste implica la minimización de la siguiente suma de cuadrados:

$$S = \sum_{n=1}^N \left[w'_n \left(Z'_{DRT}(f_n) - Z'_{exp}(f_n) \right)^2 + w''_n \left(Z''_{DRT}(f_n) - Z''_{exp}(f_n) \right)^2 \right] \quad (6.10)$$

Si en el modelo de impedancia $Z_{DRT}(f_n)$ dado en la ecuación (6.3), si las frecuencias están logarítmicamente equidistantes y se utilizan matrices A' y A'' con diagonales-constantes, $Z_{DRT}(f_n)$ quedaría en forma matricial como:

$$Z_{DRT}(f_n) = R_\infty + (A'x)_n + (A''x)_n \quad (6.11)$$

Estando definidas las matrices A' y A'' de la forma:

$$(A')_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1+4\pi^2 e^{2(y+\ln f_n - \ln f_m)}} \vartheta_\mu(|y|) dy \quad (6.12)$$

$$(A'')_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2\pi e^{y+\ln f_n - \ln f_m}}{1+4\pi^2 e^{2(y+\ln f_n - \ln f_m)}} \vartheta_\mu(|y|) dy \quad (6.13)$$

Donde se toma $y=(\ln\tau-\ln\tau_n)$. Hay que señalar que si las frecuencias son logarítmicamente equidistantes, por ejemplo, $(\ln f_n - \ln f_m) \propto (n-m)$, entonces las matrices A' y A'' son diagonales-constantes.

Se puede reescribir la ecuación 6.10 como:

$$S(x) = \|\Omega' (R_\infty \mathbf{1} + A'x - Z'_{exp})\|^2 + \|\Omega'' (A''x - Z''_{exp})\|^2 \quad (6.14)$$

donde $\mathbf{1}$ es un vector columna con N entradas todas iguales a 1, estando definidas las expresiones Ω' y Ω'' como:

$$(\Omega')_{n,m} = \delta_{n,m} \sqrt{W'_{n,m}} \quad (6.15)$$

$$(\Omega'')_{n,m} = \delta_{n,m} \sqrt{W''_{n,m}} \tag{6.16}$$

donde $n=1, \dots, N$ y $m=1, \dots, M$.

Minimizando la ecuación 6.14, $S(\mathbf{x})$, se puede obtener el vector \mathbf{x} , que posteriormente puede ser aplicado para estimar $\gamma(\ln\tau)$ utilizando la ecuación 6.9, tal y como se muestra en la Figura 6.12.

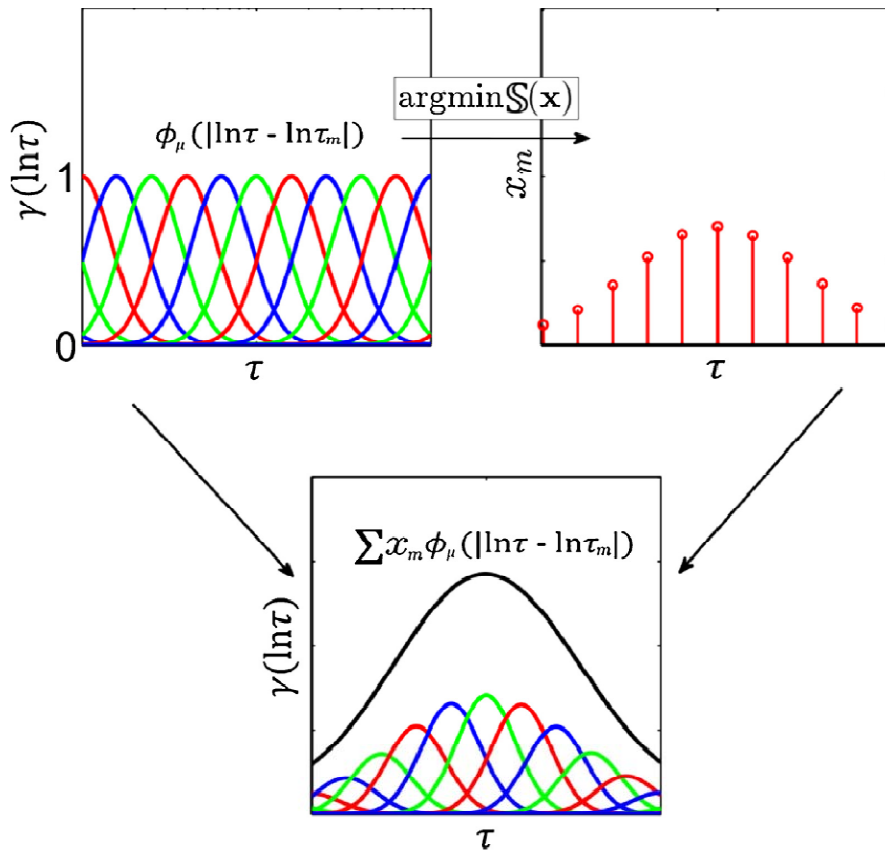


Figura 6.12. Esquema de la DRT basado en RBF. En primer lugar $\gamma(\ln\tau)$ es discretizada con RBFs como una función del vector de parámetros \mathbf{x} (panel superior izquierdo). La reducción al mínimo de la suma de cuadrados conduce a la estimación de \mathbf{x} (panel superior derecho). $\gamma(\ln\tau)$ se estima a partir \mathbf{x} (panel inferior) [41].

Considerando que el problema de la ecuación (6.14) está intrínsecamente mal definido, si $M \approx N$ o $M \gg N$, es decir, minimizando $S(\mathbf{x})$ probablemente resultará en una DRT oscilante. La reducción de estas oscilaciones se puede lograr mediante la adición de un término de penalización adicional. Si se añade este término de penalización a la ecuación (6.14), entonces $S(\mathbf{x})$ se puede reescribir como [41]:

$$S(\mathbf{x}) = \|\Omega'(\mathbf{R}_\infty \mathbf{1} + \mathbf{A}'\mathbf{x} - \mathbf{Z}'_{\text{exp}})\|^2 + \|\Omega''(\mathbf{A}''\mathbf{x} - \mathbf{Z}''_{\text{exp}})\|^2 + \lambda \mathbf{x}^T \mathbf{M} \mathbf{x} \quad (6.17)$$

Estando definida la matriz \mathbf{M} como:

$$(\mathbf{M})_{lm} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\theta_\mu(\ln \tau - \ln \tau_1) d\theta_\mu(\ln \tau - \ln \tau_m)}{d \ln \tau} d \ln \tau \quad (6.18)$$

La minimización de $S(\mathbf{x})$ es el conocido problema de regularización de Tikhonov [14]. Aplicando la descomposición de Cholesky a la matriz \mathbf{M} , se tiene que, $\mathbf{M} = \mathbf{L}^T \mathbf{L}$, donde \mathbf{L} es una matriz triangular inferior con entradas diagonales reales y positivas [30]. Por lo tanto la ecuación (6.17) se puede reescribir como:

$$S(\mathbf{x}) = \|\Omega'(\mathbf{R}_\infty \mathbf{1} + \mathbf{A}'\mathbf{x} - \mathbf{Z}'_{\text{exp}})\|^2 + \|\Omega''(\mathbf{A}''\mathbf{x} - \mathbf{Z}''_{\text{exp}})\|^2 + \lambda \|\mathbf{L}\mathbf{x}\|^2 \quad (6.19)$$

Minimizando $S(\mathbf{x})$ se asegura que el resultado de DRT se ajusta bien a los datos, con las oscilaciones controladas por el coeficiente λ . Cuanto mayor es la λ , menor será la oscilación de la DRT. El valor de λ , sin embargo, no puede ser demasiado grande ya que puede causar demasiado alisado, resultando en la pérdida de las características que llevan la información física relevante. Para comparar los diferentes métodos de discretización, se elige λ de forma que el cuadrado de la resta entre la DRT numérica calculada y la DRT exacta, se minimiza. Existen también en bibliografía otros métodos de optimización para la estimación del valor de λ [40].

Las matrices \mathbf{A}' y \mathbf{A}'' de la ecuación (6.17) dependen en gran medida del factor de forma μ de la RBF. Como se muestra en la Tabla 6.1, μ está relacionada con la FWHM de los RBFs utilizados para la discretización. Cuanto más pequeña sea μ , mayor será la FWHM de los RBFs como se indica por la doble flecha de la Figura 6.13.

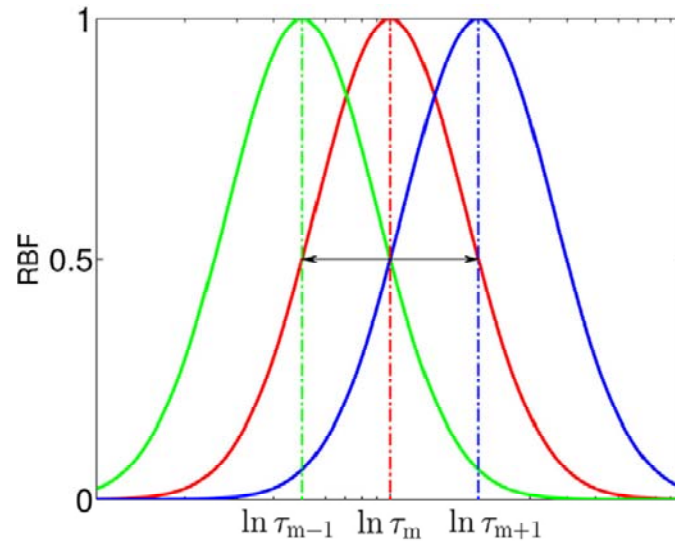


Figura 6.13. Esquema que muestra la relación entre la FWHM y la separación de los puntos τ_{m-1} y τ_{m+1} respecto al centro de la escala de tiempo de la función RBF τ_m . La doble flecha indica la FWHM para la RBF central [41].

En general, si μ es grande, la DRT calculada estará dotada con una naturaleza discreta, y oscilará cerca de cada valor discreto de tiempo de relajación, es decir, de cada τ (tau). Por otro lado, si μ es pequeña, la DRT calculada se puede suavizar mucho, lo que llevaría a la desaparición de las características locales de la DRT. Esto implica que el factor de forma μ es otra herramienta potencial de regularización para el análisis de la DRT. Aquí, se elige μ de tal manera que la FWHM de los RBFs utilizados para la discretización sea igual a dos veces la distancia entre dos valores discretos de tiempo de relajación consecutivos. Bajo el supuesto de que los tiempos de relajación estén igualmente espaciados en escala logarítmica, se puede escribir que:

$$FWHM = 2(\Delta \ln \tau) \quad (6.20)$$

Utilizando la relación de la ecuación (6.20), la FWHM de los RBFs en el tiempo de relajación τ_m es igual a la distancia logarítmica entre τ_{m-1} y τ_{m+1} , como se ilustra en la Figura 6.13.

6.3.1.2. Pre-procesamiento de las curvas de Nyquist

Para deconvolucionar una DRT a partir de los resultados experimentales de impedancia, mediante aproximación con elementos de Voight (RC), es necesario que los datos de impedancia, en sus arcos de alta y baja frecuencia, converjan hacia el eje real [20], [21]. De este modo se podrán representar los datos de impedancia por un cierto número de parejas RC, de acuerdo con la ecuación (6.2).

Utilizando el software ZView [43] se han representado los resultados experimentales de impedancia mediante curvas de Nyquist, y planteado dos modelos de ajuste de circuito equivalentes con elementos pasivos representativos del modelo físico de recubrimientos de Ni-P o Ni-P-Cr en medio electrolítico. Los modelos de ajuste pueden ser en paralelo [31, 32, 33, 34, 35], Figura 6.14, o en serie [36], [37], Figura 6.15.

El modelo de ajuste en paralelo de la Figura 6.14 [31] está representado por dos constantes de tiempo, lo que revela la formación de un film pasivo [38]. La constante de tiempo de alta frecuencia reflejaría las características de la resistencia de los poros, R_1 , en la superficie del recubrimiento, y la constante de baja frecuencia estaría asociada a las características de la resistencia de transferencia de carga, R_2 , de los depósitos.

La resistencia de polarización, R_p , se puede calcular en este caso como la suma de R_1 y R_2 . Cuanto mayor sea R_p , mayor será la resistencia a la corrosión de la muestra.

El valor de CPE_2 estaría relacionado con la porosidad del recubrimiento. A medida que el valor de la CPE_2 decrece, la porosidad del recubrimiento también desciende y la resistencia a la corrosión se mejoraría paulatinamente por la presencia de films cada vez más continuos y protectores.

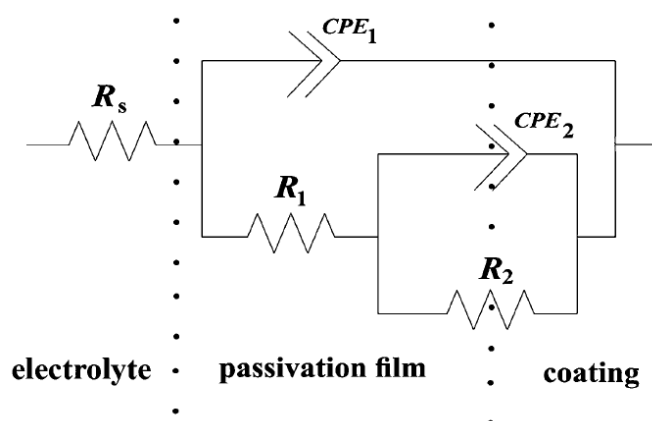


Figura 6.14. Modelo de circuito equivalente en paralelo con elementos pasivos [31].

El modelo de ajuste de circuito equivalente en serie de la Figura 6.15 [36], estaría también representado por un sistema con dos constantes de tiempo. El circuito equivalente contiene elementos correspondientes a la resistencia de la solución (R_s), capacidad de la doble capa (Q_{dl}), resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) y capacidad (Q_{coat}) y resistencia (R_{coat}) del recubrimiento. Tanto en este modelo como en el anterior, los condensadores están sustituidos por elementos de fase constante, CPEs, para un mejor ajuste de los datos experimentales al modelo. Un CPE tiene en cuenta la desviación de un condensador con relación a su comportamiento dieléctrico ideal y está relacionado con la inhomogeneidad superficial de las muestras. En este caso Q_{dl} está relacionada con la porosidad del recubrimiento.

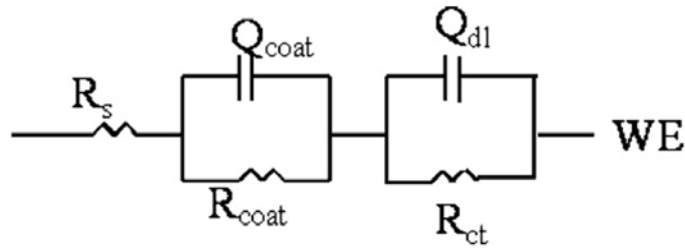


Figura 6.15. Modelo de circuito equivalente en serie con elementos pasivos [36].

En el ajuste de los datos experimentales de impedancia representados mediante curvas de Nyquist al modelo de circuito equivalente en paralelo, Figura 6.16, el bucle de impedancia no cierra respecto al eje real. Dado que es necesario que los bucles estén completamente cerrados para poder realizar el cálculo de DRT, se utilizan las herramientas de ajuste de Zview para el cierre de dichos bucles, extrapolando los resultados del ajuste en el rango de 1 mHz a 1MHz, Figura 6.17. Por otra parte, en el ajuste de los datos experimentales de impedancia representados mediante curvas de Nyquist al modelo de circuito equivalente en serie, Figura 6.18, se ha procedido de la misma manera para cerrar dichos bucles, Figura 6.19.

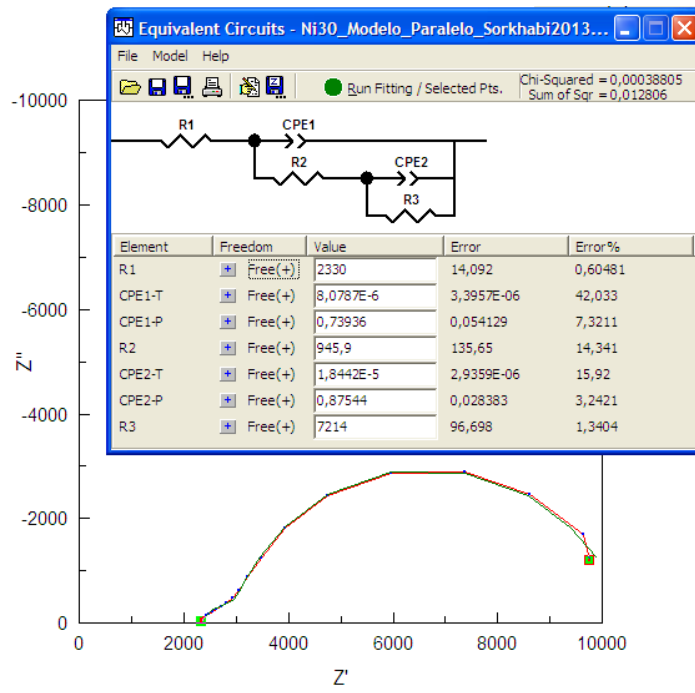


Figura 6.16. Curvas de Nyquist. Ajuste CNLS con ZView de datos experimentales de impedancia al modelo de circuito equivalente en paralelo para el recubrimiento de Ni-P 30. Datos experimentales obtenidos a OCP, después de 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs. Ag/AgCl) en H₂SO₄ + 0.1 ppm HF (pH 3) a 80°C. El electrolito saturado con aire.

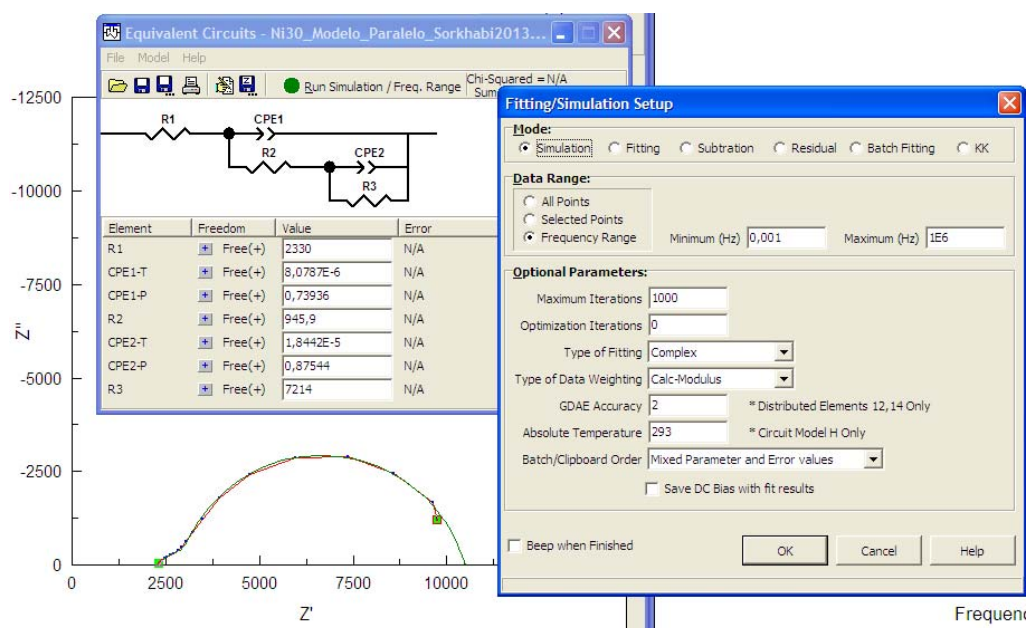


Figura 6.17. Curvas de Nyquist. Ajustes CNLS y simulación con ZView de datos experimentales de impedancia al modelo de circuito equivalente en paralelo para el recubrimiento de Ni-P 30, cerrando el bucle de impedancia. Datos experimentales obtenidos a OCP, después de 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs. Ag/AgCl) en $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ ppm HF}$ (pH 3) a 80°C . El electrolito saturado con aire.

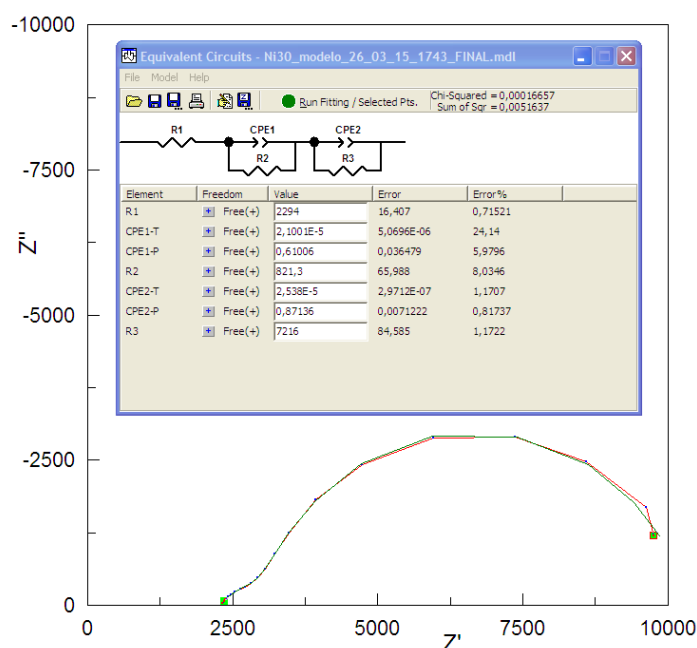


Figura 6.18. Curvas de Nyquist. Ajuste CNLS con ZView de datos experimentales de impedancia al modelo de circuito equivalente en serie para el recubrimiento de Ni-P 30. Datos experimentales obtenidos a OCP, después de 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs. Ag/AgCl) en $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ ppm HF}$ (pH 3) a 80°C . El electrolito saturado con aire.

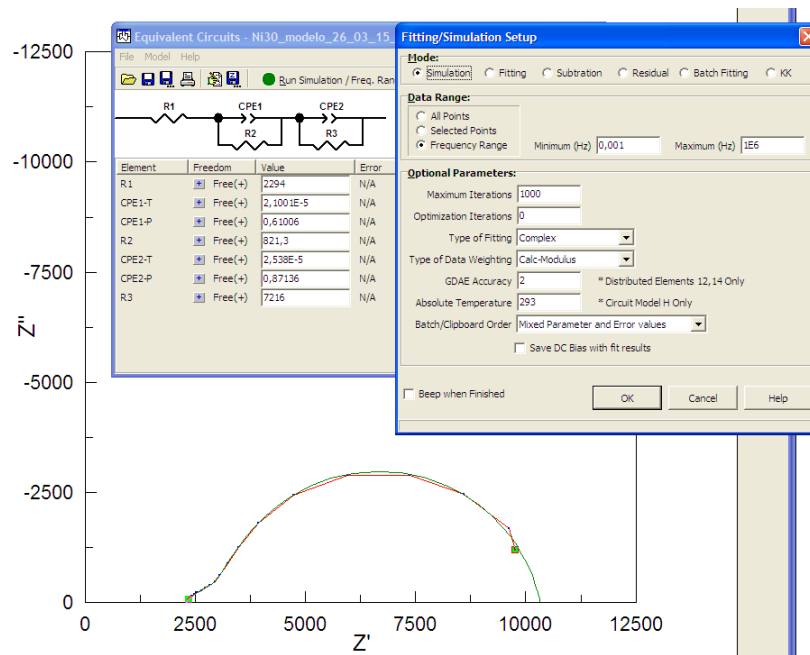


Figura 6.19. Curvas de Nyquist. Ajustes CNLS y simulación con ZView de datos experimentales de impedancia al modelo de circuito equivalente en serie para el recubrimiento de Ni-P 30, cerrando el bucle de impedancia. Datos experimentales obtenidos a OCP, después de 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs. Ag/AgCl) en H_2SO_4 + 0.1 ppm HF (pH 3) a 80°C. El electrolito saturado con aire.

Para cerrar los bucles de impedancia respecto al eje real y extrapolar los resultados del ajuste en el rango de 1 mHz a 1MHz, se pueden utilizar tanto el modelo de ajuste de circuito equivalente en paralelo como el modelo de ajuste de circuito equivalente en serie, dado que las curvas resultantes de Nyquist cerradas utilizando ambos modelos son prácticamente idénticas.

6.3.1.3. Cálculo de DRTs de datos experimentales de impedancia, utilizando DRTtools

Se utilizará una toolbox gratuita de Matlab, denominada DRTtools [39], para el cálculo de DRTs. Para poder utilizar esta toolbox se necesita una versión 7.12 o superior y tiene que contener la “Optimization toolbox” de Matlab.

La toolbox DRTtools permite el cálculo de la distribución de los tiempos de relajación (DRT) de datos de espectroscopia de impedancia (EIS), utilizando como base de discretización funciones de base radiales (RBFs) y el método regularización de Tikhonov en la regresión [40], [41].

Las características de DRTtools son que es una GUI intuitiva para el cálculo de DRT y contiene una amplia variedad de opciones para optimizar la estimación de la DRT, ver Figura 6.20.

Partiendo de los datos de impedancia tabulados en, f , Z_{real} , $Z_{\text{imaginaria}}$, permite seleccionar el método de discretización RBF (Tabla 6.1), el parámetro de regularización λ , y el parámetro de forma μ , "Shape Factor".

Exceptuando el método de discretización por tramos lineales, PWL, en el resto de métodos es posible seleccionar el orden de la derivada utilizada en la regresión para la regularización que se utiliza como penalización.

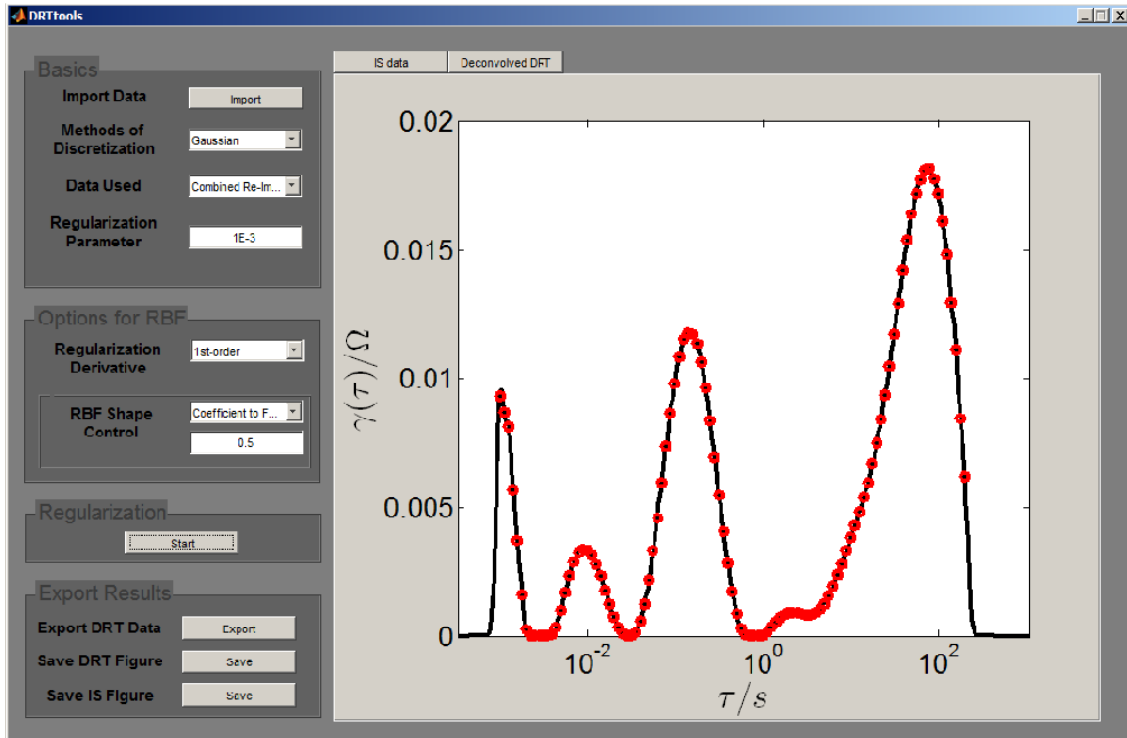


Figura 6.20. Pantalla principal de la toolbox de Matlab DRTOOLS [42].

Los datos de salida de DRTtools consisten en una primera columna con valores de $\gamma(\tau) = \gamma(\ln\tau)$. La segunda columna se corresponde con el valor τ . Con estos datos de salida, y teniendo en cuenta que para poder representarlos como función de distribución de los procesos de polarización $g(f)$ o como función de distribución de los tiempos de relajación $g(\tau)$ se cumple que $\gamma(\ln\tau) = \tau \cdot g(\tau)$, entonces se obtiene, $g(\tau) = (1/\tau) \cdot \gamma(\ln\tau)$. También se puede escribir en función de la frecuencia, ya que $f = 1/\tau$, $g(f) = f \cdot \gamma(-\ln f)$.

Analizando los datos de salida DRT en función del tiempo, se puede estudiar la evolución de los tiempos de relajación de cada proceso de polarización, en función del grado de corrosión de los recubrimientos [20].

Para el recubrimiento de Ni-P 30, partiendo de los datos experimentales con bucles cerrados en impedancia, Figuras 6.21 y 6.22, y utilizando DRTtools, se obtienen los datos de salida $\gamma(\tau)$ y τ , pudiendo representarlos como $g(f)$ o $\gamma(\tau)$, Figuras 6.23, 6.24 y 6.25. En ambas representaciones se pueden distinguir dos procesos de polarización.

El primer proceso de polarización P1, estaría asociado a la respuesta del recubrimiento, mientras que el de baja frecuencia P2, representaría los fenómenos fisicoquímicos simultáneos que pueden tener lugar en la interfase metal/recubrimiento/electrolito (transferencia de carga, procesos de difusión, etc).

Como se puede observar en los resultados de DRT, la altura de pico, representativa de la resistencia total de polarización del proceso, apenas se modifica en P1, mientras que en P2 sufre modificaciones a lo largo del tiempo. Adquiere su máxima altura a los 5 min, debido probablemente a la pasivación del recubrimiento durante los primeros minutos de tratamiento. A partir de este tiempo, la altura de pico desciende de forma progresiva con el incremento del tiempo de tratamiento, síntoma de la degradación del recubrimiento.

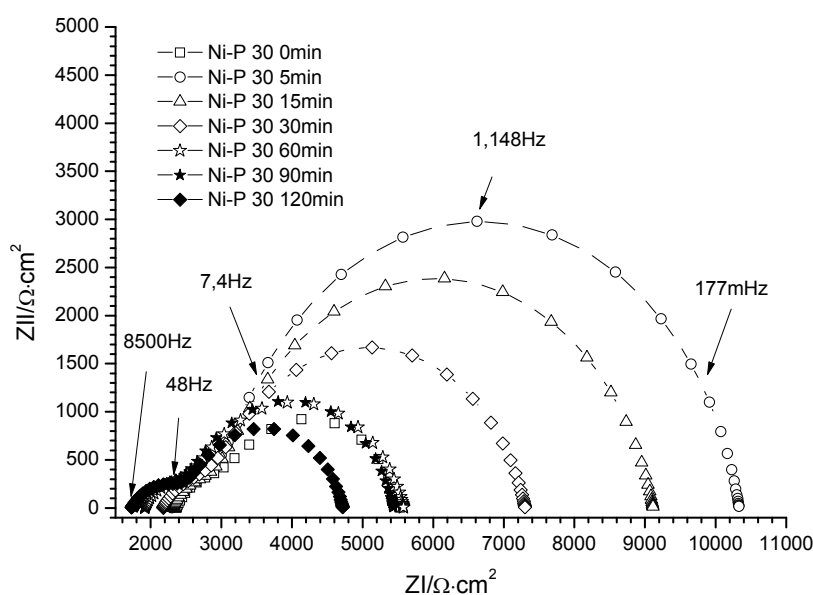


Figura 6.21. Evolución de las curvas de impedancia de recubrimientos Ni-P 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ ppm HF}$ (pH 3) a 80°C , con el electrolito saturado con aire.

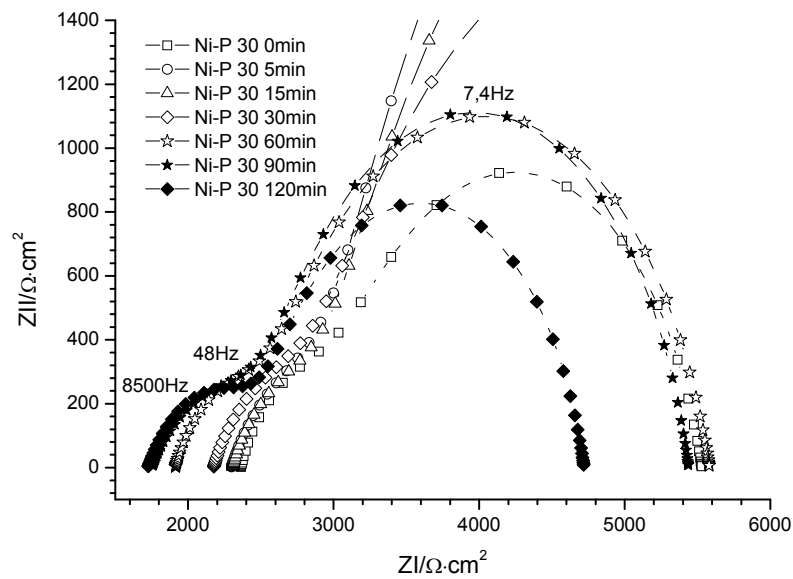


Figura 6.22. Detalle de la evolución de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ ppm HF}$ (pH 3) a 80°C , con el electrolito saturado con aire.

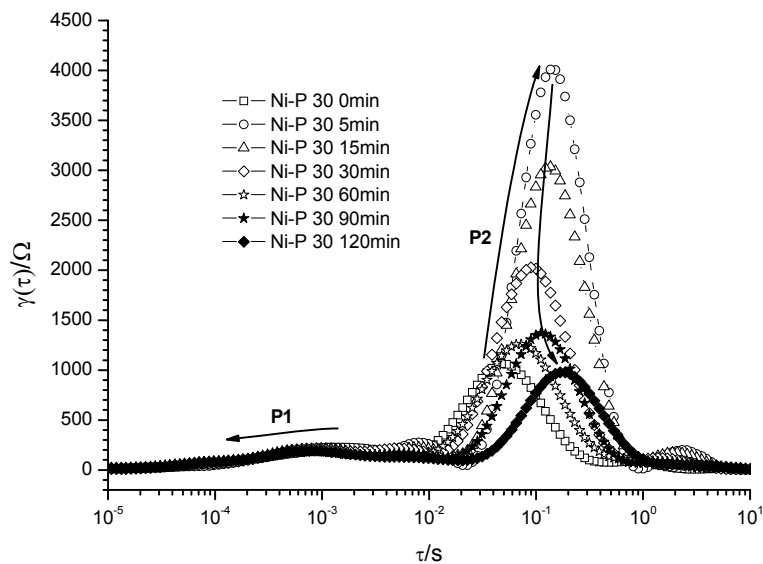


Figura 6.23. Función de distribución $\gamma(\tau)$ de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ ppm HF}$ (pH 3) a 80°C , con el electrolito saturado con aire.

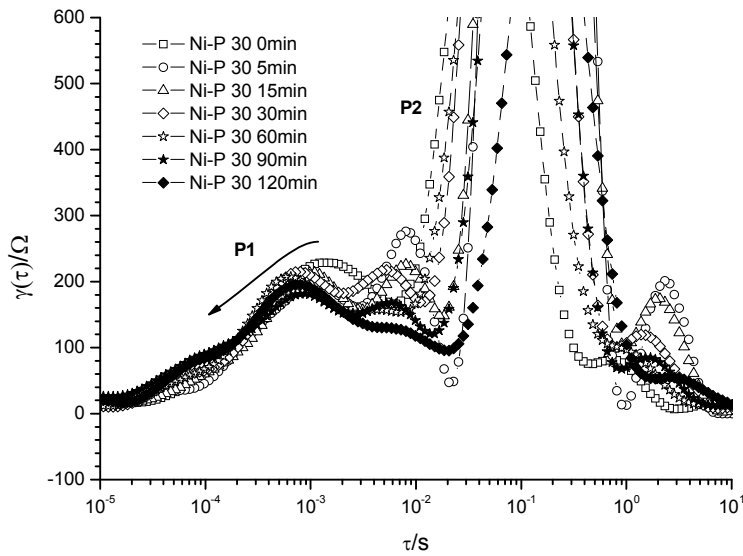


Figura 6.24. Detalle de la función de distribución $\gamma(\tau)$ de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en $H_2SO_4+0.1$ ppm HF (pH 3) a 80°C, con el electrolito saturado con aire.

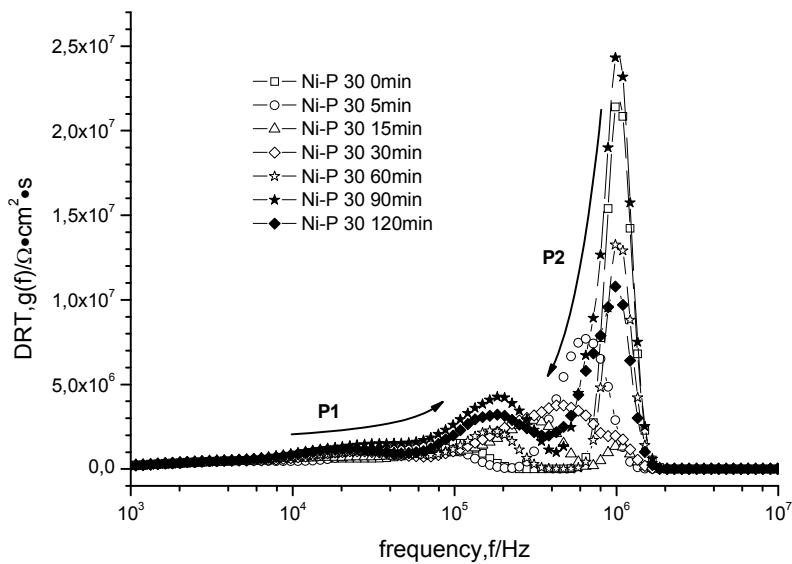


Figura 6.25. Función de distribución de los procesos de polarización $g(f)$ de las curvas de impedancia de recubrimientos Ni-P 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en $H_2SO_4+0.1$ ppm HF (pH 3) a 80°C, con el electrolito saturado con aire.

Se ha observado experimentalmente que los recubrimientos de Ni-P 30 se dañan cuando están polarizados a +600 mV (vs. Ag/AgCl), aproximadamente a los 15 minutos de tratamiento acumulado. Sin embargo en los recubrimientos de Ni-PCr, la presencia de Cr retrasa este proceso hasta los 30 minutos. Estos cambios se pueden relacionar con los cambios en los valores de altura de pico P2. Teniendo en cuenta estas variaciones se comprueba experimentalmente que el daño del recubrimiento se produce cuando su valor descende entre un 50% y un 60% respecto al valor máximo alcanzado durante el ensayo.

Para el recubrimiento de Ni-P-Cr 30, partiendo de los datos experimentales con bucles cerrados en impedancia, Figuras 6.26 y 6.27, y utilizando DRTtools, se obtienen los datos de salida $\gamma(\tau)$ y τ , pudiendo representarlos como $g(f)$ o $\gamma(\tau)$, Figuras 6.28, 6.29 y 6.30. Cualitativamente se obtienen los mismos resultados que en el caso de los recubrimientos de Ni-P 30, es decir, aparecen dos procesos de polarización a alta y baja frecuencia. La diferencia fundamental está en los valores de pico obtenidos para el proceso de baja frecuencia, P2, ya que se parte de valores muy altos de resistencia de polarización si se comparan con los obtenidos en el recubrimiento de Ni-P 30. Esto se debe probablemente a la presencia de Cr en el recubrimiento, que lo pasiva y lo protege de la corrosión, haciendo que los tiempos de degradación se dilaten en el tiempo.

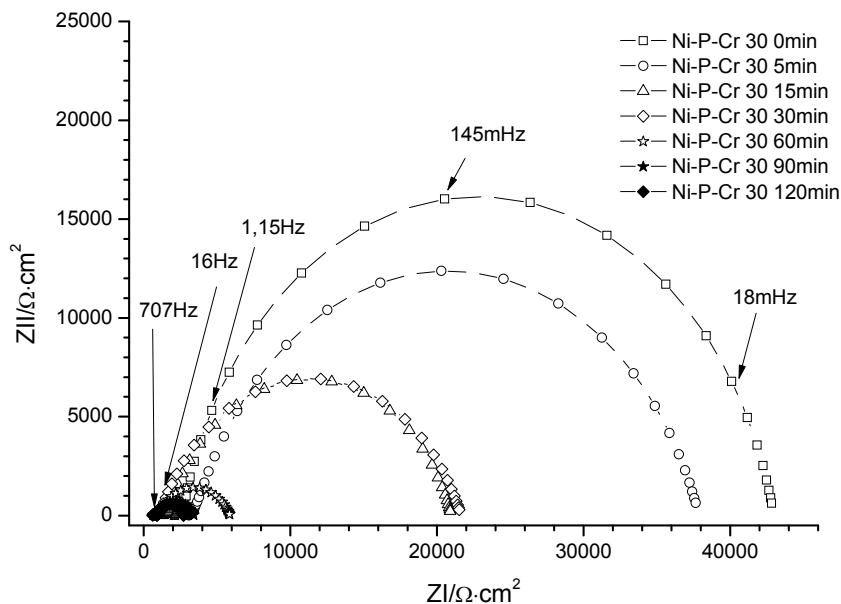


Figura 6.26. Evolución de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P-Cr 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en $H_2SO_4+0.1$ ppm HF (pH 3) a $80^\circ C$, con el electrolito saturado con aire.

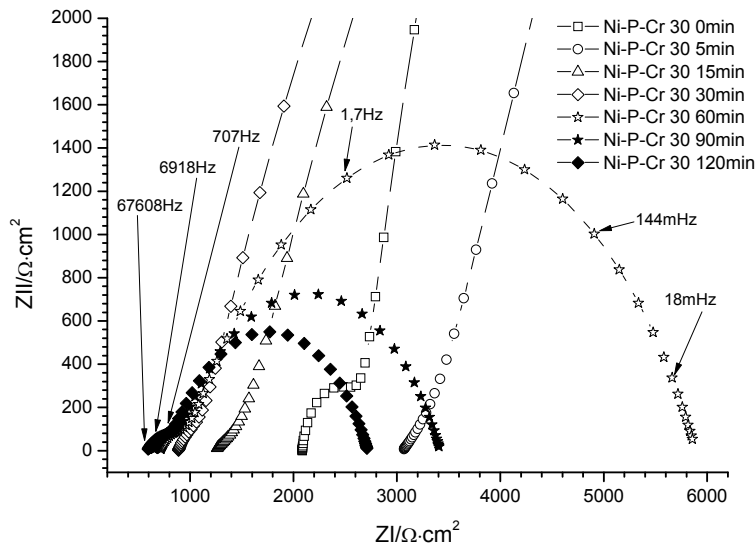


Figura 6.27. Detalle de la evolución de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P-Cr 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en H₂SO₄+0.1 ppm HF (pH 3) a 80°C, con el electrolito saturado con aire.

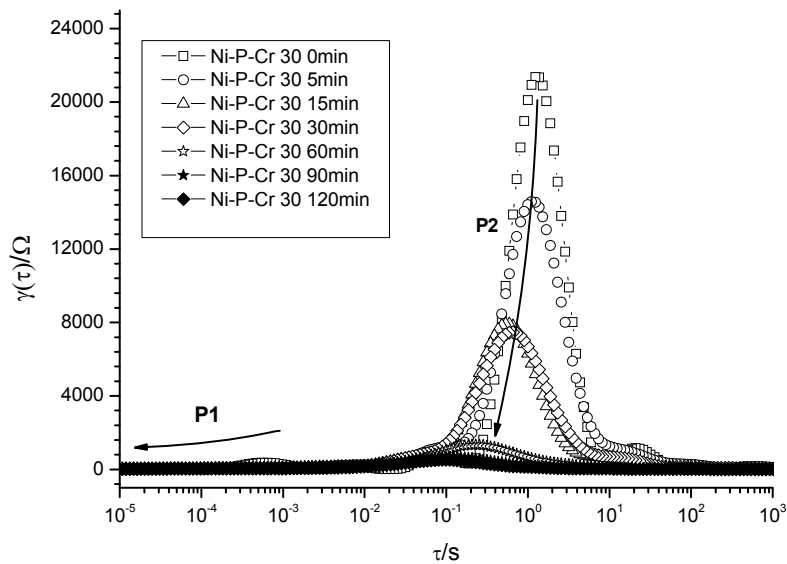


Figura 6.28. Función de distribución $\gamma(\tau)$ de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P-Cr 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en H₂SO₄+0.1 ppm HF (pH 3) a 80°C, con el electrolito saturado con aire.

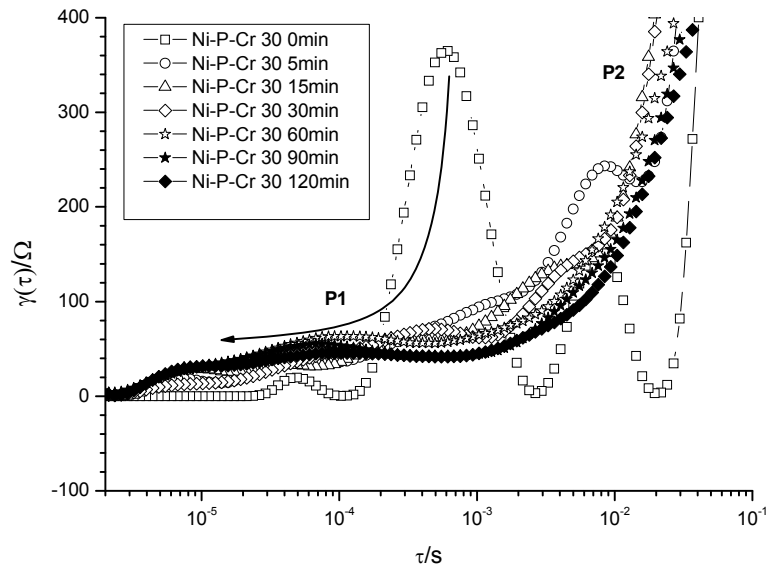


Figura 6.29. Detalle de la función de distribución $\gamma(\tau)$ de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P-Cr 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en $\text{H}_2\text{SO}_4+0.1$ ppm HF (pH 3) a 80°C , con el electrolito saturado con aire.

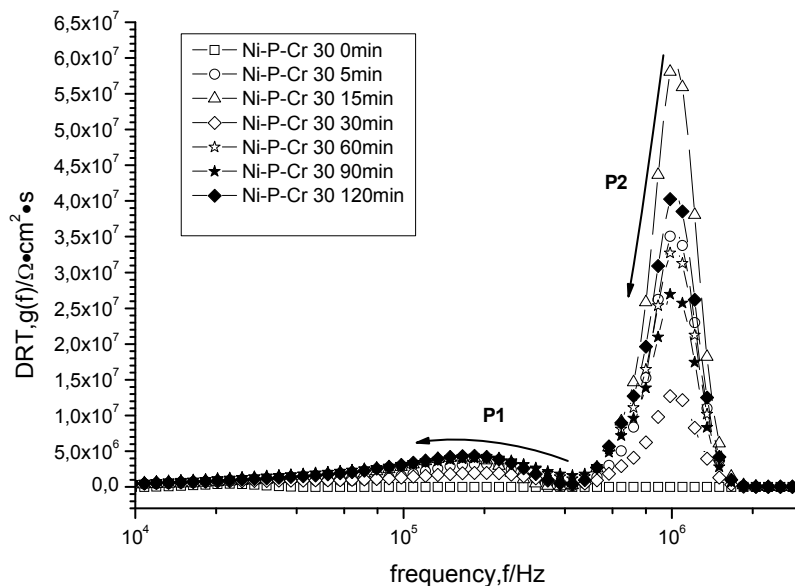


Figura 6.30. Función de distribución de los procesos de polarización $g(f)$ de las curvas de impedancia de recubrimientos de Ni-P-Cr 30 respecto al tiempo de tratamiento. Las curvas se registraron a OCP, después de cada 5 minutos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/Cl) en $\text{H}_2\text{SO}_4+0.1$ ppm HF (pH 3) a 80°C , con el electrolito saturado con aire.

6.3.2. Estudio de la degradación en los diferentes recubrimientos propuestos de las PBs mediante las curvas de Nyquist y diagramas de Bode

6.3.2.1. Ajuste de los datos experimentales de EIS de los diferentes recubrimientos propuestos a los modelos de circuitos equivalentes, ECM, a partir de las curvas de Nyquist

Utilizando el software ZView [43] se han representado los resultados de impedancia mediante curvas de Nyquist y diagramas de Bode. ZView permite plantear diferentes modelos de circuitos equivalentes, ECM, (acrónimo en inglés de *equivalent circuit model*) con elementos pasivos.

Tanto en el caso del recubrimiento Ni-P 30 como en el de Ni-P-Cr 30, para el ajuste de los datos experimentales se han utilizado dos modelos ECM. Un primer modelo ECM en paralelo (ECM-P), representado en la Figura 6.31 [31-35] y un segundo modelo ECM en serie (ECM-S), representado en la Figura 6.32 [36, 37].

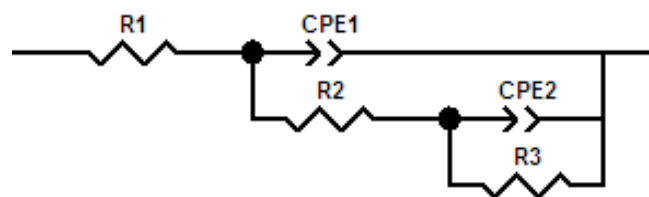


Figura 6.31. Modelo de circuito equivalente paralelo con elementos pasivos [31-35].

Los diagramas de Nyquist del modelo ECM-P (Figura 6.16) contienen dos constantes de tiempo, lo que revela la formación de un film pasivo. La constante de tiempo de alta frecuencia, asociada al par R_2/CPE_1 refleja las características de la resistencia de los poros, R_1 , en la superficie del recubrimiento, y la constante de baja frecuencia, representativa del par R_3/CPE_2 refleja las características de la resistencia de transferencia de carga, R_2 , de los depósitos de Ni-P-(Cr). La resistencia de polarización, R_p , se puede calcular como la suma de R_2 y R_3 . Cuanto mayor sea R_p , mayor será la resistencia a la corrosión del recubrimiento. El valor de CPE_2 está relacionado con la porosidad del recubrimiento, de manera que a medida que el valor de la CPE_2 decrece, la porosidad del recubrimiento también decrece y la resistencia a la corrosión se incrementa por la formación de un film denso y continuo.

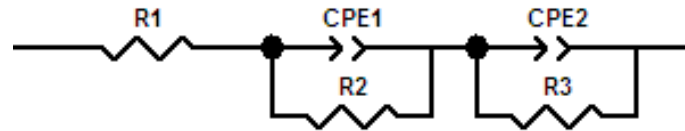


Figura 6.32. Modelo de circuito equivalente serie con elementos pasivos [36, 37].

En el segundo modelo ECM serie, R1 representa la resistencia del electrolito. R2 y CPE1 están asociados al recubrimiento, caracterizado por una resistencia, R2, y un elemento de fase constante, CPE1. Las características de la doble capa están asociadas a los valores de R3, resistencia de transferencia de carga, y CPE2, elemento de fase constante de la doble capa.

En los ajustes de los diagramas de Nyquist con ZView (Figura 6.18), se han obtenido dos arcos capacitivos, cuyas constantes de tiempo características se corresponden con dos parejas CPE-R.

Para representar la heterogeneidad superficial del recubrimiento se utilizan elementos de fase constante, CPE. Analizando la evolución de los valores de los elementos pasivos que componen el ECM, se puede interpretar la evolución de los cambios en la rugosidad y la porosidad de los diferentes recubrimientos durante el proceso de corrosión [44], [45].

La impedancia de un elemento de fase constante, CPE, definida por los valores CPE-T y CPE-P, puede expresarse con la ecuación (6.21) [46], [47], donde ω es la frecuencia de relajación angular, cuyo valor es $2\pi f$ (f es la frecuencia lineal) y j es igual a $\sqrt{-1}$. T es una pseudo-capacitancia relativa a la frecuencia de relajación angular ω y capacitancia C, mientras que P es una constante empírica que puede tomar valores entre 0 y 1. De este modo, $\omega = (T/C)^{1/(1/P)} = (RC)^{-1}$.

Cuando $P=1$, el comportamiento de la impedancia del CPE se asemeja a una capacitancia pura. Partiendo de los parámetros de ajuste y utilizando la ecuación (6.22) es posible calcular los valores de capacitancia real de cada CPE en función del tiempo.

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{[T(j\omega)^P]} \quad (6.21)$$

$$C = R^{\frac{(1-P)}{P}} T^{\frac{1}{P}} \quad (6.22)$$

Utilizando el primer modelo, ECM-P, en el caso del recubrimiento Ni-P 30, en la Tabla 6.2 se observa que durante los primeros 5 minutos de tratamiento (polarización), debido probablemente a la pasivación del recubrimiento, la resistencia R3, asociada a la resistencia de transferencia de carga, aumenta su valor. Sin embargo a partir de los 15 minutos de tratamiento, R3 disminuye de forma progresiva, reduciéndose su valor hasta 2125 (Ω/cm^2).

R3, representa la resistencia de transferencia de carga, cuyo valor es una medida de la transferencia electrónica a través de la superficie metálica y es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. Un alto valor de R3 y un bajo valor de CPE2-T implican una mejor resistencia del recubrimiento a la corrosión.

Por otra parte, la resistencia de polarización total de la muestra, R_p , se puede calcular en este caso como la suma de R_2 y R_3 . Cuanto mayor sea R_p , mayor será la resistencia a la corrosión de la muestra [48].

Se observa que los valores de CPE2-T acompañan a los cambios en el valor de R3 pero en sentido inverso, es decir, cuando el valor de R3 se incrementa, el de CPE2-T disminuye. Cuanto menor sea el valor de CPE2-T se obtendrán recubrimientos más densos y con menores imperfecciones superficiales, dificultando con ello la corrosión del recubrimiento.

Tabla 6.2. Parámetros de ajustes obtenidos con ZView del ECM paralelo representativo del sustrato de Al recubierto con Ni-P 30. Los tiempos se corresponden con el tiempo acumulado de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/AgCl) en H_2SO_4 + 0.1 ppm HF (pH 3), a 80°C. Electrolito saturado con aire.

t min	R2 Ω/cm^2	CPE1-T $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	CPE1-P	C1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	R3 Ω/cm^2	CPE2-T $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	CPE2-P	C2 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
0	1089	1,24E-05	0,67	7,12E-07	2114	2,73E-05	0,84	1,49E-05
5	946	8,08E-06	0,74	1,05E-06	7214	1,84E-05	0,88	1,37E-05
15	926	8,72E-06	0,72	8,84E-07	5965	2,26E-05	0,85	1,48E-05
30	1048	1,10E-05	0,67	5,88E-07	4149	2,26E-05	0,84	1,33E-05
60	1114	1,92E-05	0,59	3,05E-07	2665	2,50E-05	0,87	1,64E-05
90	960	1,60E-05	0,6	2,64E-07	2793	4,37E-05	0,84	2,74E-05
120	935	1,71E-05	0,59	2,33E-07	2125	9,82E-05	0,82	6,27E-05

Para el recubrimiento de Ni-P-Cr 30, en la tabla 6.3 se observa que los valores de R3 arrancan desde valores muy elevados, si los comparamos con los obtenidos para el recubrimiento de Ni-P. El recubrimiento tiene un cambio notable de comportamiento a partir de los 30 minutos de tratamiento, tiempo a partir del cual el valor de R3 desciende drásticamente. El valor de CPE2-P desciende paulatinamente con el tiempo de tratamiento indicando un aumento de la porosidad del recubrimiento debido a la corrosión superficial.

Tabla 6.3. Parámetros de ajustes obtenidos con ZView del ECM paralelo representativo del sustrato de Al recubierto con Ni-P-Cr 30. Los tiempos se corresponden con el tiempo acumulado de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/AgCl) en H₂SO₄ + 0.1 ppm HF (pH 3), a 80°C. Electrolito saturado con aire.

t min	R2 Ω/cm ²	CPE1-T μF/cm ²	CPE1-P	C1 μF/cm ²	R3 Ω/cm ²	CPE2-T μF/cm ²	CPE2-P	C2 μF/cm ²
0	1052	1,51E-05	0,62	3,82E-07	44257	1,75E-05	0,95	1,77E-05
5	652	1,05E-05	0,78	2,22E-06	35051	2,25E-05	0,78	1,41E-05
15	399	9,35E-06	0,76	1,34E-06	19673	2,40E-05	0,77	1,26E-05
30	332	9,85E-06	0,69	4,86E-07	20682	2,56E-05	0,76	1,30E-05
60	487	4,51E-05	0,46	2,19E-08	5228	4,18E-05	0,73	1,39E-05
90	275	1,30E-05	0,59	8,84E-08	2508	8,51E-05	0,66	1,48E-05
120	273	2,20E-05	0,54	5,8E-08	1892	9,02E-04	0,66	4,80E-04

Los resultados obtenidos para los recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr con el modelo de ECM en serie, tal como se puede observar en las Tablas 6.4 y 6.5, son muy similares.

En ambos casos se demuestra que la resistencia de los recubrimientos de Ni-P-Cr son mucho más eficaces para el control de la corrosión superficial de BPs en entornos simulados de funcionamiento catódico de PEMFC.

Tabla 6.4. Parámetros de ajustes obtenidos con ZView del ECM serie representativo del sustrato de Al recubierto con Ni-P 30. Los tiempos se corresponden con el tiempo acumulado de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/AgCl) en H₂SO₄ + 0.1 ppm HF (pH 3), a 80°C. Electrolito saturado con aire.

t min	R2 Ω/cm ²	CPE1-T μF/cm ²	CPE1-P	C1 μF/cm ²	R3 Ω/cm ²	CPE2-T μF/cm ²	CPE2-P	C2 μF/cm ²
0	757	1,25E-05	0,67	6,36E-07	2410	3,69E-05	0,804	1,75E-05
5	821	2,10E-05	0,61	4,82E-07	7216	2,54E-05	0,87	1,9E-05
15	757	1,65E-05	0,64	5,74E-07	6052	3,00E-05	0,84	1,98E-05
30	810	1,61E-05	0,63	4,65E-07	4315	3,20E-05	0,824	1,86E-05
60	685	1,11E-05	0,66	4,36E-07	2984	4,06E-05	0,795	1,94E-05
90	897	2,36E-05	0,55	1,49E-07	2791	5,85E-05	0,83	3,69E-05
120	850	1,70E-05	0,59	2,21E-07	2147	1,13E-04	0,817	7,35E-05

Tabla 6.5. Parámetros de ajustes obtenidos con ZView del ECM serie representativo del sustrato de Al recubierto con Ni-P-Cr 30. Los tiempos se corresponden con el tiempo acumulado de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/AgCl) en H₂SO₄ + 0.1 ppm HF (pH 3), a 80°C. Electrolito saturado con aire.

t min	R2 Ω/cm ²	CPE1-T μF/cm ²	CPE1-P	C1 μF/cm ²	R3 Ω/cm ²	CPE2-T μF/cm ²	CPE2-P	C2 μF/cm ²
0	552	2,31E-05	0,89	1,39E-05	40341	3,10E-05	0,87	2,99E-05
5	794	2,04E-04	0,38	3,22E-08	34031	3,29E-05	0,8	2,51E-05
15	612	2,46E-04	0,32	1,29E-09	19143	3,30E-05	0,79	2,13E-05
30	316	5,58E-05	0,46	2,76E-08	20453	3,49E-07	0,79	6,82E-08
60	289	1,93E-05	0,56	8,24E-08	4888	7,57E-05	0,67	1,74E-05
90	233	1,38E-05	0,599	1,14E-07	2534	9,60E-05	0,66	1,78E-05
120	247	3,09E-05	0,51	4,17E-08	1881	1,07E-04	0,66	1,90E-05

6.3.2.2. Relación entre los cambios en las áreas de procesos de polarización DRT respecto a los cambios en los valores de resistencia de polarización, R_p, de las curvas de Nyquist

Conociendo a través de la experiencia el tiempo aproximado de la resistencia frente a la corrosión los recubrimientos de Ni-P y Ni-P-Cr, se puede relacionar el descenso en el área de los picos P2 de la gráfica de $\gamma(\tau)/\Omega$, con los cambios en los valores de resistencia de polarización, R_p, del semicírculo de baja frecuencia de las curvas de Nyquist para los mismos tiempos de ensayo.

En las Tablas 6.6 y 6.7 se presentan los datos comparativos de las áreas de picos P2 de las gráficas de $\gamma(\tau)/\Omega$ en % de área, respecto a los cambios en los valores de R_p del semicírculo de baja frecuencia de las curvas de Nyquist para los mismos tiempos de ensayo.

Tabla 6.6. Tabla comparativa de las áreas de picos de $\gamma(\tau)/\Omega$ en % de área respecto a los cambios en los valores de R_p del semicírculo de baja frecuencia de las clásicas curvas de Nyquist para los mismos tiempos de ensayo para el recubrimiento de Ni-P 30.

Ni-P 30 t min	Área picos $\gamma(\tau)/\Omega \cdot s$ P2 Ω·s	Área picos $\gamma(\tau)/\Omega \cdot s$ (%) P2 (%)	R _p Nyquist Ω	R _p Nyquist(%) (%)
0	146,55	100,00	5486	100,00
5	1169,78	798,21	10338	188,44
15	920,28	627,96	9113	166,11
30	470,78	321,24	7300	133,07
60	271,31	185,13	5576	101,64
90	378,45	258,24	5445	99,25
120	457,93	312,47	4728	86,18

Tabla 6.7. Tabla comparativa de las áreas de picos de $\gamma(\tau)/\Omega$ en % de área respecto a los cambios en los valores de R_p del semicírculo de baja frecuencia de las clásicas curvas de Nyquist para los mismos tiempos de ensayo para el recubrimiento de Ni-P-Cr 30.

Ni-P-Cr 30	Área picos $\gamma(\tau)/\Omega$	Área picos $\gamma(\tau)/\Omega$ (%)	R_p Nyquist	R_p Nyquist(%)
t min	P2 $\Omega \cdot s$	P2 (%)	Ω	(%)
0	84836,96	100,00	42858	100,00
5	72295,00	85,22	37695	87,95
15	23244,83	27,40	20914	48,80
30	32284,54	38,05	21560	50,31
60	4652,28	5,48	5931	13,84
90	1573,57	1,85	3419	7,98
120	912,75	1,08	2724	6,36

Para considerar que el recubrimiento se ha degradado, el área de pico P2 de la representación de $\gamma(\tau)/\Omega$, se ha de reducir, en % de área, entre un 50% y 60% respecto al valor máximo de área que alcanza durante el ensayo. Los cambios en % de esta área de pico son mucho más sensibles respecto a los cambios porcentuales de R_p , permitiendo detectar mucho mejor los cambios superficiales del recubrimiento frente a la corrosión. Este método, por lo tanto, se podría utilizar como herramienta alternativa de diagnóstico de fallos de funcionamiento por degradación de BPs en pilas PEMFC.

6.3.2.3. Análisis de los datos del diagrama de Bode para obtener parámetros asociados a los modelos ECM

Otra posibilidad de calcular los valores de los elementos pasivos que componen el modelo ECM, representativo de los valores experimentales de impedancia, es realizar un diagrama de Bode multi-curva con dos ejes Y, que contenga al mismo tiempo la representación de $\log(Z)$ y ángulo de fase respecto a $\log(f)$, [49], [50], [51], [52]. Ver Figura 6.33 y Figura 6.34.

A partir de estos diagramas de Bode se analizarían los cambios de pendiente en $\log(Z)$ y los máximos y mínimos del ángulo de fase.

Si se trazan tangentes en los cambios de pendiente de la curva $\log(Z)$, que coincidan con las frecuencias de los máximos del ángulo de fase es posible obtener las impedancias de las diferentes CPE y sus capacitancias.

Por otra parte se pueden obtener los valores resistivos de los diferentes elementos del circuito equivalente (R_1 : resistencia de la solución; R_2 : resistencia del recubrimiento; R_3 : resistencia de la doble capa) apoyándose en la curva $\log(Z)$ y trazando rectas paralelas al eje X en los puntos

de inicio (R1), mínimo de la curva de ángulo de fase (R1+R2) y finalización (R1+R2+R3). Ver Figura 6.37 y Figura 6.38. Los valores obtenidos se detallan en las tablas 6.8 y 6.9.

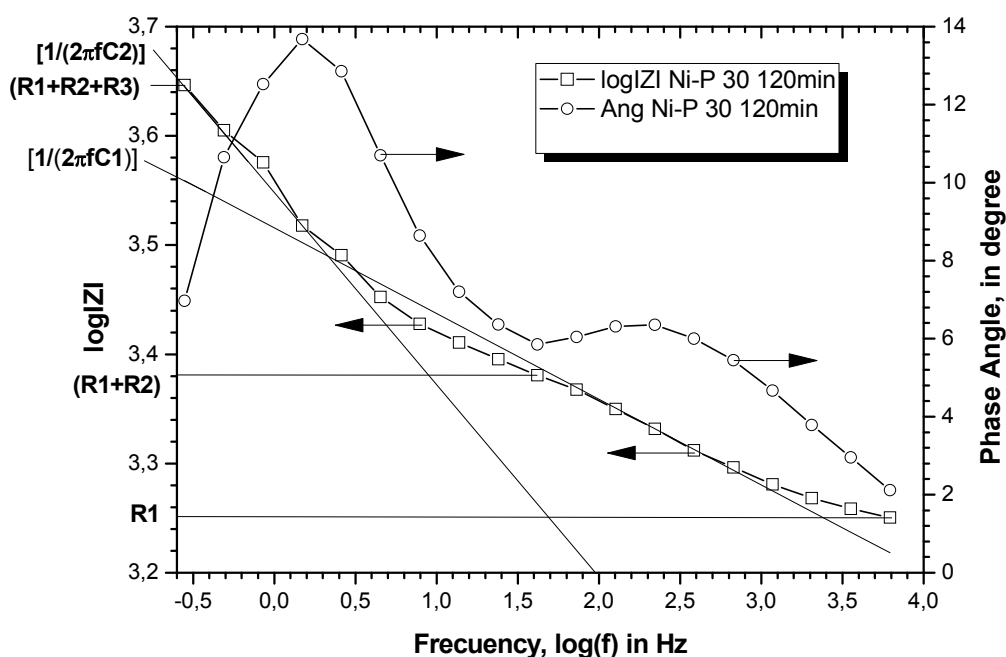


Figura 6.33. Diagrama de Bode correspondiente al recubrimiento de Ni-P 30, para un tiempo de tratamiento acumulado potencioestático de 120 min a +600 mV (vs Ag/AgCl) en H_2SO_4 + 0.1 ppm HF (pH 3), a 80°C. Electrolyte saturado con aire.

Tabla 6.8. Resultados obtenidos del análisis del diagrama de Bode para recubrimientos de Ni-P 30 para distintos tiempos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/AgCl) en H_2SO_4 + 0.1 ppm HF (pH 3), a 80°C. Electrolyte saturado con aire.

t	R2	C1	R3	C2
min	Ω/cm^2	$\mu F/cm^2$	Ω/cm^2	$\mu F/cm^2$
0	419,55	4,15E-05	2551,94	2,74E-05
5	463,36	7,46E-05	6158,28	1,49E-05
15	463,36	7,46E-05	6158,28	2,25E-05
30	515,51	7,63E-05	4325,23	2,97E-05
60	562,04	8,14E-05	2858,43	4,49E-05
90	579,13	8,96E-05	3224,58	5,16E-05
120	620,55	9,17E-05	1966,33	7,29E-05

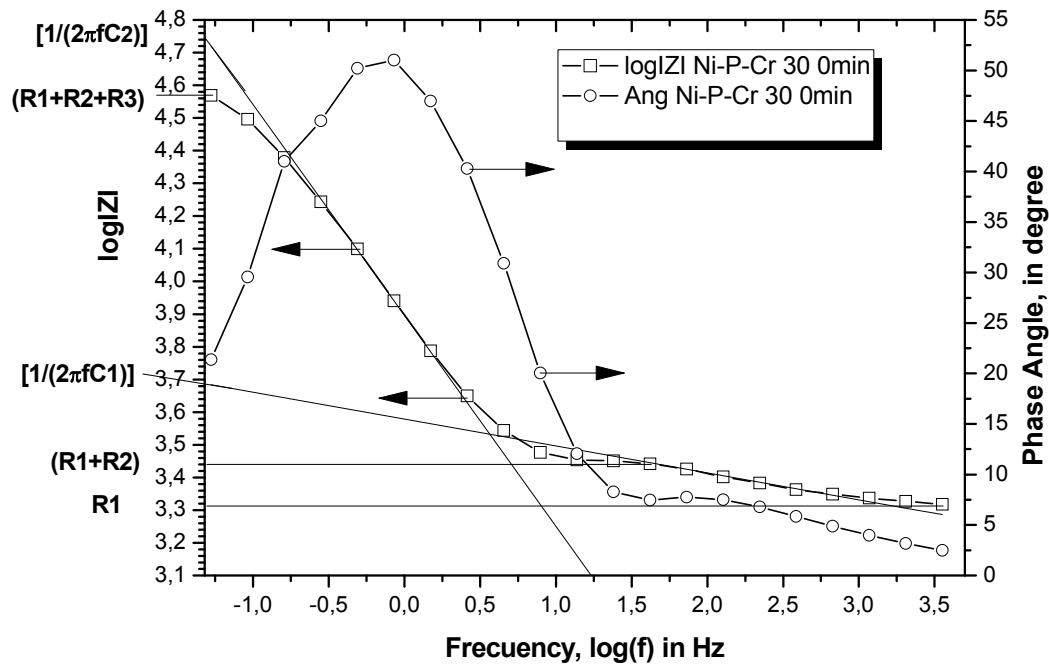


Figura 6.34. Diagrama de Bode correspondiente al recubrimiento de Ni-P-Cr 30, para un tiempo de tratamiento acumulado potencioestático de 0 min a +600 mV (vs Ag/AgCl) en H_2SO_4 + 0.1 ppm HF (pH 3), a 80°C . Electrolito saturado con aire.

Tabla 6.9. Resultados obtenidos del análisis del diagrama de Bode para recubrimientos de Ni-P-Cr 30 para distintos tiempos de tratamiento potencioestático a +600 mV (vs Ag/AgCl) en H_2SO_4 + 0.1 ppm HF (pH 3), a 80°C . Electrolito saturado con aire.

t min	R2 Ω/cm^2	C1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	R3 Ω/cm^2	C2 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
0	712,49	3,96E-05	35264,71	3,45E-06
5	221,02	7,81E-05	25529,00	7,81E-06
15	195,30	1,42E-04	27326,75	1,21E-05
30	693,64	1,92E-04	26598,94	3,04E-06
60	112,39	2,09E-04	3915,34	6,20E-05
90	139,93	2,30E-04	2330,51	8,18E-05
120	91,35	2,25E-04	1636,28	1,21E-04

6.3.2.4. Tablas comparativas de los resultados obtenidos mediante ECM, diagramas de Bode y DRT

En las siguientes tablas se comparan las constantes de tiempo obtenidas mediante Zview, diagramas de Bode y deconvolución por DRT para los recubrimientos de Ni-P 30 y Ni-P-Cr 30.

Tabla 6.10. Tabla comparativa de las constantes de tiempo obtenidas mediante Zview del ECM paralelo y deconvolución por DRT para los recubrimientos de Ni-P 30.

Ni-P 30 Zview CNLS ECM PARALELO							Ni-P 30 DRT (RBF, λ , μ)	
t	R2	C1	τ_1	R3	C2	τ_2	τ_1	τ_2
min	Ω/cm^2	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	s	Ω/cm^2	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	s	s	s
0	1089	7,12E-07	7,75E-04	2114	1,49E-05	3,16E-02	1,43E-03	4,93E-02
5	946	1,05E-06	9,97E-04	7214	1,37E-05	9,90E-02	7,15E-04	1,36E-01
15	926	8,84E-07	8,18E-04	5965	1,48E-05	8,85E-02	1,09E-03	1,38E-01
30	1048	5,88E-07	6,17E-04	4149	1,33E-05	5,52E-02	7,19E-04	8,95E-02
60	1114	3,05E-07	3,40E-04	2665	1,64E-05	4,38E-02	6,11E-04	6,69E-02
90	960	2,64E-07	2,53E-04	2793	2,74E-05	7,64E-02	8,23E-04	1,15E-01
120	935	2,33E-07	2,18E-04	2125	6,27E-05	1,33E-01	7,19E-04	1,72E-01

Tabla 6.11. Tabla comparativa de las constantes de tiempo obtenidas mediante Zview del ECM paralelo y deconvolución por DRT para los recubrimientos de Ni-P-Cr 30.

Ni-P-Cr 30 Zview CNLS ECM PARALELO							Ni-P-Cr 30 DRT (RBF, λ , μ)	
t	R2	C1	τ_1	R3	C2	τ_2	τ_1	τ_2
min	Ω/cm^2	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	s	Ω/cm^2	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	s	s	s
0	1052	3,82E-07	4,02E-04	44257	1,77E-05	7,82E-01	6,16E-04	1,32E+00
5	652	2,22E-06	1,45E-03	35051	1,41E-05	4,93E-01	4,84E-04	1,15E+00
15	399	1,34E-06	5,33E-04	19673	1,26E-05	2,48E-01	4,23E-04	5,03E-01
30	332	4,86E-07	1,61E-04	20682	1,30E-05	2,68E-01	3,95E-04	4,91E-01
60	487	2,19E-08	1,07E-05	5228	1,39E-05	7,25E-02	1,00E-04	2,24E-01
90	275	8,84E-08	2,43E-05	2508	1,48E-05	3,70E-02	6,64E-05	1,18E-01
120	273	5,80E-08	1,58E-05	1892	4,80E-04	9,08E-01	9,43E-06	9,50E-02

Tabla 6.12. Tabla comparativa de las constantes de tiempo obtenidas mediante Zview del ECM serie y deconvolución por DRT para los recubrimientos de Ni-P 30.

Ni-P 30 Zview CNLS ECM SERIE							Ni-P 30 DRT (RBF, λ , μ)	
t	R2	C1	τ_1	R3	C2	τ_2	τ_1	τ_2
min	Ω/cm^2	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	s	Ω/cm^2	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	s	s	s
0	757	6,36E-07	4,81E-04	2410	1,75E-05	4,22E-02	1,43E-03	4,93E-02
5	821	4,82E-07	3,95E-04	7216	1,90E-05	1,37E-01	7,15E-04	1,36E-01
15	757	5,74E-07	4,34E-04	6052	1,98E-05	1,20E-01	1,09E-03	1,38E-01
30	810	4,65E-07	3,77E-04	4315	1,86E-05	8,01E-02	7,19E-04	8,95E-02
60	685	4,36E-07	2,99E-04	2984	1,94E-05	5,79E-02	6,11E-04	6,69E-02
90	897	1,49E-07	1,34E-04	2791	3,69E-05	1,03E-01	8,23E-04	1,15E-01
120	850	2,21E-07	1,88E-04	2147	7,35E-05	1,58E-01	7,19E-04	1,72E-01

Tabla 6.13. Tabla comparativa de las constantes de tiempo obtenidas mediante Zview del ECM serie y deconvolución por DRT para los recubrimientos de Ni-P-Cr 30.

Ni-P-Cr 30 Zview CNLS ECM SERIE							Ni-P-Cr 30 DRT (RBF, λ , μ)	
t	R2	C1	τ_1	R3	C2	τ_2	τ_1	τ_2
min	Ω/cm^2	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	s	Ω/cm^2	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	s	s	s
0	552	1,39E-05	7,68E-03	40341	2,99E-05	1,21E+00	6,16E-04	1,32E+00
5	794	3,22E-08	2,56E-05	34031	2,51E-05	8,54E-01	4,84E-04	1,15E+00
15	612	1,29E-09	7,91E-07	19143	2,13E-05	4,08E-01	4,23E-04	5,03E-01
30	316	2,76E-08	8,72E-06	20453	6,82E-08	1,40E-03	3,95E-04	4,91E-01
60	289	8,24E-08	2,38E-05	4888	1,74E-05	8,51E-02	1,00E-04	2,24E-01
90	233	1,14E-07	2,66E-05	2534	1,78E-05	4,51E-02	6,64E-05	1,18E-01
120	247	4,17E-08	1,03E-05	1881	1,90E-05	3,58E-02	9,43E-06	9,50E-02

Tabla 6.14. Tabla comparativa de las constantes de tiempo obtenidas mediante diagramas de Bode y deconvolución por DRT para los recubrimientos de Ni-P 30.

Ni-P 30 Diagramas de Bode							Ni-P 30 DRT (RBF, λ , μ)	
t	R2	C1	τ_1	R3	C2	τ_2	τ_1	τ_2
min	Ω/cm^2	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	s	Ω/cm^2	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$	s	s	s
0	420	4,15E-05	1,74E-02	2552	2,74E-05	6,99E-02	1,43E-03	4,93E-02
5	463	7,46E-05	3,45E-02	6158	1,49E-05	9,16E-02	7,15E-04	1,36E-01
15	463	7,46E-05	3,45E-02	6158	2,25E-05	1,39E-01	1,09E-03	1,38E-01
30	515	7,63E-05	3,93E-02	4325	2,97E-05	1,28E-01	7,19E-04	8,95E-02
60	562	8,14E-05	4,57E-02	2858	4,49E-05	1,28E-01	6,11E-04	6,69E-02
90	579	8,96E-05	5,19E-02	3224	5,16E-05	1,66E-01	8,23E-04	1,15E-01
120	620	9,17E-05	5,69E-02	1966	7,29E-05	1,43E-01	7,19E-04	1,72E-01

Tabla 6.15. Tabla comparativa de las constantes de tiempo obtenidas mediante diagramas de Bode y deconvolución por DRT para los recubrimientos de Ni-P-Cr 30.

Ni-P-Cr 30 Diagramas de Bode							Ni-P-Cr 30 DRT (RBF, λ , μ)	
t min	R2 Ω/cm^2	C1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	τ_1 s	R3 Ω/cm^2	C2 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	τ_2 s	τ_1 s	τ_2 s
0	712	3,96E-05	2,82E-02	35265	3,45E-06	1,22E-01	6,16E-04	1,32E+00
5	221	7,81E-05	1,73E-02	25529	7,81E-06	1,99E-01	4,84E-04	1,15E+00
15	195	1,42E-04	2,77E-02	27327	1,21E-05	3,30E-01	4,23E-04	5,03E-01
30	694	1,92E-04	1,33E-01	26599	3,04E-06	8,08E-02	3,95E-04	4,91E-01
60	112	2,09E-04	2,34E-02	3915	6,20E-05	2,43E-01	1,00E-04	2,24E-01
90	139	2,30E-04	3,20E-02	2330	8,18E-05	1,90E-01	6,64E-05	1,18E-01
120	91	2,25E-04	2,05E-02	1636	1,21E-04	1,98E-01	9,43E-06	9,50E-02

Se comparan las constantes de tiempo (τ) obtenidas mediante Zview, métodos gráficos de Bode y DRT, se puede constatar que los resultados conseguidos mediante Zview son muy similares a los obtenidos mediante DRT. Sin embargo los resultados logrados mediante el análisis de los diagramas de Bode se alejan bastante de los obtenidos por DRT. La diferencia de resultados entre ambas técnicas puede ser debido a que el método gráfico de Bode es susceptible a un mayor error experimental en la manipulación de los datos. Aunque su eficacia podría mejorarse incrementando el número de datos experimentales registrados por década, también implicaría un incremento considerable de los tiempos de ensayo.

Los datos experimentales de impedancia obtenidos de la combinación de técnicas electroquímicas de corriente continua (polarización) y alterna (impedancia electroquímica), graficados mediante diagramas de Bode y Nyquist, se han utilizado para obtener información del comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de Ni-P 30 y Ni-P-Cr-30 en entornos simulados de funcionamiento de una PEMFC.

Utilizando dos Modelos de Circuito Equivalente, ECM, en paralelo y en serie, se han realizado ajustes CNLS mediante Zview de los datos experimentales de impedancia. El ajuste se ha realizado utilizando gráficas de Nyquist. Los dos ECMs están constituidos por tres resistencias, representativas de la resistencia de la disolución, recubrimiento y doble capa eléctrica y dos elementos CPE, que representan heterogeneidad superficial del recubrimiento, rugosidad y porosidad. Estos modelos permiten monitorizar el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos respecto al tiempo de exposición, haciendo un seguimiento del cambio en los valores de los distintos elementos eléctricos que componen los ECM.

Comparando el descenso en el área de los picos de $\gamma(\tau)/\Omega$ en % de área del proceso de polarización P2, respecto a los cambios en los valores de resistencia de polarización R_p del semicírculo de baja frecuencia de las curvas de Nyquist para los mismos tiempos de ensayo, se comprueba que los cambios en % de esta área son mucho más sensibles respecto a los cambios porcentuales de R_p . Este método, por tanto, se podría utilizar como herramienta alternativa de diagnóstico de fallos de funcionamiento en la degradación de BPs de pilas PEMFC por corrosión superficial.

6.5. Referencias

- [1] Dirección URL: <http://energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components>. [Consulta: 11 julio 2016].
- [2] Dirección URL: <http://www.tecnocrom.es/>. [Consulta: 11 abril 2016].
- [3] F.Mansfeld, S.Lin, Y.C. Chen, H.Shih. Minimization of High-Frequency Phase Shifts in Impedance Measurement. *J.Electrochem.Soc: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY* 1988.
- [4] Dirección URL: <http://www.gamry.com/application-notes/electrodes-cells/reference-electrodes/>. [Consulta: 12 julio 2016].
- [5] BioLogic Science Instruments. Equivalent model of an electrochemical cell including the reference electrode impedance and the potentiostat parasitics. Application Note 44;30/05/2013.
- [6] Alberto Battistel, Mu Fan, Jelena Stojadinović, Fabio La Mantia. Analysis and mitigation of the artefacts in electrochemical impedancespectroscopy due to three-electrode geometry. *Electrochimica Acta* 2014; 135: 133–138.
- [7] A.T. Tran, F. Huet, K. Ngo, P. Rousseau. Artefacts in electrochemical impedance measurement in electrolytic solutions due to the reference electrode. *Electrochimica Acta* 2011; 56: 8034– 8039.
- [8] Sandro Cattarin, Marco Musiani, Bernard Tribollet, Vincent Vivier. Impedance of passive oxide films with graded thickness: Influence of the electrode and cell geometry. *Electrochimica Acta* 2009; 54: 6963–6970.
- [9] D. Vladikova, G. Raikova, Z. Stoyanov, H. Takenouti, J. Kilner, S. Skinner. Differential impedance analysis of solid oxide materials. *Solid State Ionics* 2005; 176: 2005–2009.
- [10] D. Vladikova. Impedance of Lithium Ion Batteries - Basic Models and Differential Analysis. *Materials for Lithium-Ion Batteries* 2000; 85; Springer, Netherlands: 593–596.
- [11] Daria Vladikova. THE TECHNIQUE OF THE DIFFERENTIAL IMPEDANCE ANALYSIS Part I: BASICS OF THE IMPEDANCE SPECTROSCOPY. Proceedings of the International Workshop “Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing” 4 – 9 Sept. 2004, Sofia, Bulgaria.
- [12] Antao Xu, Fan Zhang, Fu Jin, Renxiong Zhang, Bing Luo, Tianru Zhang. The Evaluation of Coating Performance by Analyzing the Intersection of Bode Plots. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014; 9: 5116–5125.
- [13] E. Akbarinezhad, M. Bahremandi, H.R. Faridi, F. Rezaei. Another approach for ranking and evaluating organic paint coatings via electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science* 2009; 51: 356–363.
- [14] Tikhonov A.N., Goncharsky, Stepanov, Yagola. Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems. Kluwer Academic Publishers 1990; Dordrecht, Boston, London (1990).
- [15] GENE H. GOLUB, PER CHRISTIAN HANSEN, DIANNE P. O'LEARY. TIKHONOV REGULARIZATION AND TOTAL LEAST SQUARES. *SIAM J. MATRIX ANAL. APPL.*1999; 21, No. 1; 185-194.
- [16] Dirección URL: <http://mathworld.wolfram.com/DeltaFunction.html>. [Consulta: 01 agosto 2016].
- [17] H. Schichlein, M. Feuerstein, A. Müller, A. Weber, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée. System identification: a new modelling approach for SOFC single cells. *Solid Oxide Fuel Cells* 1999; Ed. VI: 1069-1077.
- [18] H. Schichlein, A.C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée. Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* 2002; 32: 875–882.
- [19] A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, E. Ivers-Tiffée. Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 2008; 155: B36-B41.
- [20] J. Illig, T. Chrobak, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée. Evaluation of the Rate Determining Processes for LiFePO₄ as Cathode Material in Lithium-Ion-Batteries. *ECS Transactions* 2011; 33 (29): 3-15.
- [21] J. Illig, T. Chrobak, M. Ender, J. P. Schmidt, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée. Studies on LiFePO₄ as Cathode Material in Li-Ion Batteries. *ECS Transactions* 2010; 28 (30) 3-17.
- [22] Eujenij Barsoukov, J.Ross Macdonald. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., Publication 2005.
- [23] Bernard A. Boukamp. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. *Journal of The Electrochemical Society* 1995; 142; 6: 1885-1994.

- [24] V. Sonn, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée. Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach Applied on the Impedance Response of Technical Ni/8YSZ Cermet Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 2008; 155: B675-B679.
- [25] R. Kohn, M. Smith, D. Chan. Nonparametric regression using linear combinations of basis functions. *Statistics and Computing* 2001; 11: 313–322.
- [26] M.D. Buhmann. Radial basis functions. *Acta Numerica* 2000; 9: 1–38.
- [27] M.D. Buhmann. Radial basis functions: Theory and implementations. Cambridge University Press Cambridge 2003.
- [28] J. Wang, G. Liu. A point interpolation meshless method based on radial basis functions. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 2002; 54: 1623–1648.
- [29] J. Winterhalter, D. Ebling, D. Maier, J. Honerkamp. Analysis of admittance data: Comparison of a parametric and a nonparametric method. *Journal of Computational Physics* 1999; 153: 139–159.
- [30] Françoise Tisseur, Karl Meerbergen. The Quadratic Eigenvalue Problem. *SIAM REVIEW. Society for Industrial and Applied Mathematics* 2001; 43; 2: 235–286
- [31] Habib Ashassi-Sorkhabi, Moosa Eshoghi. Corrosion resistance enhancement of electroless Ni-P coating by incorporation of ultrasonically dispersed diamond nanoparticles. *Corrosion Science* 2013; 77: 185–193.
- [32] J.A. Calderón, J.P. Jiménez, A.A. Zuleta. Improvement of the erosion-corrosion resistance of magnesium by electroless Ni-P/Ni(OH)₂-ceramic nanoparticle composite coatings. *Surface & Coatings Technology* 2016; 304: 167–178.
- [33] A. Stankiewicz, J. Masalski, B. Szczygiel. Impedance spectroscopy studies of electroless Ni-P matrix, Ni-W-P, Ni-P-ZrO₂, and Ni-W-P-ZrO₂ coatings exposed to 3.5% NaCl solution. *Materials and Corrosion* 2013, 64, No. 10; 908-913.
- [34] J. Winiarski, M. Galuszka, A. Stankiewicz. Corrosion resistance of Ni-P\CePO₄ coatings obtained from sol solutions. *Materials and Corrosion* 2015, 66, No. 6.
- [35] Zhiming Gao, Song Zhao, Ying Wang, Xin Wang, Lijuan Wen. Corrosion Behavior and Wear Resistance Characteristics of Electroless Ni-P-CNTs Plating on Carbon Steel. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015; 10: 637–648.
- [36] J.N. Balaraju, V. Ezhil Selvi, K.S. Rajam. Electrochemical behavior of low phosphorus electroless Ni-P-Si₃N₄ composite coatings. *Materials Chemistry and Physics* 2010; 120: 546–551.
- [37] Sina Sadreddini, Abdollah Afshar. Corrosion resistance enhancement of Ni-P-nano SiO₂ composite coatings on aluminum. *Applied Surface Science* 2014; 303: 125–130.
- [38] Gao Rongjie, Du Min, Sun Xiaoxia, Pu Yanli. Study of the Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Deposits in a Sodium Chloride Medium. *Journal of Ocean University of China (Oceanic and Coastal Sea Research)* 2007; ISSN 1672-5182; 6; 4: 349-354.
- [39] Dirección URL: <https://sites.google.com/site/drttools/home>. [Consulta: 11 abril 2016].
- [40] Mattia Saccoccio, Ting Hei Wan, Chi Chen, Francesco Ciucci. Optimal Regularization in Distribution of Relaxation Times applied to Electrochemical Impedance Spectroscopy: Ridge and Lasso Regression Methods - A Theoretical and Experimental Study. *Electrochimica Acta* 2014; 147: 470–482.
- [41] Ting Hei Wan, Mattia Saccoccio, Chi Chen, Francesco Ciucci. Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools. *Electrochimica Acta* 2015; 184: 483-499.
- [42] Dirección URL: <https://sites.google.com/site/drttools/download>. [Consulta: 11 abril 2016].
- [43] Dirección URL: <http://www.scribner.com/software/general-electrochemistry/68-general-electrochemistr/376-zview-for-windows>. [Consulta: 11 abril 2016].
- [44] Woo-Jae Cheong, Ben L. Luan, David W. Shoesmith. Protective coating on Mg AZ91D alloy – The effect of electroless nickel (EN) bath stabilizers on corrosion behaviour of Ni-P deposit. *Corrosion Science* 2007; 49: 1777–1798.
- [45] Kai Feng, Guosong Wu, Zhuguo Li, Xun Cai, Paul K. Chu. Corrosion behavior of SS316L in simulated and accelerated PEMFC environments. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY* 2011; 36: 13032-13042.
- [46] Q. Li, T. Xia, X.D. Liu, X.F. Ma, J. Meng, X.Q. Cao. Fast densification and electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia nanoceramics. *Materials Science and Engineering B* 2007; 138: 78–83.

- [47] Q. Li, and V. Thangadurai. Synthesis, Structure and Electrical Properties of Mo-doped CeO₂-Materials for SOFCs. FUEL CELLS 09, 2009; 5: 684–698.
- [48] Serkan Özkan, Gökçe Hapçı, Gökhan Orhan, Kürşat Kazmanlı. Electrodeposited Ni/SiC nanocomposite coatings and evaluation of wear and corrosion properties. Surface & Coatings Technology 2013; 232: 734–741.
- [49] J. Scully, D. Silverman. Electrochemical impedance: analysis and interpretation. American Society for Testing and Materials 1993; ISBN 0803118619; 37-53; 328-343.
- [50] Samer Darwich. Corrosion protection concepts for aluminium and magnesium alloys coated with silica films prepared by water-based sol-gel process. PhD thesis 2012. Chemnitz University of Technology Faculty of Mechanical Engineering Street of Nations 62 09111 Chemnitz Germany.
- [51] Mark E. Orazem, Nadine Pébère, Bernard Tribollet. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. Journal of The Electrochemical Society 2006; 153: B129-B136.
- [52] Abdel Salam Hamdy, M.A. Shoeib, H. Hady, O.F. Abdel Salam. Corrosion behavior of electroless Ni-P alloy coatings containing tungsten or nano-scattered alumina composite in 3.5% NaCl solution. Surface & Coatings Technology 2007; 202: 162–171.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each composed of concentric rings of different shades of blue. These circles are arranged along a diagonal line that runs from the top-left towards the bottom-right. The largest circle is at the top, a medium-sized one in the middle, and a large one at the bottom right, partially cut off by the edge of the page. The text is positioned to the left of the circles.

Capítulo 7

Conclusiones y trabajos futuros

Índice

CAPÍTULO 7: Conclusiones y trabajos futuros	239
7.1. Introducción.....	239
7.2. Conclusiones y aportaciones	239
7.3. Trabajos futuros.....	242
7.4. Referencias	243

CAPÍTULO 7: Conclusiones y trabajos futuros

7.1. Introducción

En este último capítulo se resumen las conclusiones y las aportaciones más relevantes que se han obtenido en el desarrollo de esta Tesis Doctoral, así como las nuevas líneas de investigación propuestas.

En primer lugar, se presentan las conclusiones y aportaciones fundamentales de la Tesis Doctoral de forma sintetizada. A tal efecto, se han ordenado las conclusiones en función de los objetivos fundamentales que se establecieron al comienzo de la misma.

Finalmente se exponen las líneas de investigación que se creen necesarias para seguir profundizando en el estudio del comportamiento frente a la corrosión de placas para PEMFC.

7.2. Conclusiones y aportaciones

- Entre los objetivos de la tesis se hallaban el estudio de la estructura interna y el comportamiento de una PEMFC, enfocándolo desde el punto de vista matemático, obteniendo modelos empíricos mediante el uso de circuitos equivalentes dinámicos, representando una pila de combustible mientras está produciendo corriente eléctrica (curva de polarización).
- Modelizar la respuesta de una PEMFC respecto a estímulos eléctricos externos obteniendo analogías de funcionamiento basadas en modelos de circuitos equivalentes pasivos, representativos de pilas de combustible cuando no producen corriente eléctrica.
- Análisis de la influencia que tienen los sustratos y los recubrimientos de las placas bipolares de las pilas de combustible de tipo PEM, sobre las condiciones de funcionamiento y sobre su rendimiento. Ensayos de corrosión potenciodinámicos y potencioestáticos, y ensayos de EIS.
- Empleo de circuitos equivalentes para modelizar el comportamiento de las pilas PEM.

En el capítulo 3 se ha realizado una revisión sobre la estructura interna y el comportamiento de una PEMFC describiendo su comportamiento desde dos enfoques. El primer enfoque es matemático, que distingue entre los modelos empíricos, y los mecanísticos. El segundo enfoque consiste en modelizar la respuesta de una PEMFC respecto a estímulos eléctricos externos, utilizando técnicas de interrupción de corriente, de conexión-desconexión de la carga o de EIS.

En el capítulo 4 se ha obtenido un sencillo y novedoso modelo de circuito equivalente para poder simular con precisión los tres tramos de la curva de polarización de una PEMFC. Es un modelo electrónico de PEMFC implementado con amplificadores logarítmicos para la simulación de prototipos de pila de combustible de tipo PEM. Para adaptar el rango de potencia de la pila de combustible en el modelo electrónico simulado se propone una transconductancia con el fin de simular fácilmente una PEMFC trabajando a diferentes potencias.

En el capítulo 5 se han realizado ensayos experimentales de corrosión en condiciones exsitu, simulando las condiciones de funcionamiento anódico y catódico de una pila de combustible de tipo PEM. Tras someter a las PBs a una polarización potenciodinámica, se realizó un ajuste de Tafel tradicional a las curvas resultantes. Se sometieron a las PBs a ensayos de polarización potencioestática, para simular la exposición de la superficie de las muestras de PBs al entorno de funcionamiento catódico de la pila. Para poder caracterizar los cambios que ocasionan los procesos de corrosión superficial en la morfología de los recubrimientos, en la resistencia a la conductividad eléctrica y en el carácter hidrófobo de los recubrimientos, antes y después de ambos ensayos experimentales de corrosión a las PBs se les realizaron medidas de ICR, rugosidad, ángulo de contacto y microscopia óptica. Utilizando PBs de Ni-P 40 se montaron dos stacks, uno de tres celdas y otro de cinco celdas, y se han realizado tests de funcionamiento a alta temperatura 180 °C con objeto de estudiar el rendimiento de ambos stacks. Tras los tests de funcionamiento del stack, se produjo una disminución del rendimiento de la pila, debido probablemente a la formación de depósitos sobre la superficie de las placas, pudiendo ser un posible origen la fuga de ácido fosfórico de la MEAs de tipo PBI hacia los canales de flujo.

En el capítulo 6, los datos experimentales de impedancia obtenidos de la combinación de técnicas electroquímicas de corriente continua (polarización) y alterna (impedancia electroquímica), se han graficado mediante diagramas de Bode y Nyquist. Estas representaciones se han utilizado para obtener información del comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de Ni-P 30 y Ni-P-Cr-30 en entornos simulados de funcionamiento de una PEMFC.

Los datos experimentales de impedancia utilizando curvas de Nyquist, se han ajustado por CNLS mediante Zview a dos modelos de circuito equivalente, ECM, en serie y paralelo. Los dos ECMs están constituidos por tres resistencias, representativas de la resistencia de la disolución, recubrimiento y doble capa eléctrica y dos elementos CPE, que representan heterogeneidad superficial del recubrimiento, rugosidad y porosidad. Estos modelos permiten monitorizar el comportamiento frente a la corrosión con el tiempo de los recubrimientos, haciendo un seguimiento del cambio en los valores de los distintos elementos eléctricos pasivos que componen el ECM. Los resultados obtenidos para los elementos pasivos de los ECMs de ambos modelos han sido muy similares. En ambos casos se ha demostrado que los recubrimientos de Ni-P-Cr son mucho más eficaces para el control de la corrosión superficial de BPs en entornos simulados de funcionamiento catódico de PEMFC.

Como método alternativo, utilizando un diagrama de Bode multi-curva con dos ejes Y, que contenga al mismo tiempo la representación de $\log(Z)$ y ángulo de fase respecto a $\log(f)$, se han obtenido también los valores de los elementos que componen el modelo ECM, tanto en paralelo como en serie.

Para evitar la falta de singularidad de un problema específico de ajuste de datos de EIS mediante ECMs, se ha utilizado la distribución de los tiempos de relajación, o método DRT. Se ha realizado la deconvolución de los datos experimentales de impedancia para obtener la escala de tiempos de relajación característicos del sistema en estudio. El análisis por DRT ha demostrado la existencia de dos procesos de polarización bien diferenciados. El primero P1, de alta frecuencia, estaría asociado a la respuesta del recubrimiento, mientras que el de baja frecuencia, P2, representaría los fenómenos fisicoquímicos simultáneos que pueden tener lugar en la interfase metal/recubrimiento/electrolito (transferencia de carga).

Comparando el descenso en el área de los picos de $\gamma(\tau)/\Omega$ en % de área del proceso de polarización P2, respecto a los cambios en los valores de resistencia de polarización R_p del semicírculo de baja frecuencia de las curvas de Nyquist para los mismos tiempos de ensayo, se comprueba que los cambios en % de esta área son mucho más sensibles respecto a los cambios porcentuales de R_p . Este método, por lo tanto, se podría utilizar como herramienta alternativa de diagnóstico de fallos de funcionamiento en la degradación de BPs de pilas PEMFC por corrosión superficial.

Se han comparado las constantes de tiempo (τ) obtenidas mediante Zview, métodos gráficos de Bode y DRT. Los resultados obtenidos mediante Zview son muy similares a los conseguidos mediante DRT, sin embargo los resultados logrados mediante el análisis de los diagramas de Bode se alejan bastante de los alcanzados por DRT. La diferencia de resultados entre ambas técnicas puede ser debido a que el método gráfico de Bode es susceptible a un mayor error experimental en la manipulación de los datos. Aunque su eficacia podría mejorarse incrementando el número de datos experimentales registrados por década, también implicaría un incremento considerable de los tiempos de ensayo.

7.3. Trabajos futuros

Actualmente existe la necesidad de obtener materiales para placas bipolares de PEMFC con muy alta resistencia a la corrosión y muy baja ICR para lograr una buena conductividad superficial. Estas características que mejoran considerablemente el rendimiento de una pila, han de alcanzarse con procesos de fabricación industriales de bajo coste.

Por esta razón, y siguiendo con el objetivo de esta Tesis doctoral, como primera línea de trabajo se propone un estudio de la resistencia de corrosión de PBs con sustrato de acero inoxidable y recubrimientos de tantalina de 30 μm . Para ello se utilizaría la misma sistemática de caracterización y los test acelerados de durabilidad utilizados en los capítulos 5 y 6 respectivamente, de la presente tesis doctoral. La tantalina combina una gran resistencia a la corrosión (<0.001 (mm/yr) [1], [2]) y bajos valores de resistencia de contacto interfacial, ICR [3].

Utilizando técnicas de fabricación industriales como las de las empresas Tantaline [4] y IBC GROUP [5], es posible producir recubrimientos de tantalina en μm de espesor para PBs a precios competitivos. Basándose en las características mencionadas anteriormente es esperable lograr grandes mejoras en la durabilidad de las mismas.

Para una segunda línea de investigación, y con objeto de encontrar superficies eficientes y baratas mediante procedimientos industriales que proporcionen la mejor protección contra la corrosión, se propone un estudio de PBs con recubrimientos de Ni-P multicapa de composición nano-modulada (nanolaminated). Estos recubrimientos se denominan popularmente CMMA, acrónimo en inglés de composition modulated multilayer alloy, o simplemente nanolaminated. La composición nano-modulada consiste en una secuencia de dos metales/aleaciones, depositadas alternativamente una encima de la otra. Se desarrollan aplicando un pulso de corriente/voltaje periódico durante la deposición. La técnica de recubrimiento CMMA está ganando un interés creciente, debido al bajo coste y su mayor flexibilidad para adaptar las propiedades del recubrimiento, tales como su espesor y textura interfacial [6], [7], [8]. Esta estructura multicapa hace que el tiempo requerido para que la corrosión alcance el sustrato por penetración a través del recubrimiento multicapa sea mucho mayor que a través de un recubrimiento monocapa, alargando la vida de las PBs.

Estas propuestas de mejora se podrían combinar con tratamientos térmicos superficiales [9], [10], [11], con objeto de mejorar sus características de resistencia a la corrosión y reducir sus valores de ICR. Las posibles mejoras obtenidas en los recubrimientos serán caracterizadas por las técnicas empleadas en los capítulos 5 y 6 de la presente tesis doctoral.

7.4. Referencias

- [1] Dirección URL:
http://www.tantaline.com/assets/tantaline_technical_publications_tantalum_next_generation.pdf.
[Consulta: 05 julio 2016].
- [2] Annemette Hindhede Jensen, Erik Christensen, Jens H. von Barner. Contact Resistance of Tantalum Coatings in Fuel Cells and Electrolyzers Using Acidic Electrolytes at Elevated Temperatures. *ECS Electrochemistry Letters* 2014; 3: F50-F51.
- [3] Dean Gambale. Tantalum Surface Alloys Prevent Corrosion. *ADVANCED MATERIALS & PROCESSES JUNE 2010*. Dirección URL: http://www.plantautomation-technology.com/plantautomationadmin/upload/productspec_pdf/1382531086AMP-June-2010.pdf.
[Consulta: 05 julio 2016].
- [4] Dirección URL: <http://www.tantaline.com/>. [Consulta: 05 julio 2016].
- [5] Dirección URL: <http://www.ibccoatings.com/tantalum-coating>. [Consulta: 05 julio 2016].
- [6] Liju Elias, K. Udaya Bhat, A. Chitharanjan Hegde. Development of nanolaminated multilayer Ni–P alloy coatings for better corrosion protection. *The Royal Society of Chemistry (RSC) Adv.*, 2016, 6, 34005.
- [7] Subbaiah Yogesha, Ampar Chitaranjan Hegde. Development of Composition Modulated Multilayer Alloy Coatings and their Corrosion Behavior. *Journal of Metals, Materials and Minerals* 2011; 21; 83-92.
- [8] S. S. Jikan, S.S. Abdullah, N.A. Badarulzaman, Z. Kamdi, A. Ismail. Corrosion Behaviour and Morphological Analysis of Ni/Cu Nanolayer Coating in Salt Solution. *Applied Mathematics and Computational Intelligence* 2015; 4: 355–360.
- [9] H. Ashassi-Sorkhabi, S.H. Rafizadeh. Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni–P alloy deposits. *Surface and Coatings Technology* 2004; 176: 318–326.
- [10] Chunyang Ma, Feifei Wu, Yumei Ning, Fafeng Xia, Yongfu Liu. Effect of heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni–P–SiC nanocomposite coatings. *Ceramics International* 2014; 40: 9279–9284
- [11] Elina Esmaeel Nad, Maryam Ehteshamzadeh. Effects of TiO₂ Particles Size and Heat Treatment on Friction Coefficient and Corrosion Performance of Electroless Ni–P/TiO₂ Composite Coatings. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 2014; 50; 1: 50–56.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a gradient from dark blue to light blue. These circles are arranged vertically, with the largest at the top, a medium one in the middle, and the largest at the bottom. Two thin blue lines intersect at the top left, forming a large 'V' shape that frames the circles.

Capítulo 8

Contribución científica

CAPÍTULO 8: Contribución científica.....	251
8.1. Introducción.....	251
8.2. Artículos publicados en revistas científicas	251
8.3. Contribuciones a congresos.....	252

CAPÍTULO 8: Contribución científica

8.1. Introducción

En este capítulo se recoge la contribución científica producida durante la realización de este proyecto de tesis. Los resultados científicos se dividen en dos apartados: artículos publicados en revistas científicas y contribuciones realizadas para Congresos.

8.2. Artículos publicados en revistas científicas

- Mikel Alberro, F.F. Marzo, A.P. Manso, Víctoriano Domínguez, J. Barranco, X. Garikano. Electronic modeling of a PEMFC with logarithmic amplifiers. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015; 40: 3708–3718.

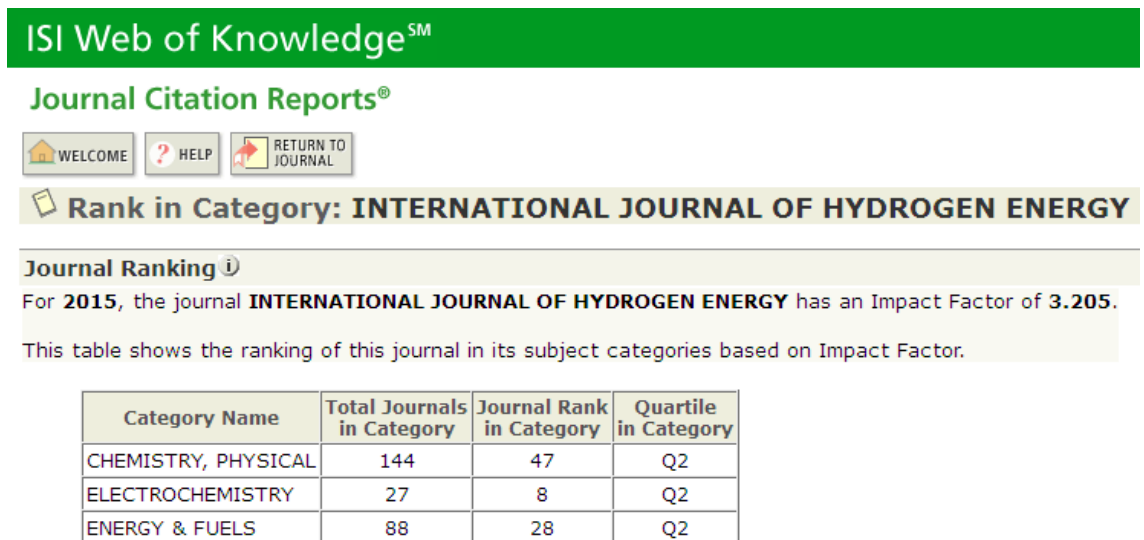


Figura 8.1. Ranking de la revista en la que se ha publicado clasificada en sus categorías temáticas basado en el factor de impacto.

Citado en:

- Maryam Haghighi, Fatemeh Sharifhassan. Exergy analysis and optimization of a high temperature proton exchange membrane fuel cell using genetic algorithm. *Case Studies in Thermal Engineering* 2016; 8:207–217.
- A. Saadi, M. Becherif, D. Hissel, H.S. Ramadan. Dynamic modeling and experimental analysis of PEMFCs: A comparative study. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016; 1-14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.180>

8.3. Contribuciones a congresos

- M. Alberro, A.P. Manso, F. F. Marzo, V. Dominguez, “Modelado electrónico de PEMFC con amplificadores logarítmicos”, Libro de resúmenes “XXXIV Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química – XV Encuentro Ibérico de Electroquímica”, Valencia (España), 15-17 de julio de 2013, pp. 179, Poster.
- M. Alberro, F. F. Marzo, A.P. Manso, X. Garikano, J. Barranco, A. Lorenzo, “Electronic modeling of a PEMFC with logarithmic amplifiers”, Libro de resúmenes “XXXV Meeting of Electrochemistry of Spanish Royal Society of Chemistry – 1ST E3 Mediterranean Symposium: Electrochemistry for Environment and Energy”, Burgos (España), 14-16 de julio de 2014, ISBN 978-84-92681-93-8, pp. 184, Poster.
- F. F. Marzo, M. Alberro, A.P. Manso, C. Peña-Rodríguez, F. Barreras, S. Erbach, “Ni-P coated aluminium alloy 7075 substrates as metallic bipolar plates for PEM fuel cells”, Libro de resúmenes “XXXV Meeting of Electrochemistry of Spanish Royal Society of Chemistry – 1ST E3 Mediterranean Symposium: Electrochemistry for Environment and Energy”, Burgos (España), 14-16 de julio de 2014, ISBN 978-84-92681-93-8, pp. 191, Poster.
- Mikel Alberro, F. F. Marzo, A.P. Manso, X. Garikano, J. Barranco, A. Lorenzo, “Modelado electrónico de PEMFC con amplificadores logarítmicos”, Libro de Comunicaciones del “Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible IBERCONAPPICE 2014”, Barcelona (España), 15-17 de octubre de 2014, ISBN-10: 84-617-1923-9, ISBN-13: 978-84-617-1923-5, pp. 49 – 52. Presentación oral.
- F. F. Marzo, M. Alberro, A.P. Manso, X. Garikano, C. Peña-Rodríguez, F. Barreras, “Aleación de Al 7075 modificada con Ni-P químico como substrato para placas bipolares de pilas PEMFC”, Libro de Comunicaciones del “Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible IBERCONAPPICE 2014”, Barcelona (España), 15-17 de octubre de 2014, ISBN-10: 84-617-1923-9, ISBN-13: 978-84-617-1923-5, pp. 79 – 81, Presentación oral.
- Mikel Alberro, F. F. Marzo, A.P. Manso, X. Garikano, C. Peña-Rodríguez, F. Barreras, “Estudio del comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de Ni-P(Cr) sobre Al 7075 por medio de EIS y ensayos acelerados de durabilidad en entornos simulados de funcionamiento catódico de pilas PEMFC”, Libro de Resúmenes “XXXVI Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química – XVII Encuentro Ibérico de Electroquímica”, Vigo (España), 13 -15 de julio de 2015, ISBN 978-84-8158-691-6, pp. 75, Presentación oral.

FE DE ERRATAS

Tesis Doctoral de Mikel Alberro Astarbe

(17 de febrero de 2017)

"Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como herramienta de diagnóstico en el funcionamiento y caracterización de Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC)"

-pag. 219. Dice: "... asociada al par R2/CPE1 refleja las características de la resistencia de los poros, R₁, en la superficie del recubrimiento..."

Debería poner: **R2**.

Dice: "... representativa del par R3/CPE2 refleja las características de la resistencia de transferencia de carga, R₂, de los depósitos de Ni-P-(Cr)".

Debería poner: **R3**.

-pags. 221-222-223-224-225-226-227-228-229. Tabla 6.2, Tabla 6.3, Tabla 6.4, Tabla 6.5, Tabla 6.6, Tabla 6.7, Tabla 6.8, Tabla 6.9, Tabla 6.10, Tabla 6.11, Tabla 6.12, Tabla 6.13, Tabla 6.14, Tabla 6.15.

En las columnas correspondientes a los valores CPE1-T, CPE2-T de las impedancias de los elementos de fase constante, y en las columnas correspondientes a las capacitancias C1 y C2, las unidades de capacitancia están indicadas como: $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, y deberían estar indicadas como **F/cm²**.