

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Efecto de variables y optimación de MEAs para células de combustible de hidrógeno de membrana polimérica (PEMFC)

Autora:
Patricia Fernández López
Director:
Federico Mijangos Antón
Codirectora:
María Arritokieta Ortuzar Iragorri

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	2
3. FUNDAMENTO TEÓRICO	3
3.1. Célula de combustible	3
3.2. Hidrógeno como vector energético	4
3.3. Tipos de células de combustible	5
3.4. Funcionamiento de una célula de combustible PEM	6
3.5. Conjunto ensamblado membrana-electrodo (MEA)	7
3.6. Conformado del MEA mediante prensado en caliente	8
3.7. Electroquímica de una célula de combustible	9
3.7.1. Trabajo eléctrico teórico	9
3.7.2. Potencial teórico	10
3.7.3. Efecto de la temperatura	11
3.7.4. Efecto de la presión	11
3.7.5. Potencia de la célula de combustible	11
3.7.6. Eficiencia de la célula de combustible	12
3.8. Curvas de polarización	12
3.8.1. Polarización de activación	13
3.8.2. Polarización óhmica	14
3.8.3. Polarización por concentración	14
3.9. Aplicaciones de las células de combustible	15
3.9.1. Vehículos de hidrógeno	15
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	17
4.1. Equipo experimental	17
4.1.1. Reactivos	17
4.1.2. Célula de combustible	18

4.1.2.1. Membrana polimérica	18
4.1.2.2. Láminas de difusión de gas	19
4.1.2.3. Conjunto membrana-electrodo	19
4.1.2.4. Juntas de cierre, placas de cierre y colectores de corriente	19
4.1.3. Potenciostato	20
4.1.4. Sistema de control de caudal, presión y temperatura	20
4.1.5. Sistema de humidificación	20
4.1.6. Proceso de prensado	20
4.2. Funcionamiento de la célula de combustible	21
5. RESULTADOS	22
5.1. Resultados experimentales	22
5.1.1. Efecto de la temperatura de prensado	22
5.1.1.1. Prensado a 100°C	23
5.1.2. Efecto de la presión de prensado	26
5.1.3. Efecto del tiempo de prensado	28
5.2. Modelo matemático	29
5.3. Comprobación de los resultados obtenidos mediante el modelo matemático	38
6. CONCLUSIONES	42
7. NOMENCLATURA	44
7.1. Letras griegas	45
8. BIBLIOGRAFÍA	47

1. INTRODUCCIÓN

La sociedad actual es altamente dependiente de los combustibles fósiles: no renovables, contaminantes y limitados. Continuar empleando estos combustibles fósiles implica dos grandes problemas. En primer lugar, son recursos no renovables, que tarde o temprano terminarán agotándose. Los combustibles más ampliamente utilizados mundialmente son el petróleo y el gas natural. Sin embargo, las compañías petroleras estiman que la producción de ambos está alcanzando su punto máximo en la actualidad, y que a partir del año 2020 comenzará a disminuir.

El segundo problema consiste en que el uso y producción de combustibles fósiles lleva décadas ocasionando graves problemas medioambientales, como el calentamiento global, el cambio climático, el deshielo de los casquetes polares con el consecuente aumento del nivel del mar, la lluvia ácida, los daños forestales y agrícolas, etc.

Todos estos factores han derivado en la búsqueda de nuevas fuentes energéticas, renovables y sostenibles con el medio ambiente, creándose también en la actualidad la economía del hidrógeno. Mientras que la economía energética tradicional, basada principalmente en el petróleo, está muy centralizada y controlada por un pequeño número de instituciones, la economía del hidrógeno apenas está centralizada, es más autosuficiente y el consumidor podría ser también su propio productor (Rifkin, 2002). La democratización que implica la economía del hidrógeno supondría un mayor reparto de la disposición de energía, algo de especial importancia en los países menos desarrollados.

En este cambiante contexto energético, las células de combustible de hidrógeno constituyen unos de los elementos más prometedores de cara al sistema energético del futuro. Estas células son dispositivos electroquímicos que convierten la energía de una reacción química en energía eléctrica, en forma de corriente continua y sin combustión. En particular, las células de combustible de membrana polimérica (PEMFC) constituyen uno de los tipos de células de combustible con características más interesantes, entre las que pueden destacarse su operación a baja temperatura, su rápida puesta en marcha, elevada eficiencia y peso ligero, lo que las hace muy adecuadas para aplicaciones de transporte. Los vehículos de pila de hidrógeno suponen una de las apuestas con más futuro de la industria automovilística.

Si bien es cierto que estos dispositivos están teniendo un creciente desarrollo en los últimos años, todavía tienen que superar numerosos obstáculos que están ralentizando su entrada en el mercado. Algunos de estos obstáculos son su alto coste, baja durabilidad y escasez de infraestructuras de suministro.

El corazón de una célula de combustible está formado por un conjunto ensamblado membrana-electrodo (MEA), constituido por una membrana polimérica, dos electrodos y catalizador. El grado de cohesión entre los componentes del MEA es uno de los factores determinantes del comportamiento y la eficiencia obtenida durante la operación de la célula de combustible. Con el fin de mejorar el rendimiento obtenido en las células de combustible, se están realizando numerosos estudios sobre la influencia de las variables de conformado del MEA en la posterior operación en la célula de combustible.

2. OBJETIVOS

En este trabajo se va a realizar, en primer lugar, una revisión de la situación actual de las células de combustible de membrana polimérica, que son el tipo de células de combustible de baja temperatura con mejores características para aplicaciones móviles y de transporte (Barbir, 2005). Así, se incluyen las características más relevantes de las células de combustible en general, y de las células de combustible de membrana polimérica en particular, incluyendo también su diseño y el papel que ocupan en el contexto energético actual.

Se va a estudiar también el efecto que tienen las distintas variables del prensado en caliente (temperatura, presión y tiempo) en la estructura del conjunto membrana-electrodo y en la posterior respuesta obtenida en la célula de combustible de hidrógeno. Por tanto, uno de los objetivos principales es obtener la relación óptima de variables de prensado con las que se logra una mayor potencia en la célula de combustible de hidrógeno.

Por último, se va a desarrollar un modelo matemático que describa los cambios que tienen lugar en el conjunto membrana-electrodo durante el prensado, así como su influencia en el posterior funcionamiento de la célula de combustible. Para la validación del modelo, se compararán los resultados experimentales frente a los del propio modelo.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. CÉLULA DE COMBUSTIBLE

Una célula de combustible de hidrógeno es un dispositivo electroquímico que convierte la energía de una reacción química en energía eléctrica, en forma de corriente continua y sin combustión, y obteniendo agua y calor como únicos subproductos.

Las células de combustible presentan una serie de ventajas frente a los dispositivos convencionales de generación de energía. En primer lugar, mientras que los dispositivos convencionales requieren numerosos pasos para la generación de energía, las células de combustible son capaces de generar electricidad en un único paso, lo que las hace más baratas y eficientes. Por otro lado, dado que las celdas de combustible son generadores electroquímicos en lugar de motores térmicos y, por tanto, no están limitadas por el ciclo de Carnot, presentan rendimientos del orden de 40-60% mayores que los motores de combustión. Por último, cabe destacar que gracias a que no tienen componentes móviles, son silenciosas (Figura 3.1).

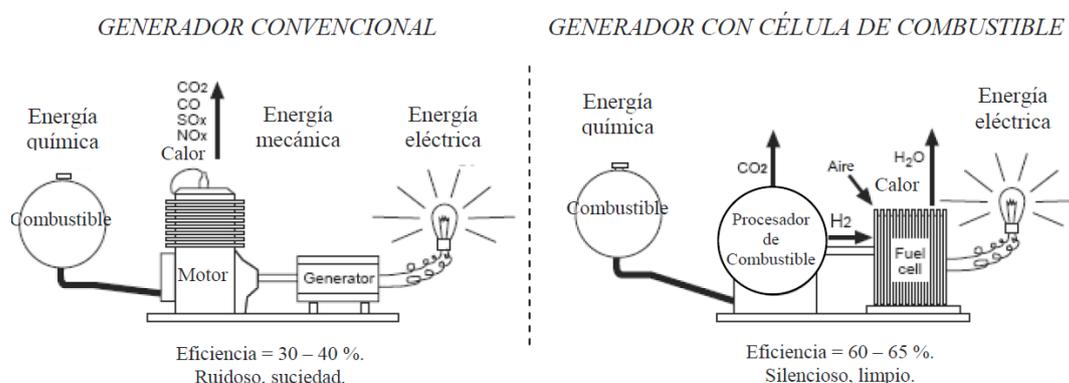


Figura 3.1.- Diagrama de un generador convencional y de una célula de combustible y sus ventajas respecto al primero.

Una célula de combustible está constituida por dos electrodos separados por un electrolito. El combustible se hace circular de forma continua por el ánodo (electrodo negativo) mientras que el oxidante se alimenta continuamente por el cátodo (electrodo positivo).

Dichos componentes son los mismos que los que conforman las baterías. Sin embargo, hay una importante diferencia entre ambos dispositivos, y es que mientras que las baterías son capaces de almacenar energía y suministrar potencia hasta que se consume uno de los reactivos almacenados, las células de combustible requieren una alimentación continua tanto de combustible como de oxidante, siendo capaces de producir energía durante todo el tiempo que dure dicha alimentación.

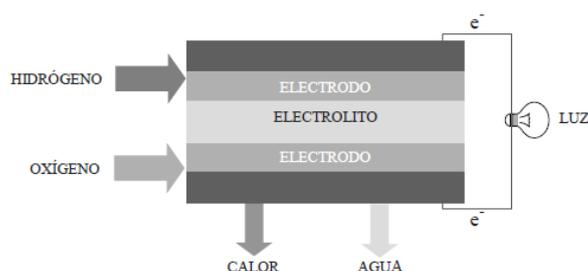


Figura 3.2.- Esquema de una célula de combustible.

Los reactivos típicos alimentados a la célula de combustible son hidrógeno (combustible), que se quema galvánicamente en el ánodo de la célula, y oxígeno (oxidante) en estado gaseoso, por lo que los únicos productos de su reacción son electricidad, agua y calor.

Una de las ventajas que presentan estos reactantes es que no es necesario alimentarlos en su forma pura. Así, el hidrógeno puede ser alimentado mezclado con otros gases (como CO₂, N₂, CO...), formando parte de hidrocarburos (como el gas natural) o como hidrocarburo líquido (como el metanol).

Dependiendo del origen del hidrógeno con el que se alimenta a la célula se podrá etiquetar esta tecnología como total o parcialmente limpia. Por otro lado, independientemente de la fuente de origen del combustible, las pilas de combustible reducen la contaminación local y producen bajas emisiones totales gracias a su elevada eficiencia, lo que las hace muy interesantes para aplicaciones en transporte.

Por otro lado, también es posible alimentar aire como oxidante a la célula de combustible, aunque los rendimientos obtenidos son menores que alimentando oxígeno (Hoogers, 2003).

3.2. HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

El hidrógeno es el elemento más abundante del Universo (92% de la masa total) y el elemento más ligero de la tabla periódica. Sin embargo, en la Tierra no se encuentra de forma aislada en la naturaleza (no es un recurso como el carbón o el petróleo), sino que es un vector energético, es decir, un transportador de energía que hay que producir a partir de otras materias primas como agua, biomasa o recursos fósiles. En la actualidad, se está buscando emplear el hidrógeno como nuevo vector energético que permita un desarrollo compatible y respetuoso con el medio ambiente (Penner, 2006).

Hay distintas técnicas a partir de las cuales puede obtenerse hidrógeno, dependiendo de las cuales el proceso que requiera este elemento como combustible podrá catalogarse como sostenible con el medio ambiente o no.

Uno de los procesos menos contaminantes para la obtención de hidrógeno es la electrólisis, que consiste en la separación de agua en sus componentes (oxígeno e hidrógeno) mediante electricidad de origen renovable. Tras su obtención se almacenaría, transportaría y distribuiría para finalmente emplearlo bien en procesos térmicos convencionales o bien en procesos electroquímicos pioneros como las células de combustible estudiadas en este trabajo. Se devolvería a la naturaleza la misma cantidad de agua que se había tomado de ella, siendo nulas las emisiones contaminantes. Sin embargo, en la actualidad la electrólisis solo resultaría rentable en países con gran producción hidroeléctrica o nuclear, donde la electricidad resulte barata (Aguer y Miranda, 2007).

También podrían emplearse recursos renovables, como el etanol, para transportar el hidrógeno y posteriormente liberarlo del carbono asociado en un reformador. De esta forma podría alimentarse una célula de combustible, obteniendo un ciclo de CO₂ casi cerrado. Dentro de esta categoría resulta muy atractivo el bioetanol, que puede obtenerse por fermentación de distintas fuentes de biomasa. Sin embargo, la etapa de purificación durante su producción implica grandes impactos ambientales y económicos. Otra forma sería la producción de hidrógeno a partir de reformado con vapor de agua a partir de etanol en reactores catalíticos de membrana, lo que presenta ventajas económicas y ambientales respecto a los procesos tradicionales ya que integra las operaciones de reformado y purificación de H₂ (Seelam y cols., 2012).

En definitiva, con energías renovables y agua, y empleando el hidrógeno y la electricidad como vectores energéticos, podrían satisfacerse todas las necesidades energéticas mundiales, con una emisión de contaminantes prácticamente nula (Rifkin, 2002).

3.3. TIPOS DE CÉLULAS DE COMBUSTIBLE

Las células de combustible pueden clasificarse según su temperatura de trabajo, tipo de electrolito, tipo de combustible y oxidante, etc., siendo la clasificación según el tipo de electrolito la más habitual y la que se va a realizar en este trabajo.

El electrolito cumple dos funciones: mantiene separadas las semireacciones catódica y anódica, impidiendo el paso de electrones y gases a través de ella, y permite el transporte de iones de un electrodo a otro, cerrando así el circuito entre ambos. Además, el margen de temperatura de trabajo queda delimitado según el electrolito empleado.

En la Figura 3.3 se muestran diferentes tipos de células de combustible: alcalinas (AFC), de óxido sólido (SOFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonatos fundidos (MCFC) y de membrana polimérica (PEMFC).

Para cada una de las células se muestran las siguientes características: electrolito empleado, combustible y oxidante empleados, temperatura de operación y eficiencia. Actualmente, varias de estas células están comercializadas.

La elección del tipo de célula de combustible depende de su idoneidad para distintas aplicaciones. Las aplicaciones de los distintos tipos de células de combustible son muy diversas: pueden emplearse para alimentar distintas plantas y dispositivos que emplean energía, desde centrales eléctricas a automóviles y viviendas, así como en dispositivos más pequeños, como ordenadores portátiles y teléfonos móviles.

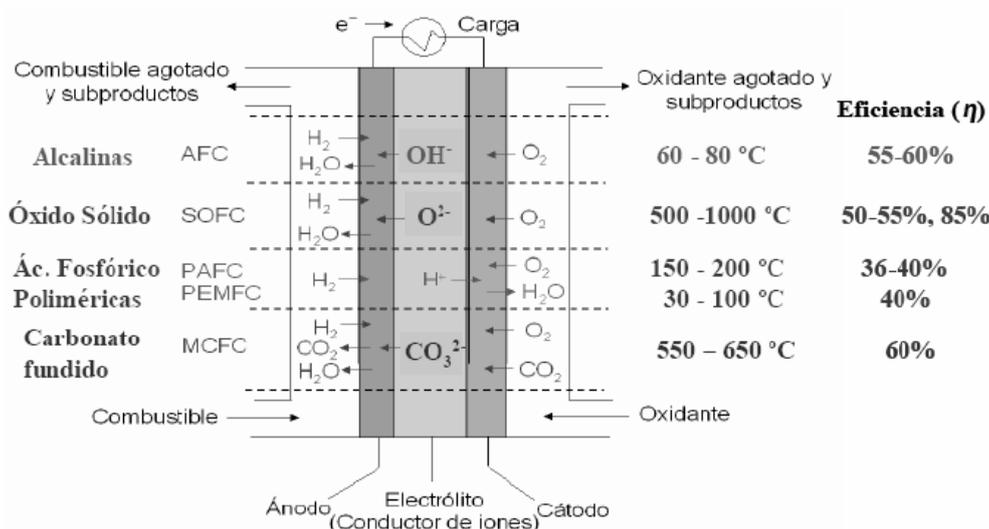


Figura 3.3.- Principios físicos y electroquímicos de las células de combustible más estudiadas.

En este trabajo se van a estudiar las células de combustible de membrana polimérica (PEMFC), que cuentan con unas características muy atractivas para su uso en aplicaciones móviles y automovilísticas. Algunas de ellas son su operación a temperaturas relativamente bajas, el menor volumen que ocupan o su peso más o menos ligero.

3.4. FUNCIONAMIENTO DE UNA CÉLULA DE COMBUSTIBLE PEM

Las células de combustible PEM (*Proton Exchange Membrane*) se denominan así ya que su electrolito está constituido por una membrana polimérica. Una de las propiedades más características de este electrolito es que es un conductor protónico que permite el paso de los protones, mientras que es impermeable a los gases.

El corazón de este tipo de células de combustible es el conjunto membrana-electrodo (MEA), el cual está constituido por la membrana de intercambio catiónico, situada entre los dos electrodos, eléctricamente conductores y porosos.

En la interfase entre los electrodos y la membrana deben estar en contacto el gas, el catalizador y el electrolito (Figura 3.4). De este modo, deben producirse al mismo tiempo la disociación del hidrógeno sobre el catalizador, el transporte de los protones a través de la membrana hacia el cátodo y el transporte de los electrones por el circuito externo. Simultáneamente, en el cátodo, los protones y los electrones deben alcanzar el catalizador y reaccionar con el oxígeno, dando agua.

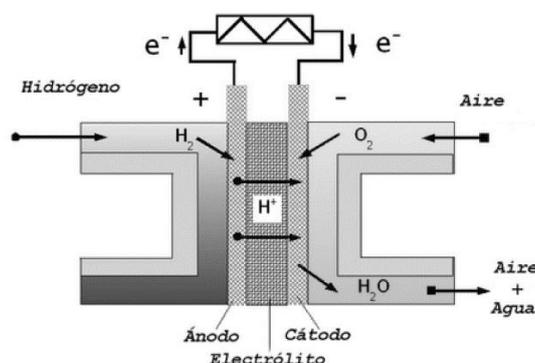


Figura 3.4.- Diagrama de una célula de combustible de membrana polimérica.

Las reacciones electroquímicas se llevan a cabo en la superficie del catalizador, en la interfase entre el electrodo y la membrana. Como puede observarse en la Figura 3.4, el hidrógeno (combustible) es alimentado por el lado del ánodo, donde se disocia dando protones y electrones. Mientras los protones atraviesan la membrana polimérica, los electrones recorren los electrodos, los colectores de corriente y el circuito externo, donde realizan trabajo útil, y regresan al lado catódico de la membrana. En este lado se encuentran con el oxígeno (oxidante) alimentado, teniendo lugar la reacción química, que da agua como producto.

El resultado neto de las reacciones simultáneas que tienen lugar en la célula de combustible es una corriente de electricidad directa (DC), ocasionada por la corriente de electrones a través del circuito externo.

El catalizador realiza un trabajo fundamental en la operación de la célula, ya que gracias a él se logran los rendimientos esperados de producción de energía. Por esto, los catalizadores empleados deben cumplir los siguientes requisitos:

- Proporcionar una alta actividad para la oxidación del combustible alimentado en el ánodo (H_2) y para la reducción del oxidante (O_2) alimentado en el cátodo.
- Poseer un elevado tiempo de vida, ya que las aplicaciones deseadas para las células de combustible implican la operación ininterrumpida durante cientos de horas.

- Tener una elevada conductividad eléctrica para minimizar las pérdidas óhmicas.
- Implicar un coste de fabricación económico a gran escala empleando la tecnología actual.

El catalizador empleado en este trabajo ha sido platino soportado en carbón. El platino es el metal que mejor puede resistir las condiciones ácidas en el interior de la celda, por lo que este metal y sus aleaciones son los catalizadores más eficientes para acelerar las reacciones químicas en las células de combustible de hidrógeno. Sin embargo, debido al elevado coste del mismo, durante los últimos años se está investigando acerca de la utilización de catalizadores que, o bien no empleen platino, o bien lo hagan en la mínima proporción posible, reduciendo así el coste de la célula de combustible (Cheng y cols., 1999).

Se ha comprobado experimentalmente que la adición de segundos metales (cocatalizadores) como el rutenio, el paladio, el estaño, el rodio y el cobalto favorece la respuesta catalítica del sistema, ya que los segundos metales añadidos realizan un efecto bicatalítico y bifuncional sobre el platino (Ruiz, 2014).

El uso de otro catalizador distinto al platino sería más beneficioso en el cátodo, ya que es el electrodo en el que tiene lugar la reacción que produce agua. Esta reacción es lenta y supone uno de los factores limitantes en la eficiencia de la célula de combustible (Wang, 2005).

Otra de las líneas de mejora consiste en el desarrollo de membranas que puedan trabajar por encima de los 150°C. Actualmente, la baja temperatura de trabajo (por debajo de los 80-100°C) provoca que trazas de CO envenenen al catalizador, ya que por debajo de los 150°C el CO se une fuertemente al platino, ocupando lugares a los que no puede acceder el H₂ (Asensio y cols., 2011).

3.5. CONJUNTO ENSAMBLADO MEMBRANA-ELECTRODOS (MEA)

MEA es el acrónimo de *Electrode-Membrane Assembly* o ensamblaje membrana-electrodos.

Como se ha comentado anteriormente, el MEA es el corazón de la célula de combustible PEM. Está compuesto por la membrana polimérica y los dos electrodos, colocados uno a cada lado de la membrana.

Un buen MEA está caracterizado por tener una buena unión entre las tres fases y una buena relación entre la conductividad eléctrica e iónica, con una adecuada porosidad, para lograr un buen transporte del gas, los protones y los electrones.

En la interfase entre la membrana y los dos electrodos se deben poner en contacto el gas, el catalizador y el electrolito. Así, deben producirse simultáneamente en el ánodo la disociación del hidrógeno sobre el catalizador, el transporte de los electrones por el circuito externo y de los protones a través de la membrana y en el cátodo la reacción de los protones y los electrones con el oxígeno.

Para que los procesos anteriores se desarrollen correctamente es fundamental conseguir una buena cohesión de los componentes, siendo este uno de los factores que más influyen en el funcionamiento de la célula de combustible.

3.6. CONFORMADO DEL MEA MEDIANTE PENSADO EN CALIENTE

Existen varios métodos para el conformado del MEA, siendo el más habitual el que se realiza mediante prensado en caliente de los componentes: la membrana polimérica y los dos electrodos.

Resulta de gran importancia lograr una correcta dispersión del catalizador ya que su correcto funcionamiento condiciona la posterior operación en la célula de combustible. La forma más habitual de incluir el catalizador en el electrodo es mediante la preparación de una tinta que contenga el catalizador, la disolución de Nafion, agua y un disolvente. La determinación del contenido de Nafion también es importante, ya que puede mejorar la respuesta de la célula de combustible (Furukawa y cols., 2004), siendo la relación en peso óptima del catalizador a Nafion en la tinta de 3:1 (Wilson, 1993).

Las técnicas de aplicación del catalizador se dividen en dos grupos principales, dependiendo de si el catalizador se aplica a la membrana o a los difusores de gas (GDL) (Ma y cols., 2004). El segundo método consiste en pulverizar o pintar la tinta del catalizador directamente sobre la capa de difusión del gas y es el más ampliamente utilizado porque la carga de catalizador se puede ajustar de forma sencilla pesando la capa de difusión de gas antes y después del recubrimiento con el catalizador (Frey y Linardi, 2004).

Una vez se tienen correctamente preparados la membrana y los electrodos, se colocan estos últimos uno a cada lado de la membrana y se ensambla el MEA mediante prensado en caliente. Esta técnica consiste en la cohesión de los componentes del MEA aplicando presión y calor de forma simultánea.

El prensado en caliente es una manera sencilla de unir el ánodo, el cátodo y la membrana. Además, mediante este método es posible modificar la estructura interna, la porosidad y el rendimiento del MEA (Barrio y cols., 2008). No obstante, las condiciones deben ser adecuadas ya que también se podría provocar una deshidratación de la membrana de Nafion, lo que conduciría a una pérdida de rendimiento irreversible del MEA.

En este trabajo se va a llevar a cabo el análisis del comportamiento de distintos MEAs pensados en caliente bajo diferentes condiciones de temperatura, presión y tiempo de prensado. Un correcto control de estas variables deriva en un aumento en la potencia obtenida en la célula dado que existen valores óptimos de estas condiciones de prensado que resultan en un MEA con unas características óptimas de rendimiento (Zhang y cols. 2007). Bajo estas condiciones óptimas, se obtiene un MEA con un contacto equilibrado entre sus componentes, así como un contacto óptimo entre el catalizador y los reactivos.

En el presente trabajo, se estudiarán las variables mencionadas puesto que la velocidad con la que penetra el electrodo en la membrana depende de ellas: un aumento de la temperatura disminuye la viscosidad del polímero después de sobrepasar la temperatura de transición vítrea. La presión es la fuerza impulsora para la penetración del electrodo en la membrana, y el tiempo durante el que se prensa determina la cantidad de penetración del electrodo.

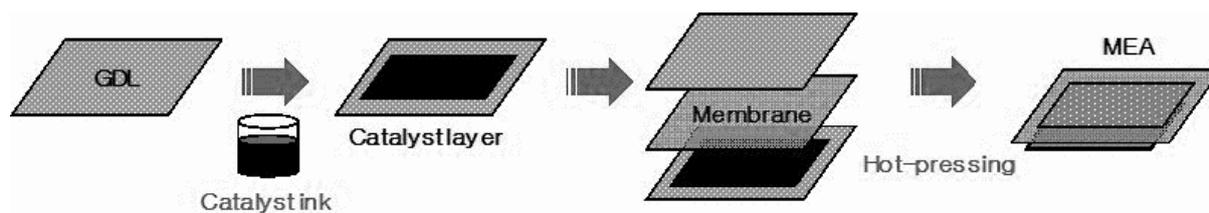
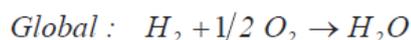
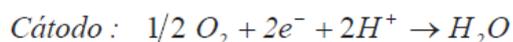
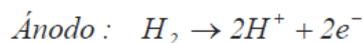


Figura 3.5.- Proceso de conformado del MEA (Chanho y cols., 2012).

3.7. ELECTROQUÍMICA DE LA CÉLULA DE COMBUSTIBLE

La transformación de energía química en energía eléctrica que tiene lugar dentro de la célula de combustible ocurre gracias a una serie de reacciones electroquímicas que se llevan a cabo de forma simultánea entre el electrolito y los dos electrodos.

Mientras que en el ánodo se produce la disociación del hidrógeno, en el cátodo se produce la reacción del oxígeno con los electrones y los protones provenientes del ánodo. La reacción global genera agua como único producto:



3.7.1. Trabajo eléctrico teórico

El poder calorífico del hidrógeno es una medida de la cantidad de calor que se puede generar en la combustión completa de un mol de hidrógeno. En una célula de combustible representa la energía que entra en la célula que, al mismo tiempo, es la máxima cantidad posible de energía que puede obtenerse a partir del hidrógeno.

Sin embargo, en toda reacción química se produce entropía, S , es decir, que toda la energía producida a partir del hidrógeno no puede ser convertida completamente en electricidad.

La energía libre de Gibbs, G , se define como la parte de la entalpía de reacción que puede ser convertida en electricidad en una célula de combustible:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.1)$$

El incremento de entropía, ΔS , se define como la diferencia entre las entropías de los productos y los reactivos.

$$\Delta S = (s_f)_{H_2O} - (s_f)_{H_2} - 0.5 \cdot (s_f)_{O_2} \quad (3.2)$$

Tabla 3.1.- Entalpías y entropías de formación de los reactantes y productos de una célula de combustible. (Barrio, 2011)

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

3.7.2. Potencial teórico

El trabajo eléctrico, W_{el} , es el producto de la carga, q , por el potencial o voltaje, V .

$$W_{el} = q \cdot E \quad (3.3)$$

La carga total que se transfiere en la reacción electroquímica producida en una célula de combustible por mol de H₂ consumido:

$$q = n \cdot N_A \cdot q_{el} \quad (3.4)$$

donde n es el número de electrones por molécula de H₂, N_A es el número de Avogadro y q_{el} la carga de un electrón.

El producto del número de Avogadro por la carga de un electrón resulta en la Constante de Faraday.

Es decir, el trabajo eléctrico se puede escribir como:

$$W_{el} = n \cdot F \cdot E \quad (3.5)$$

La máxima cantidad de energía eléctrica que puede generar la célula equivale a la energía libre de Gibbs:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (3.6)$$

Igualando las Ecuaciones (3.5) y (3.6) se obtiene el potencial teórico para la célula de combustible:

$$E = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} \quad (3.7)$$

3.7.3. Efecto de la temperatura

El potencial teórico varía con la temperatura.

$$E = - \left(\frac{\Delta H}{n \cdot F} - \frac{T \cdot \Delta S}{n \cdot F} \right) \quad (3.8)$$

La Ecuación (3.8) se obtiene sustituyendo la Ecuación (3.1) en la Ecuación (3.7). En ella se observa que un aumento de la temperatura de la célula de combustible implica una disminución del potencial de la misma.

Sin embargo, aunque teóricamente se observe que una mayor temperatura provoca un menor potencial, en la operación de las células de combustible se ha observado que a mayor temperatura de operación se produce un mayor potencial. Esto se debe a que las pérdidas de voltaje o polarización de la célula disminuyen con la temperatura, y esta compensación positiva es mayor que el efecto negativo causado por el efecto de temperatura.

3.7.4. Efecto de la presión

Todas las ecuaciones son válidas para presión atmosférica, pero la célula de combustible también puede operar a presiones que van hasta los 6-7 bares.

A continuación, se muestra la ecuación que relaciona la energía libre de Gibbs con las presiones parciales de los gases.

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}} \right] \quad (3.9)$$

Sustituyendo la Ecuación (3.7) en la Ecuación (3.9), se obtiene la ecuación de Nernst, que caracteriza el comportamiento ideal de una célula de combustible:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left[\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right] \quad (3.10)$$

donde p_{H_2} , p_{O_2} y p_{H_2O} son las presiones parciales de los gases que intervienen en la operación de la célula de combustible de este trabajo.

La Ecuación (3.10) relaciona el potencial ideal (E_0), para la operación de la célula en condiciones estándar (1 atm y 25°C) y el potencial (E) a otras temperaturas y presiones parciales de los gases que intervienen en el proceso. Como puede observarse, cuanto mayor sea la presión de los reactivos alimentados a la célula, mayor será el potencial producido en la misma.

3.7.5. Potencia de la célula de combustible

La potencia obtenida en la célula de combustible se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$P = i \cdot V \quad (3.11)$$

Donde P es la potencia obtenida, i la densidad de corriente y V el voltaje.

3.7.6. Eficiencia de la célula de combustible

La eficiencia de un dispositivo de conversión de energía se define como el cociente entre la energía útil producida y la energía alimentada. Para una célula de combustible, la energía útil de salida es la energía eléctrica producida, mientras que la de entrada es el poder calorífico del hidrógeno.

Hay dos grandes diferencias entre las células de combustible y los motores de combustión. La primera es que, mientras que el motor de combustión implica un proceso térmico, el proceso que tiene lugar en la célula de combustible es electroquímico. La segunda gran diferencia se encuentra en la eficiencia obtenida con cada dispositivo. De forma general, los distintos tipos de pilas de combustible muestran rendimientos del orden de 40-60 % mayores que los motores de combustión (Asensio y cols., 2011). Teóricamente, la eficiencia máxima, η_t , que puede obtenerse de una célula de combustible es:

$$\eta_t = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (3.12)$$

En condiciones estándar (1 atm, 298 K), la eficiencia ideal de una célula de combustible a la que se alimentan oxígeno e hidrógeno puros es del 83% (Barrio, 2011).

La eficiencia real de una célula de combustible es función de los voltajes ideal y real de dicha célula. Se relacionan del siguiente modo:

$$\eta = \frac{\eta_t \cdot V_{real}}{V_{ideal}} \quad (3.13)$$

El voltaje ideal que puede obtenerse en una célula de combustible alimentada con hidrógeno y oxígeno es igual a 2,23V (Barrio, 2011). Debido a las pérdidas de polarización de la célula, el voltaje real va a ser menor que el voltaje ideal. Para cada voltaje al que opere la célula de combustible se producirá una densidad de corriente diferente. Un mayor voltaje de operación implica una disminución de la densidad de corriente producida en la célula y, consecuentemente, una menor eficiencia.

3.8. CURVAS DE POLARIZACIÓN

La curva de polarización es la técnica electroquímica más empleada para la caracterización del funcionamiento de una célula de combustible PEM. En este trabajo se van a emplear para estudiar la influencia de las variables del prensado en caliente en la respuesta que provoca el MEA en la célula de combustible.

Una curva de polarización muestra distintos valores de voltaje obtenidos en la célula de combustible frente a las correspondientes densidades de corriente generadas (Figura 3.6).

El voltaje ideal que puede obtenerse en una célula de combustible alimentada con H₂/O₂ es 1,23V (Barrio, 2011).

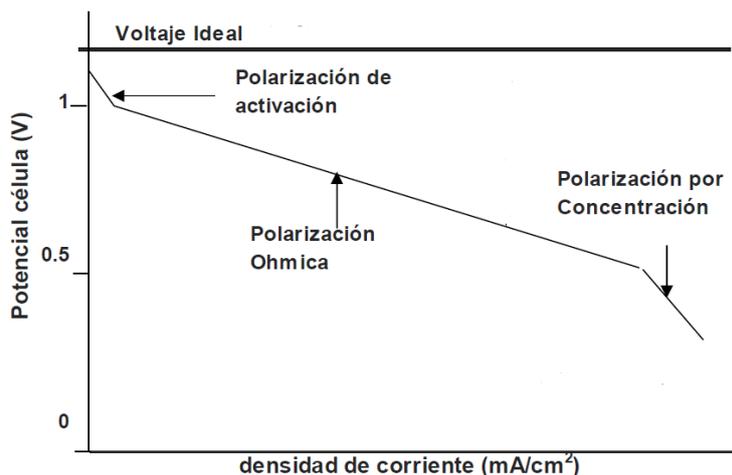


Figura 3.6.- Curva típica de polarización de una célula de combustible PEMFC.

En la Figura 3.6 se muestra una curva de polarización típica de una célula de combustible PEMFC alimentada con hidrógeno y oxígeno.

Dentro de una curva de polarización aparecen tres regiones bien diferenciadas, que corresponden a los distintos fenómenos de polarización (una medida de las pérdidas en la célula de combustible) (Cooper y cols., 2005). Los tres tipos de polarización que aparecen son: polarización por activación, polarización óhmica y polarización por concentración.

3.8.1. Polarización por activación

A densidades de corriente bajas, se produce la polarización de activación del electrodo, que se traduce en un descenso del voltaje de la célula de combustible debido a la lenta cinética de reducción del oxígeno. Dicha polarización de activación dependerá del tipo de catalizador empleado.

La ecuación que describe la polarización de activación es la siguiente:

$$\eta_{act} = \left(\frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \right) \cdot \ln \frac{i}{i_0} \quad (3.14)$$

Cuya expresión simplificada se muestra a continuación:

$$\eta_{act} = - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln i_0 + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln i \quad (3.15)$$

Donde η_{act} es la polarización de activación, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura de operación, n es el número de electrones, que es igual a dos, y F es la constante de Faraday. Por otro lado, α es la constante de las ecuaciones de polarización e i_0 es la densidad de corriente de intercambio.

De este modo, la Ecuación (3.15) sigue una línea recta, de la forma $y=m \cdot x + p$, donde m es la pendiente y p es la ordenada en el origen:

$$m = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \quad (3.16)$$

$$p = - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln i_0 \quad (3.17)$$

Por tanto, representando la polarización de activación frente al logaritmo neperiano de la intensidad de corriente se pueden calcular los valores de α e i_0 .

3.8.2. Polarización óhmica

En la siguiente región, para valores intermedios de densidad de corriente, se observa un descenso lineal del potencial de la célula en función de la intensidad, fenómeno denominado polarización óhmica. Esta polarización está causada por la resistencia toda la célula, que engloba las pérdidas por la resistencia interna de la celda y las pérdidas en los electrodos y en el electrolito (Hirschenhofer y cols., 1998).

Estas pérdidas están causadas por el nivel de conductividad protónica que alcance la membrana, por lo que podrían disminuirse mejorando esta conductividad, así como acortando la separación entre los electrodos.

La polarización óhmica responde a la Ley de Ohm:

$$\eta_{ohm} = i \cdot R_{MEA} \quad (3.18)$$

Donde i es la densidad de corriente en la célula de combustible y R_{MEA} es la resistencia total de la célula, término de gran interés como se verá más adelante.

3.8.3. Polarización por concentración

Por último, aparece la región correspondiente a la polarización por concentración, que ocurre cuando un reactivo se consume rápidamente en el electrodo por la reacción electroquímica, de modo que se establecen gradientes de concentración. Como se ha mostrado en la Ecuación (3.10), el potencial de una reacción electroquímica es función de la presión parcial de los reactivos. Esta relación viene dada por la ecuación de Nernst:

$$\Delta V = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{C_B}{C_S} \right) \quad (3.19)$$

Donde C_B es la concentración del reactivo y C_S es la concentración del reactivo en la superficie del catalizador.

Según la ley de Fick, el flujo de reactivo es proporcional al gradiente de concentración:

$$N = \frac{D \cdot (C_B - C_S)}{\delta} A \quad (3.20)$$

Donde N es el flujo de reactivos, D es el coeficiente de difusión, A es el área activa del electrodo y δ la distancia de difusión.

De la Ley de Faraday se deduce que la densidad de corriente (i) es proporcional a la carga transferida y al consumo de reactivo por unidad de área:

$$i = nFj \quad (3.21)$$

Donde nF es la carga y j es el flujo de reactivo por unidad de área.

En estado estacionario, la velocidad a la que se consume la especie reaccionante en la reacción electroquímica es igual al flujo de difusión:

$$N = \frac{I}{nF} \quad (3.22)$$

Combinando las Ecuaciones (3.20) y (3.22), se obtiene la siguiente relación:

$$i = \frac{nF \cdot D \cdot (C_B - C_S)}{\delta} \quad (3.23)$$

Por tanto, la concentración de reactivo en la superficie del catalizador es función de la densidad de corriente. Esta concentración es cero cuando la velocidad de consumo del reactivo es mayor que la velocidad de difusión. La densidad de corriente en la que ocurre este fenómeno se denomina densidad de corriente límite y es la máxima que puede producirse en una célula de combustible. Por tanto, cuando $C_S=0$, $i=i_L$ y la densidad de corriente límite viene dada por:

$$i_L = \frac{nF \cdot D \cdot C_B}{\delta} \quad (3.24)$$

Así, las pérdidas de voltaje debidas a la polarización por concentración se pueden calcular combinando las Ecuaciones (3.19), (3.23) y (3.24), obteniendo la siguiente relación:

$$\eta_{conc} = \frac{R \cdot T}{nF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (3.25)$$

3.9. APLICACIONES DE LAS CÉLULAS DE COMBUSTIBLE PEM

Estos dispositivos tienen diversas aplicaciones. Pueden ser empleados para generación de energía en general. Por ejemplo, resultan más fiables, silenciosos y fáciles de mantener que los motores de combustión convencionales y más ligeros y con más vida útil que las baterías tradicionales.

También pueden usarse en equipos portátiles y en fines automovilísticos, siendo esta última aplicación la más prometedora.

3.9.1. Vehículos de hidrógeno

Los vehículos de hidrógeno (FCV, *fuel cell vehicle* o vehículo de pila de hidrógeno) constituyen una de las apuestas con más futuro de la industria automovilística.

Alguno de los mayores atractivos que presentan estos pioneros vehículos frente a los tradicionales son su mayor eficiencia, sus emisiones contaminantes bajas o nulas y el hecho de que el combustible podría generarse en cualquier lugar, evitando las importaciones de petróleo actuales.

El consumo medio de un motor de combustión interna de gasolina es de aproximadamente 240 g kWh⁻¹, que corresponde a una eficiencia del 34%. La eficiencia de un motor diésel es algo mayor, alrededor del 40%. Por otro lado, un motor de celda de combustible puede llegar a tener una eficiencia del 50%, con un consumo de combustible por debajo de 60 g kWh⁻¹ (Barbir, 2005). Más concretamente, las células de combustible transmiten alrededor del 37% de su energía a las ruedas, mientras que un motor de gasolina estándar únicamente transmite un 15% de esa energía (Almarza, 2010), lo que en términos de combustible equivale a que 1 g de hidrógeno contiene la misma cantidad de energía que 2,73g de gasolina.

Los vehículos de pila de hidrógeno funcionan gracias a la energía almacenada por su combustible: el hidrógeno. El hidrógeno se almacena en un tanque y se alimenta a la celda de

combustible junto con aire extraído del exterior. En la celda tiene lugar la reacción electroquímica, obteniéndose energía eléctrica que se envía al motor eléctrico del vehículo y agua como único residuo que se expulsa por el tubo de escape. Dicha agua se expulsa generalmente en forma de vapor, aunque depende de las condiciones de operación.

Los FCVs se repostan en hidrogenas, cuyos dispensadores se asemejan a los de las gasolineras tradicionales. El tiempo de repostaje de un FCV es de aproximadamente 3 minutos, el cual aporta al vehículo una autonomía de unos 500 km. El precio actual del combustible es de 9€/kg de hidrógeno.

Actualmente Toyota ya ha lanzado su modelo de FCV, el Toyota Mirai, mientras que otras marcas como Hyundai, Honda, Mercedes y BMW también están trabajando actualmente en modelos cuyo combustible es el hidrógeno.

Sin embargo, este nuevo tipo de vehículo se encuentra con varios obstáculos. El primero es la escasez de hidrogenas: España solo cuenta con cinco, de las cuales solo cuatro están operativas. Las estaciones de hidrógeno requieren una inversión de entre 500.000 y un millón de euros, similar a la inversión que requieren las gasolineras, aunque con el contra de que, por el momento, hay escasa demanda de hidrógeno para el fin automovilístico. Por eso podría ser favorable realizar inversiones público-privadas junto con subvenciones a este tipo de vehículos. Algunos países europeos, entre los que se encuentra Francia, están disminuyendo los impuestos a los vehículos de baja emisión contaminante (Cantuarias-Villesuzanne y cols., 2016). Otro de los obstáculos es el elevado precio de estos vehículos (el precio de salida del Toyota Mirai en Alemania fue de 66.000€+impuestos), ocasionado en gran parte por el elevado coste actual de las células de combustible de hidrógeno. Por último, habría que desarrollar y comercializar más las formas de producción del hidrógeno como combustible.

Por tanto, aunque los vehículos de pila de hidrógeno supongan una de las promesas de la automoción sostenible, todavía queda un largo camino que recorrer hasta su implantación extendida en el mercado.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. EQUIPO EXPERIMENTAL

El equipo experimental consta de los siguientes componentes (Figura 4.1.):

- Célula de combustible comercial, FC05-01SP (1).
- Módulo de control de caudal, presión y temperatura, MTS-A-150TM (2).
- Potenciostato, ECL-150TM (3).
- Humidificador, HSA (4).

A excepción de la fuente de alimentación, que ha sido suministrada por Agilent Technologies, el resto de componentes han sido suministrados por ElectroChem, Inc.

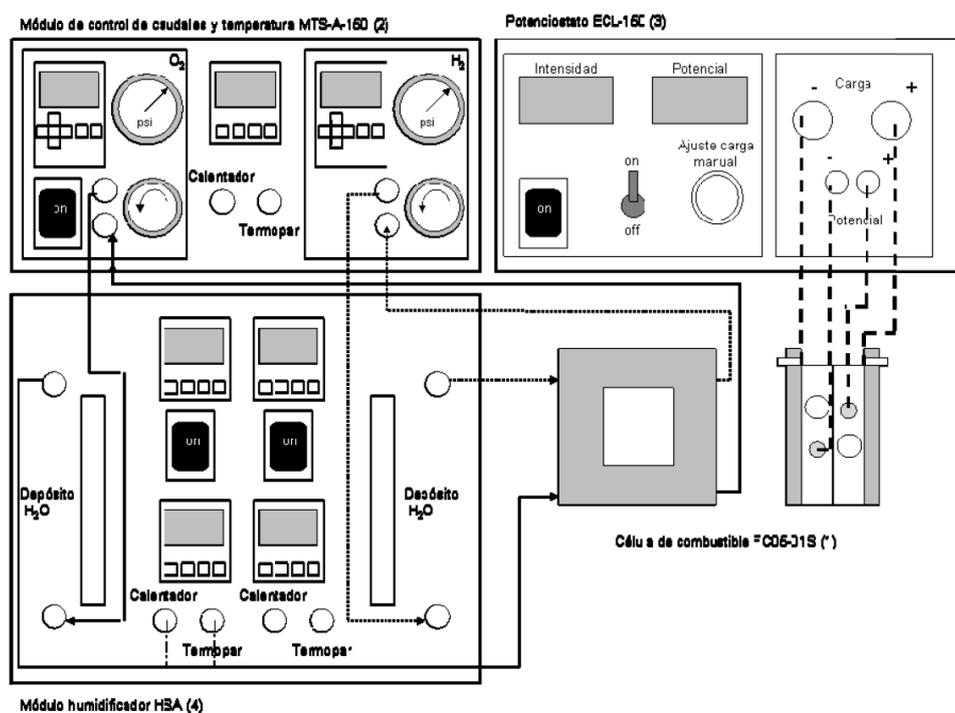


Figura 4.1.- Esquema del equipo experimental empleado (Barrio, 2011).

A continuación, se van a describir los componentes del equipo experimental empleado.

4.1.1. Reactivos

El gas alimentado como combustible a la célula de combustible fue hidrógeno (pureza 99,998%). Como oxidante se alimentó oxígeno (pureza 99,999%). Ambos gases fueron suministrados por Praxair.

4.1.2. Célula de combustible

Además del conjunto membrana-electrodo (MEA), la célula de combustible consta de dos láminas de difusión del gas, dos juntas de silicona, dos placas de cierre y dos colectores de corriente.

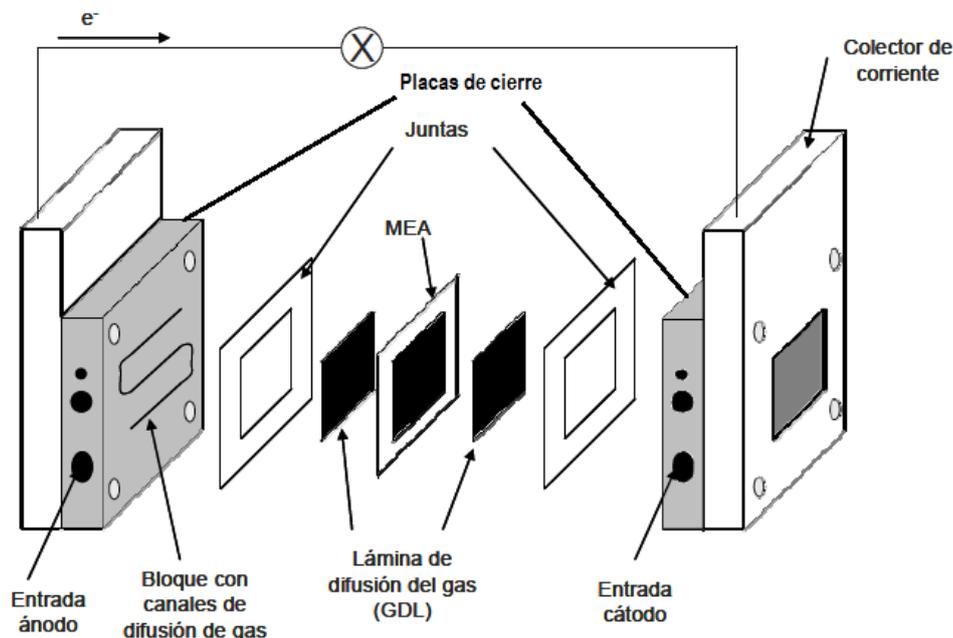


Figura 4.2.- Esquema de la célula de combustible (Barrio y cols., 2011)

4.1.2.1. Membrana polimérica

La membrana polimérica empleada en este trabajo es Nafion[®] 117, suministrada por Quintech y fabricada por DuPont.

Algunas de las características de los polímeros fluorocarbonados es que son muy resistentes a ataques químicos, incluso a temperaturas relativamente altas, son químicamente inertes en la mayoría de los ambientes y tienen excelentes propiedades eléctricas. Así, el material más empleado para la fabricación de membranas para células de combustible PEM es el ácido perfluorosulfónico (PFSA), el cual tiene tres regiones: la cadena principal es de politetrafluoroetileno (PTFE). Aparecen también cadenas laterales formadas por grupos éter, $-O-CF_2-CF_2-O-CF_2-CF_2-$. Por último, están los grupos sulfónicos ($-SO_3H$) (Figura 4.3). Los iones H^+ confieren conductividad protónica a la membrana, ya que si están unidos a moléculas de agua serán móviles, pudiendo saltar hacia grupos sulfónicos adyacentes.

Se ha empleado Nafion como membrana polimérica ya que la combinación de la alta hidrofobia de su esqueleto perfluorado con la elevada concentración de grupos ácidos, que aportan zonas de alta hidrofilia, proporciona una mejor movilidad del protón que la obtenida con otros productos comerciales. Además, su excelente conductividad y estabilidad electroquímica convierte a este tipo de membranas en unas de las más ampliamente utilizadas en células de combustible PEM de hidrógeno (García-Martínez, 2010).

En la Figura 4.3 se muestra la estructura del Nafion.

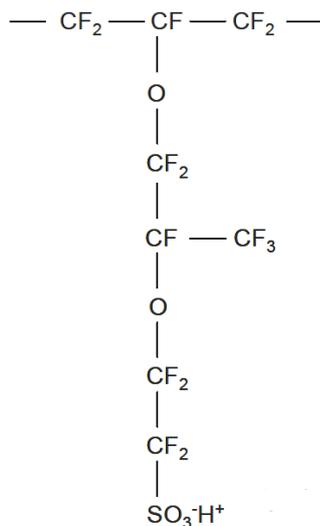


Figura 4.3.- Estructura del Nafion ®

Para que la membrana conduzca eficazmente los protones debe estar fuertemente hidratada. Por este motivo, los gases de entrada deben humidificarse para evitar la deshidratación de la membrana, pero evitando la inundación de los electrodos.

4.1.2.2. Láminas de difusión de gas

Las láminas de difusión de gas, P50T y P50AvCarbTM, suministradas por Ballard, están fabricadas con papel de carbón isotrópico, GDL 10 BB suministrados por Sigracet. Hay dos y se sitúan en la cara externa del ánodo y el cátodo, respectivamente.

Gracias a su naturaleza porosa, estos componentes logran proporcionar una entrada uniforme y correcta de los gases alimentados a la celda hasta la zona electrolítica en la que van a tener lugar las semireacciones. Además, permiten el acceso de agua al MEA para poder mantener húmeda la membrana.

4.1.2.3. Conjunto membrana-electrodo

El MEA está compuesto por la membrana, dos capas de catalizador y dos láminas difusoras de gas. El catalizador empleado ha sido platino.

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

Tienen como función principal evitar los contactos entre los polos de la célula y fugas de los reactivos. En su cara interna se encuentran los canales de difusión, que son los encargados de difundir hacia el interior de la celda el combustible y el oxidante que se han alimentado a la correspondiente placa. Estas placas están expuestas a ambientes muy ácidos y a temperaturas superiores a los 60°C, por lo que el material con el que se fabriquen debe cumplir varios requisitos, como buena resistencia mecánica, alta conductividad térmica, adecuada resistencia a la corrosión e impermeabilidad.

Por último, la corriente de electrones sale a través de uno de los colectores de corriente, recorre el circuito externo y termina en el otro colector.

En la Figura 4.2, además de los componentes de la célula de combustible, se muestran también los puntos de inserción de algunos accesorios necesarios para la operación del equipo: termopares, orificios de entrada y salida de los gases y conexiones para las medidas de densidad de corriente y voltaje.

4.1.3. Potenciostato

El potenciostato muestra las distintas mediciones de potencial e intensidad durante la operación en la célula de combustible.

Cuando la resistencia entre los dos bornes de la célula es cero, la diferencia de potencial entre los dos lados de la célula es mínima y la densidad de corriente es máxima, ya que no se está oponiendo ninguna resistencia al paso de los electrones.

Al ir aumentando la resistencia de la célula, la densidad de corriente generada va disminuyendo.

4.1.4. Sistema de control de caudal, presión y temperatura

Estos controles se llevan a cabo en el módulo MTS-A-150TM. Este módulo está formado por dos válvulas de control digital programables, dos medidores de caudal másico de gases, dos reguladores de presión analógicos y un controlador de temperatura PID.

La temperatura en las inmediaciones del MEA se va controlando con un PID, que viene integrado en este módulo y está compuesto por un termopar, dos mantas calefactoras y un soporte físico donde viene integrado.

4.1.5. Sistema de humidificación

Este módulo consta de dos recipientes de agua, cuya temperatura se controla mediante controladores de temperatura PID. Antes de que los reactivos accedan a la célula de combustible se hacen pasar por estos recipientes para que adquieran la humedad necesaria para el correcto funcionamiento del sistema.

Para evitar puntos de condensación, en el módulo de humidificación también se encuentran dos controladores PID conectados a dos líneas calefactoras. Su función es precalentar los reactivos para que lleguen a la célula de combustible a la temperatura de operación.

4.1.6. Proceso de prensado

El proceso de prensado en caliente se lleva a cabo para ensamblar los componentes que conforman el MEA.

El prensado de los distintos conjuntos membrana-electrodo se realizó en una prensa Carver, modelo 3851 suministrada por Carver®, la cual consta de dos placas calefactoras de 15x15 cm².

La temperatura y presión máximas a las que puede operar esta prensa son 350°C y 11 toneladas, respectivamente.

4.2. FUNCIONAMIENTO DE LA CÉLULA DE COMBUSTIBLE

La operación en la célula de combustible se lleva a cabo del siguiente modo: los gases entran en el módulo MTS-A-150TM, pasando a través del medidor de caudal. A continuación, pasan al humidificador, donde alcanzan la humedad relativa necesaria. Se conducen después hasta la célula de combustible a través de las tuberías con calefactores, donde se van a precalentar hasta la temperatura de operación.

El hidrógeno se alimenta por el ánodo y el oxígeno por el cátodo. En la célula de combustible tienen lugar las reacciones electroquímicas descritas en el apartado 3.7. Los electrones obtenidos de la disociación del hidrógeno en el ánodo, circulan por el circuito externo, produciendo la corriente.

Tras producirse las reacciones electroquímicas, los reactivos que no han reaccionado y los productos generados pasan de nuevo por el equipo de control de gases para regular su presión.

Finalmente, son liberados a la atmósfera, puesto que se trata de agua y restos de oxígeno.

5. RESULTADOS

5.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se han empleado MEAs conformados mediante prensado en caliente realizando variaciones en las variables principales del proceso: temperatura, presión y tiempo. Así, se ha estudiado el efecto de cada una de las variables de prensado en la posterior respuesta obtenida en la célula de combustible de hidrógeno. Los electrodos de los MEAs fueron fabricados mediante la técnica de lámina fina aplicando la tinta sobre los difusores de gas (GDL). La carga de catalizador de cada uno de los electrodos fue de 0,4 mg Pt/cm².

Las condiciones de operación en la célula de combustible se mantuvieron constantes para todos los experimentos. La temperatura de operación fue de 30°C y la presión de operación de 4,3 atm. Los caudales de reactivos fueron 100 m³/min para el hidrógeno y 50 m³/min para el oxígeno.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos.

5.1.1. Efecto de la temperatura de prensado

Para realizar el estudio de la influencia de la temperatura de prensado se emplearon cinco MEAs conformados a distintas temperaturas, durante 2 minutos y a 5,5 psi de presión. El intervalo de temperatura al que se prensaron los MEAs va desde los 100°C hasta los 150°C, estando siempre por encima de la temperatura de transición vítrea del Nafion (100°C), ya que por debajo de esta temperatura no se consigue una unión correcta de los electrodos a la membrana.

Tabla 5.1.- Temperaturas de prensado de los cinco MEAs, conformados a una presión de 5,5 psi y durante 2 minutos.

MEA	Temperatura, °C
MEA 1	100
MEA 2	120
MEA 3	130
MEA 4	140
MEA 5	150

Estos cinco MEAs se probaron en la célula de combustible de hidrógeno, obteniendo diferentes valores de intensidad y voltaje para cada uno de ellos.

A continuación, se va a explicar el procedimiento para la obtención de los resultados experimentales de potencia máxima a partir de los valores de densidad de corriente y voltaje

obtenidos para el MEA prensado a 100°C. Para el resto de MEAs, se van a mostrar directamente los datos de potencia máxima obtenida ya que en todos los casos se ha seguido el mismo procedimiento.

5.1.1.1. Prensado a 100°C

El primer MEA se ensambló a una temperatura de prensado de 100°C, una presión de 5,5 psi y durante 2 minutos. Tras la prueba de este conjunto membrana-electrodo en la célula de combustible, se recogieron diferentes valores de voltaje y densidad de corriente.

Tabla 5.2.- Resultados de voltaje, densidad de corriente y potencia obtenidos en la célula de combustible con el MEA 1.

Voltaje, V	Densidad de Corriente, mA/cm ²	Potencia, mW/cm ²
1	0	0
0,78	40	31,2
0,62	110	68,2
0,43	210	88,8
0,32	250	80
0,13	305	39,65

Representando los resultados de voltaje frente a los de intensidad de obtiene la curva de polarización del MEA prensado a 100°C.

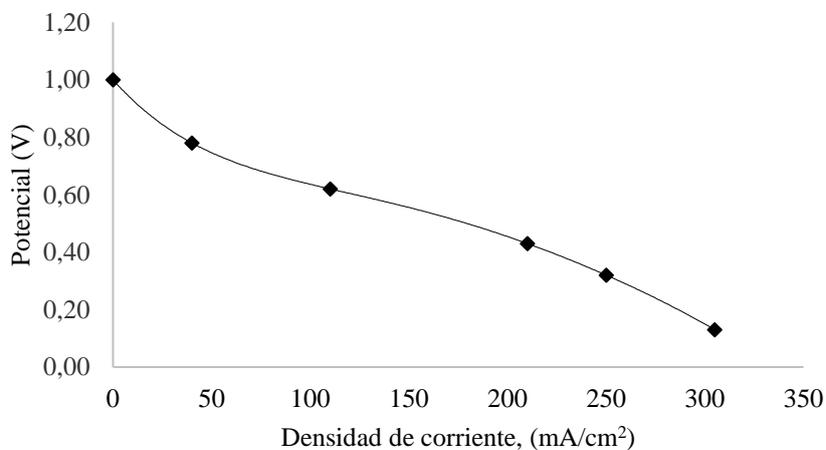


Figura 5.1.- Curva de polarización para el MEA 1.

Los distintos valores de potencia que se muestran en la Tabla 5.2. se han calculado como el producto de la densidad de corriente y el potencial, utilizando la Ecuación (3.11).

Representando los distintos valores de potencia frente a los correspondientes potenciales a los que tienen lugar se obtiene una representación en la que se observa claramente cuál es la potencia máxima.

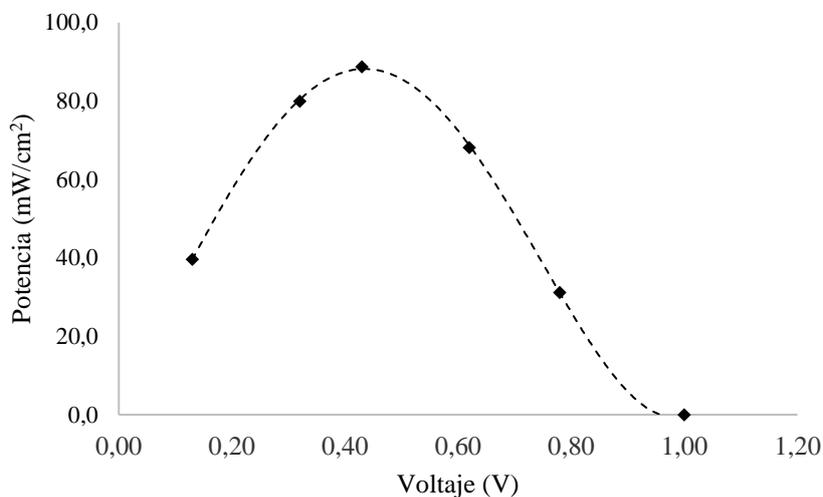


Figura 5.2.- Resultados de potencia frente al voltaje para la obtención de la potencia máxima generada por el MEA 1 en la célula de combustible.

Se ha repetido el procedimiento descrito para los cuatro MEAs resultantes.

Los resultados de la máxima potencia obtenida experimentalmente en la célula de combustible con cada uno de los cinco MEAs conformados se muestran a continuación en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3.- Resultados de potencia máxima obtenida experimentalmente con los MEAs conformados bajo distintas temperaturas de prensado, a una presión de 5 psi y durante 2 minutos.

MEA	Temperatura, °C	Potencia máxima experimental, mW/cm ²
MEA 1	100	88,82
MEA 2	120	124,41
MEA 3	130	153,44
MEA 4	140	135
MEA 5	150	109,38

La representación de los valores de potencia máxima generada en la célula de combustible por los MEAs conformados a diferentes temperaturas, permite analizar la influencia de la

temperatura de prensado del MEA en el posterior comportamiento que muestra en la célula de combustible.

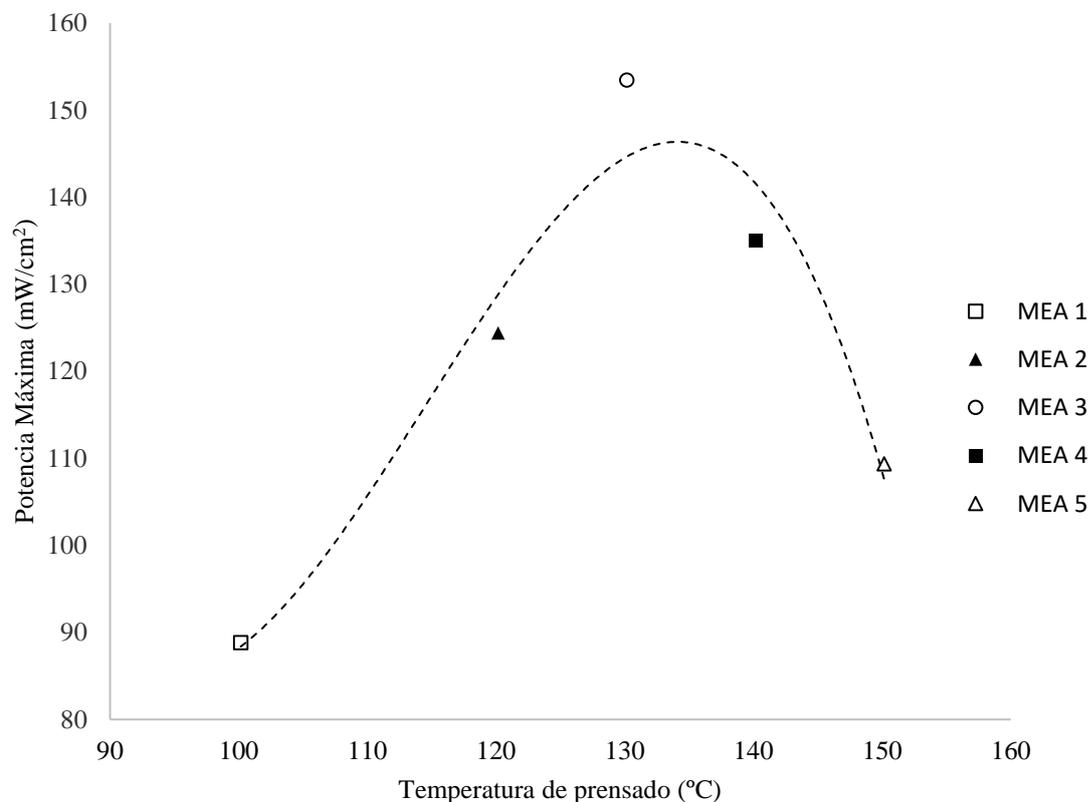


Figura 5.3.- Relación entre la potencia máxima obtenida en la célula de combustible con los distintos MEAs y la temperatura a la que fueron prensados dichos MEAs.

Como puede observarse en la Figura 5.3, la potencia obtenida en la célula de combustible va aumentando al incrementar la temperatura de prensado del MEA hasta los 130°C, temperatura de prensado que genera la máxima potencia en la célula. La potencia máxima generada por el MEA 2 es algo inferior a la esperada teniendo en cuenta la tendencia seguida, mientras que la potencia máxima global, obtenida con el MEA 3, está por encima del valor esperado.

El aumento de potencia máxima a medida que aumenta temperatura de prensado hasta los 130°C puede deberse a que una mayor temperatura de prensado mejora la unión entre las láminas de catalizador, incrementando también el rendimiento del electrodo ya que se produce un mayor contacto entre el catalizador y la membrana.

Por otro lado, se observa que cuando la temperatura excede los 130°C, la potencia obtenida en la célula de combustible comienza a disminuir considerablemente. Este fenómeno se debe a que si se aumenta demasiado la temperatura de prensado pueden provocarse daños irreversibles en la membrana polimérica, ocasionando una disminución significativa del rendimiento. Esta disminución de potencia también puede deberse a una excesiva invasión de los electrodos en la membrana, disminuyendo la porosidad del electrodo y, por tanto, aumentando las limitaciones del transporte de masa.

Por tanto, la temperatura óptima de prensado es de 130°C, con la que se obtiene una potencia máxima en la célula de combustible igual a 153 mW/cm².

Ahora se van a calcular las resistencias totales que presenta cada uno de los conjuntos membrana-electrodos en la célula de combustible, R_{MEA} . Esta variable se ha definido en el apartado 3.8.2, mediante la Ecuación (3.18).

En la región intermedia de la curva de polarización, el voltaje disminuye prácticamente linealmente con la densidad de corriente. Esta pérdida de voltaje se denomina polarización óhmica y está ocasionada por la resistencia interna de toda la célula, R_{MEA} .

Para el estudio de cómo afecta la temperatura de prensado a la resistencia óhmica de los distintos MEAs prensados, se han ajustado los distintos resultados al modelo teórico planteado en el apartado 3.8.2.

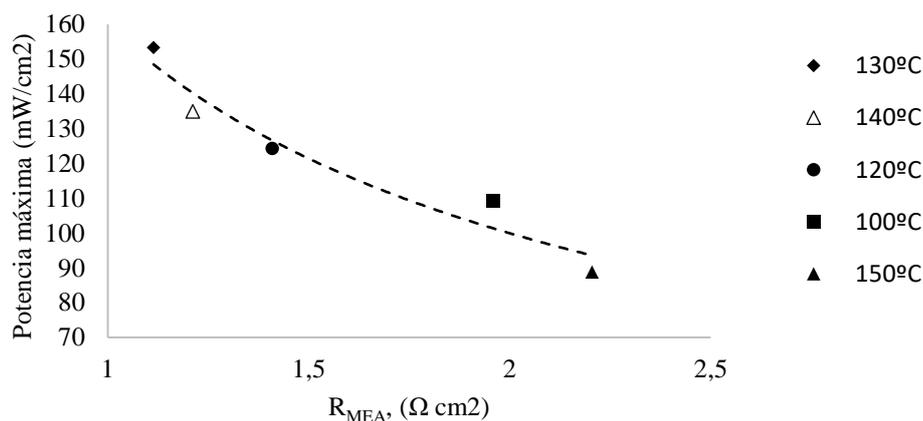


Figura 5.4.- Potencia máxima obtenida en la célula de combustible frente a la resistencia óhmicas de los distintos MEAs conformados.

Como puede observarse en la Figura 5.4, las temperaturas intermedias de prensado (130, 140 y 120°C, en este orden) generan los mayores valores de potencia máxima en la célula de combustible, mostrando además los menores resultados de resistencia óhmica.

Al aumentar la temperatura de prensado del MEA de 100 a 140°C, se produce una disminución de la resistencia óhmica debido al mejor contacto entre el catalizador y la membrana, obteniéndose el mínimo valor de resistencia para el MEA prensado a 130°C.

Sin embargo, al aumentar la temperatura de prensado a 150°C, la resistencia óhmica aumenta considerablemente, visibilizando la pérdida de rendimiento ocasionada por los daños que una temperatura demasiado alta puede ocasionar a la membrana polimérica.

5.1.2. Efecto de la presión de prensado

Para el estudio de la influencia de la presión de prensado se utilizaron tres conjuntos membrana-electrodo, cuya presión de prensado varió de 2 a 7 psi. La temperatura de prensado fue igual a 140°C y el tiempo de prensado de 2 minutos.

La obtención de la potencia máxima generada por los distintos MEAs en la célula de combustible se ha calculado de la forma descrita en el apartado 5.1.1.

Tabla 5.4.- Resultados de potencia máxima obtenida experimentalmente con los MEAs conformados bajo distintas presiones de prensado, a 140°C y durante 2 minutos.

MEA	Presión, psi	Potencia máxima experimental, mW/cm ²
MEA 6	2	88
MEA 7	4	167
MEA 8	7	98

Se observa que la potencia máxima obtenida experimentalmente corresponde al MEA prensado a la presión intermedia de 4 psi y es considerablemente superior a los otros dos resultados obtenidos. Esto puede deberse a que al realizar el prensado a una presión baja no tiene lugar un buen contacto entre las fases y a que, por el lado contrario, una presión excesiva provoca una unión tan compacta entre la membrana y los electrodos que se bloquea el paso a los reactivos, disminuyendo la eficiencia de la célula de combustible.

A continuación, se van a mostrar las resistencias óhmicas obtenidas con los distintos MEAs, calculas del mismo modo que en el apartado anterior, es decir, ajustando los resultados al modelo de polarizaciones.

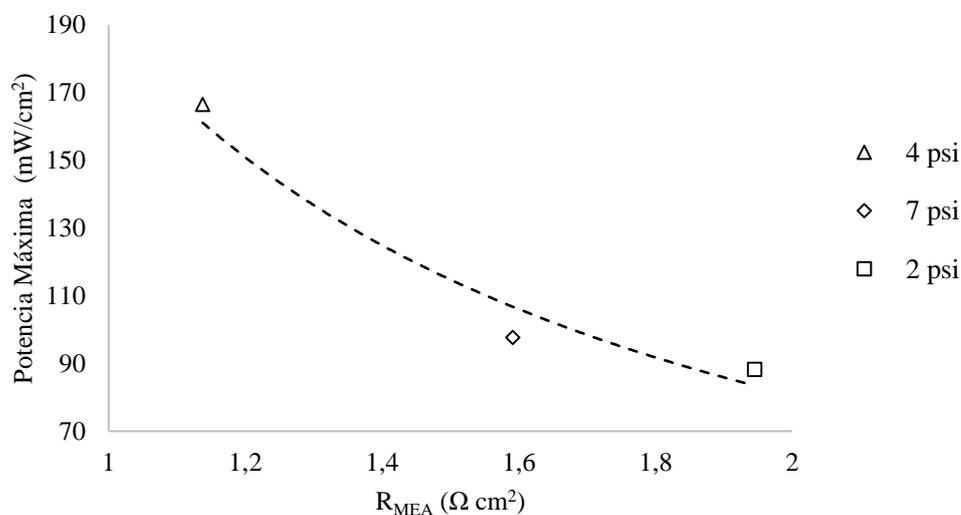


Figura 5.5.- Potencia máxima obtenida en la célula de combustible frente a la resistencia óhmicas de los distintos MEAs conformados a diferentes presiones de prensado.

En la Figura 5.5. puede observarse más claramente la tendencia obtenida en función de la presión de prensado. Estos resultados pueden deberse a que hasta cierto valor (de 2 a 4 psi), el aumento de la presión incrementa la adherencia del GDL y mejorando así el rendimiento del sistema.

Sin embargo, una presión excesiva puede llegar a compactar demasiado los electrodos y la membrana, disminuyendo la porosidad y aumentando así la resistencia a la transferencia de materia de los reactivos al catalizador. Consecuentemente, también disminuye el rendimiento del sistema. A una presión excesiva también se puede modificar con efectos negativos la estructura del GDL (Frey y Linardi, 2004), provocando así perjuicios en la conductividad eléctrica de dicho GDL.

En definitiva, se observa claramente que los mejores resultados se obtienen para un valor moderado de presión, y que, aunque con una presión demasiado alta o baja no se obtengan buenos resultados, es preferible pensar por encima del valor óptimo de presión que por debajo. Así mismo, se observa que la presión de prensado es una variable que afecta muy significativamente a los resultados obtenidos con la célula de combustible.

5.1.3. Efecto del tiempo de prensado

Por último, se ha estudiado la influencia del tiempo de prensado en la respuesta obtenida en la célula de combustible. Bayrakçeken y cols. (2008) estudiaron el efecto de esta variable prensando los MEAs durante 2-3 minutos. En el trabajo presente los tiempos de prensado han sido 1, 3 y 5 minutos, mientras que la temperatura y la presión se han mantenido constantes a 140°C y 5,5 psi, respectivamente.

Los valores de potencia máxima, se han obtenido también siguiendo la metodología descrita en el apartado 5.1.1.

Tabla 5.5.- Resultados de potencia máxima obtenida experimentalmente con los MEAs conformados bajo distintos tiempos de prensado, a 140°C y una presión de 5,5 psi.

MEA	Tiempo, min	Potencia máxima experimental, mW/cm ²
MEA 9	1	67
MEA 10	3	111
MEA 11	5	89

Como puede observarse en la Tabla 5.5, parece que la influencia del tiempo de prensado sigue la misma tendencia que la presión de prensado del MEA. Ambas variables tienen un importante efecto en el comportamiento del conjunto membrana-electrodo.

Se observa que al aumentar el tiempo de prensado de 1 a 3 minutos se produce un considerable aumento de la potencia máxima obtenida en la célula de combustible. El valor mínimo de potencia se obtiene para un tiempo de prensado igual a 1 minuto, probablemente debido a que este tiempo es insuficiente para que se produzca un buen contacto entre la membrana y los electrodos. A partir de los 3 minutos la potencia máxima aumenta muy levemente y a partir de ahí comienza a sufrir una gran disminución.

Este comportamiento podría explicarse debido a que un mayor tiempo de prensado implica una mayor invasión del electrodo poroso en la membrana, creando una unión que favorece los

fenómenos de transporte. Sin embargo, el rendimiento aumenta únicamente hasta un valor crítico, a partir del cual desciende significativamente, probablemente debido a que la mayor compactación entre la membrana y los electrodos disminuye la porosidad de los mismos.

A la temperatura de operación de la célula de combustible a la que se han llevado a cabo los experimentos (30°C), la gestión de la humedad es vital, puesto que a esta temperatura se favorecen los procesos de obtención de agua como producto de las reacciones electroquímicas. Así, la disminución de la porosidad de los electrodos podría llegar a ser crítica puesto sería más difícil eliminar el agua, pudiendo ocurrir incluso la inundación de los electrodos.

Por último, se han calculado las resistencias óhmicas de cada MEA empleando también el método de las polarizaciones.

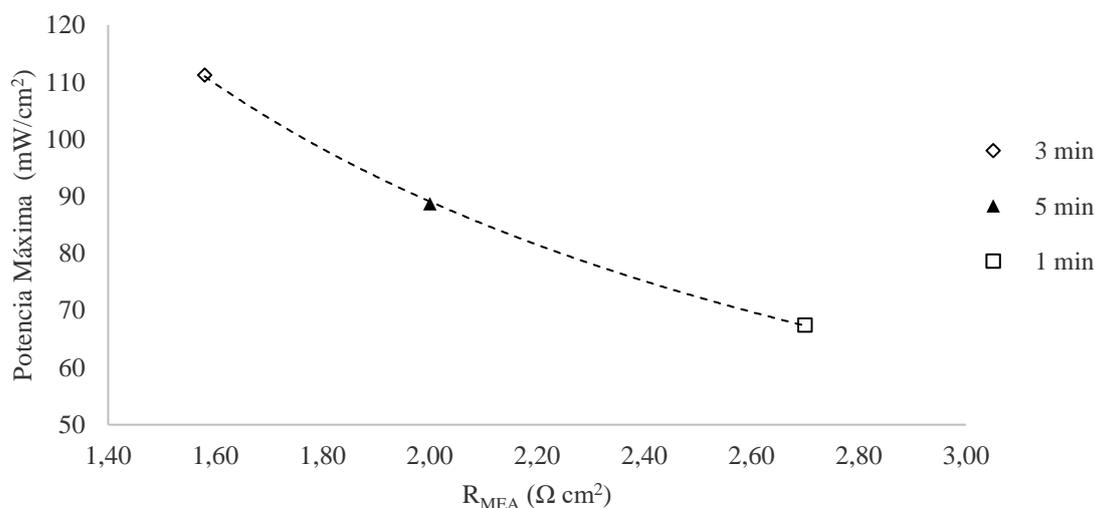


Figura 5.6.- Potencia máxima obtenida en la célula de combustible frente a la resistencia óhmicas de los distintos MEAs conformados a diferentes tiempos de prensado.

La Figura 5.6 es la representación de potencia máxima frente a resistencia total de la célula de combustible que más claramente muestra la tendencia seguida por los distintos MEAs. En base a los resultados obtenidos se puede decir que el tiempo de prensado es la variable que más efecto tiene en la posterior respuesta obtenida en la célula de combustible.

5.2. MODELO MATEMÁTICO

Al realizar el prensado en caliente del conjunto membrana-electrodo, se va a someter a los componentes a una deformación.

El grado en que una estructura se deforma depende de la magnitud del esfuerzo impuesto. En la mayoría de los metales sometidos a esfuerzos de tracción relativamente bajos, el esfuerzo y la deformación son proporcionales y se describen matemáticamente mediante la Ley de Hooke (Gere, 2002):

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (5.1)$$

Donde σ es el esfuerzo, ε la deformación y E la constante de proporcionalidad o módulo de Young.

La ecuación que describe la deformación elástica se obtiene a partir de la ley de Hooke (Ecuación (5.1))

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad (5.2)$$

Cuando el esfuerzo y la deformación son proporcionales se habla de deformación elástica, obteniendo una relación lineal en el gráfico esfuerzo-deformación. Es decir, un esfuerzo aplicado produce una deformación elástica instantánea que permanece constante durante el tiempo que se mantiene aplicada la carga. Cuando se retira la carga, se supone que la deformación se recupera por completo y vuelve a cero.



Figura 5.7.-Gráfica de esfuerzo-deformación que muestra una deformación elástica lineal (Callister, 2012)

Como se observa en la Figura 5.7, la pendiente de la recta corresponde al módulo de Young. Cuanto más rígido sea un material, mayor será su módulo de Young y, consecuentemente, menor será la deformación elástica originada al aplicar un esfuerzo.

Sin embargo, en el caso de la mayoría de los polímeros la relación esfuerzo-deformación no es lineal. En estos materiales existe también una deformación elástica que es dependiente del tiempo, provocando que la deformación continúe aun después de haber aplicado y retirado la carga. Este fenómeno se denomina comportamiento viscoelástico. Las propiedades mecánicas de este tipo de polímeros son muy sensibles a la temperatura, a la velocidad de deformación y a la naturaleza química del medio.

El polímero amorfo puede comportarse de distintos modos dependiendo de la temperatura a la que se deforme. A temperaturas bajas, se comporta como un vidrio y su comportamiento es elástico, es decir, se cumple la ley de Hooke. En el otro extremo, cuando se somete al polímero a temperaturas muy superiores a la temperatura de transición vítrea, éste tiene un comportamiento viscoso.

En condiciones intermedias el comportamiento del polímero es viscoelástico: cuando las temperaturas son intermedias entre las anteriores (aunque estando por encima de la temperatura de transición vítrea), las características mecánicas del polímero son una combinación de las ocurridas en los dos extremos anteriores. Es decir, la deformación de este polímero viscoelástico tiene dos componentes, una que sigue la Ecuación (5.2), y otra que es dependiente del tiempo.

En el rango de temperaturas en las que se va a realizar el proceso de prensado, por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero, la membrana va a tener un comportamiento

viscoelástico. La deformación producida va a ser no lineal y dependiente del tiempo y de la fuerza aplicada.

Mientras que la deformación, ε , aumenta con el tiempo, la velocidad de deformación va disminuyendo a medida que se deforma, es decir, la deformación y la velocidad de deformación son inversamente proporcionales.

Por otro lado, según la Ley de Newton, la velocidad de deformación es proporcional al esfuerzo. Así, se puede proponer que la velocidad de deformación es proporcional al módulo de Young e inversamente proporcional a la viscosidad del material.

En un principio, la ley de Hooke parece una aproximación “obvia” ya que los materiales blandos (con módulo de Young bajo) intuitivamente se deforman más y de forma más rápida. Sin embargo, la velocidad de deformación no tiene nada que ver con la magnitud, sino con la cinética. Por este motivo, se puede proponer que la deformación va a ser más rápida en los materiales más duros ya que responden más rápidamente.

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{k}{\mu} \cdot E = \frac{k}{\mu} \cdot \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (5.3)$$

La Ecuación (5.3) se integra para el proceso de prensado, obteniendo la relación entre la deformación y las tres variables que intervienen en el proceso de prensado.

$$\varepsilon = k_0 \cdot \sigma^{1/2} \cdot t^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{A}{T-T_g}\right) \quad (5.4)$$

En la Ecuación (5.4) se ha considerado que la viscosidad sigue una relación de tipo Arrhenius por encima de la temperatura de transición vítrea.

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(\frac{A}{T-T_g}\right) \quad (5.5)$$

Así mismo, la energía absorbida por la membrana durante el prensado, E_d , queda absorbida a través de la deformación y del calor disipado. Despreciando este último término, queda:

$$E_d = \sigma \cdot \varepsilon \cdot e_0 \cdot s \quad (5.6)$$

Se sustituye la Ecuación (5.4) en la Ecuación (5.6).

$$E_d = k_0 \cdot e_0 \cdot s \cdot \sigma^{3/2} \cdot t^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{A}{T-T_g}\right) \quad (5.7)$$

De esta forma, se han dejado tanto la deformación permanente como la energía absorbida en la deformación como función de las variables de prensado (T , σ , t).

Zhang y cols., también llevaron a cabo un estudio sobre el efecto de las variables de prensado de los conjuntos membrana-electrodo en la respuesta que estos provocan en la célula de combustible, aunque en su caso la célula estaba alimentada con metanol.

Se han empleado los resultados obtenidos por Zhang y cols. para ajustarlos experimentalmente a la Ecuación (5.4) y obtener los parámetros A y k_0 , donde A es la energía de activación de la viscosidad, suponiendo que la viscosidad tiene una dependencia con la ecuación de Arrhenius,

es decir, con la temperatura (Ecuación (5.5)). Se ha despreciado la temperatura de transición vítrea.

Además, en los resultados de Zhang se muestran las condiciones de prensado, los espesores totales y parciales (ánodo y cátodo) de los distintos MEAs conformados por presión en caliente.

Tabla 5.6.- Condiciones para el prensado de los distintos MEAs y propiedades de cada MEA y sus electrodos (Zhang y cols., 2007).

MEA	Condiciones de Prensado			Espesor MEAs (μm)	Relación de compresión Ánodo, %	Relación de compresión Cátodo, %	Espesor normalizado (μm)
	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	Presión, kg cm^{-2}	Tiempo, s				
1	125	120	90	740	18,3	14,9	719
2	135	120	90	715	22,2	16,2	691
3	135	40	90	815	7,2	12,8	785
4	135	80	90	765	15,3	14,9	739
5	135	120	90	710	27,5	18,4	689
6	135	160	90	690	34,3	21,6	684
7	135	80	50	780	12,7	12,2	758
8	135	80	180	725	18,6	17,1	700

Los resultados obtenidos han sido:

$$A=1193 \text{ K}^{-1}$$

$$k_0= 3,97 \cdot 10^{-2}$$

En primer lugar, se ha calculado el espesor normalizado (e_n), considerando que todos los MEAs se han preparado utilizando electrodos del mismo espesor inicial ($350 \mu\text{m}$), ya que los autores del trabajo indican los valores iniciales, finales y la compresión del cátodo y del ánodo. Se ha tenido cuenta también el espesor inicial de la membrana expandida: $200 \mu\text{m}$.

Para el estudio de la influencia de las variables del proceso de prensado con la deformación que se produce en los componentes del conjunto membrana-electrodos y la posterior influencia de este conjunto en el funcionamiento de la célula de combustible se va a definir una función de prensado.

$$\pi = \sigma^{1/2} \cdot t^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{-A}{T}\right) \quad (5.8)$$

Como puede observarse en la Ecuación (5.8), la función de prensado es directamente proporcional a las principales variables de prensado.

Se calcula también la deformación del MEA.

$$\varepsilon = \frac{e_0 - e_n}{e_0} \quad (5.9)$$

Donde ε es la deformación del MEA, e_0 el espesor inicial del MEA (igual a la suma de los espesores de los dos electrodos y la membrana expandida) y e_n el espesor normalizado.

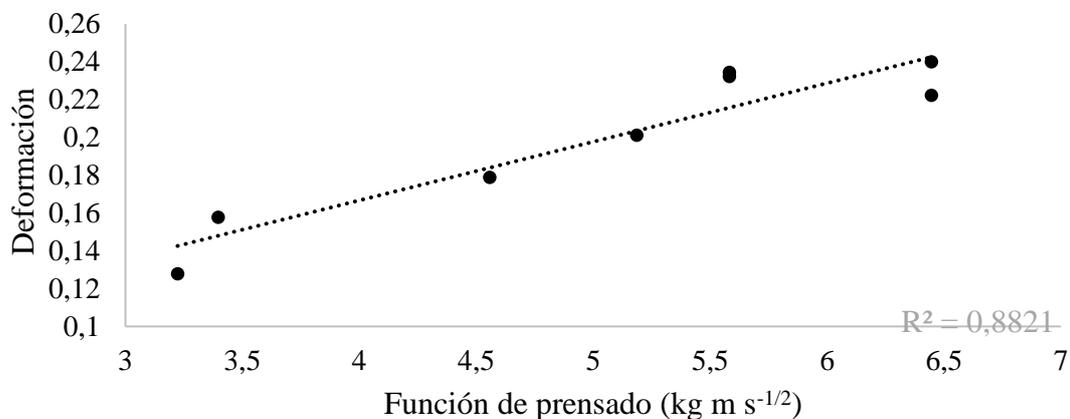


Figura 5.8.- Evolución de la deformación de los distintos conjuntos membrana-electrodo en con la función de prensado.

Al representar la deformación frente a la función de prensado se obtiene una relación lineal, cuya pendiente es característica de cada material y depende de la temperatura según la relación de Arrhenius.

La deformación del electrodo sigue la misma tendencia. Representando gráficamente la relación de compresión (deformación) media de los electrodos frente a la función de prensado, se observa que se ajusta a la misma tendencia lineal. Si bien es cierto que el ajuste no es demasiado exacto, el resultado parece indicar que la contribución de los electrodos en la deformación global observada es muy significativa.

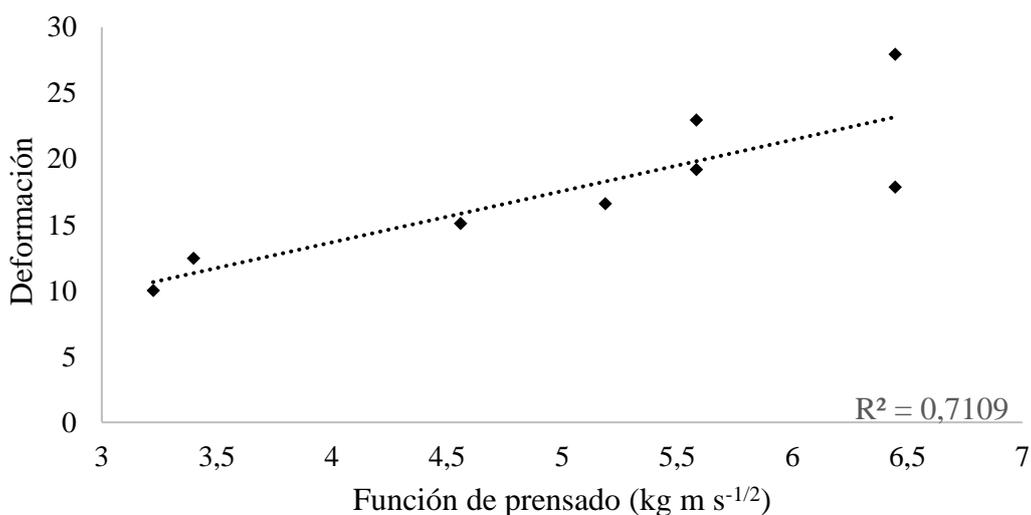


Figura 5.9.- Evolución de la deformación media de los electrodos que componen cada MEA con la función de prensado.

Al parecer la potencia máxima es dependiente del prensado a través del espesor final, debiéndose tomar esta variable como medida del prensado. Zhang y cols., obtuvieron las potencias máximas que cada uno de los MEAs conformados generaban en la célula de combustible. El estudio se realizó para dos temperaturas de operación en la célula de combustible: 30°C y 80°C. Con el fin de evaluar la influencia de la deformación del MEA en la potencia generada en la célula de combustible, se han calculado las potencias reducidas para cada uno de los MEAs a las dos temperaturas de operación.

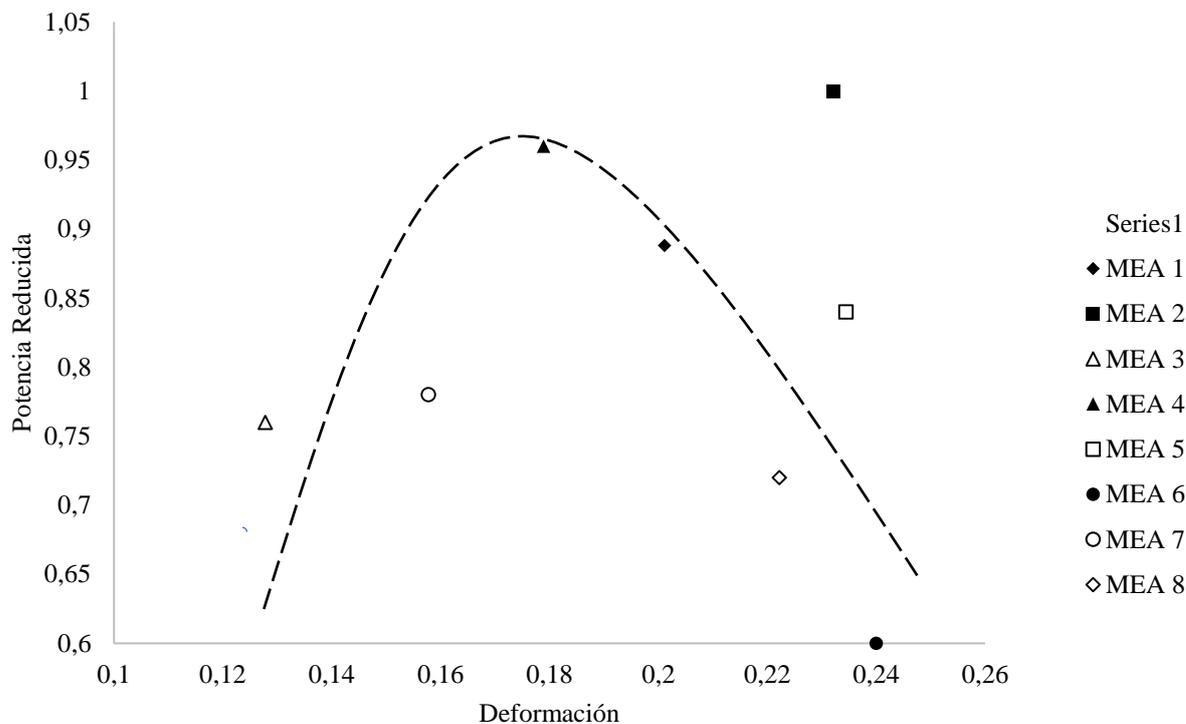


Figura 5.10.- Potencia reducida generada en la célula de combustible a una temperatura de operación de 30°C con cada MEA en función de su deformación.

Se observa en la Figura 5.10. que todos los MEAs tienen una tendencia aproximada, exceptuando los MEAs 2 y 5, que fueron ensamblados según las mismas condiciones de prensado. La máxima potencia se ha obtenido con el MEA 2, que además ha sido el conjunto membrana-electrodo que más se ha deformado (Jung y cols., 1998).

La Figura 5.10 muestra la existencia de una zona de condiciones óptimas, donde se obtienen las máximas potencias con deformaciones intermedias de los MEAs. La primera línea de tendencia, de pendiente positiva, muestra que para una deformación nula, la potencia reducida también es nula ya que al no realizar el proceso de prensado no se ha logrado el correcto acoplamiento de la membrana, los electrodos y el catalizador, impidiendo la posterior transferencia de materia.

A medida que se va incrementando la deformación del MEA mediante las distintas modificaciones de las variables de prensado, la potencia reducida va aumentando hasta llegar al punto óptimo, correspondiente al MEA 4, cuyo valor de deformación ha sido igual a 0,178. A partir de este valor de deformación, las potencias obtenidas en la célula de combustible con

los MEAs 1, 6 y 8 son menores, probablemente debido a que durante el proceso de prensado se les ha aplicado una deformación excesiva, habiéndose bloqueado los poros de sus electrodos e impidiendo la correcta transferencia de masa durante la operación de la célula de combustible. Según la tendencia que siguen los resultados experimentales de Zhang y cols, para una deformación igual a 0,35 la potencia reducida también sería igual a cero, lo que significa que unas condiciones de prensado excesivos “destruyen” las propiedades del conjunto membrana-electrodo.

Al repetir el proceso para una temperatura de operación en la célula de combustible igual a 80°C, los resultados obtenidos siguen la misma tendencia que a la temperatura de operación anterior. Se observa que con una mayor temperatura de operación se logran mayores resultados de potencia máxima. En este caso, el mayor valor de potencia se obtiene con el MEA 4.

Por tanto, los máximos resultados de potencia se obtienen en la célula de combustible empleando el MEA 2, a una temperatura de operación de 30°C, y empleando el MEA 4, a una temperatura de operación de 80°C. Los MEAs 2 y 4 están conformados a la misma temperatura (135°C) y durante el mismo tiempo (90 segundos), aunque sus presiones de prensado son 120 y 80 kg cm⁻², respectivamente, lo que pone de manifiesto que una mayor temperatura de operación en la célula favorece el funcionamiento de la misma, siendo necesaria una menor presión de prensado.

Los resultados de potencia máxima dependen también del tiempo de activación del MEA (Qi y Kaufman, 2002). Según Zhang y cols., son necesarias 60 horas o más para una operación estable. Sin embargo, sus resultados de potencia máxima han sido obtenidos tras 40 horas de operación.

Por último, se va a evaluar el efecto del prensado en la potencia máxima obtenida representando las potencias reducidas, obtenidas a las dos temperaturas de operación, frente a la función de prensado.

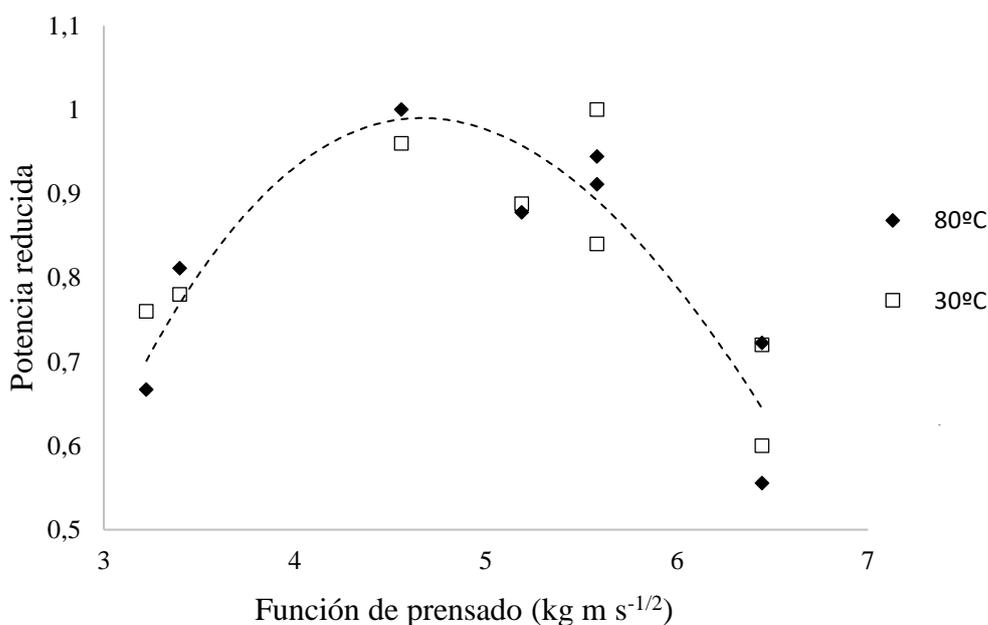


Figura 5.11.- Evolución de la potencia reducida de los diferentes MEAs para unas temperaturas de operación de 30 y 80°C.

Por otro lado, la potencia de la célula está dada por la Ecuación (3.11) y es función del voltaje y la densidad de corriente obtenidos en la célula de combustible. Para cada MEA prensado, se obtienen una serie de valores de ambas variables.

En el voltaje hay que considerar las pérdidas de polarización que sufre la célula durante la operación (apartado 3.8.).

$$V = \eta_0 - \Delta\eta \quad (5.10)$$

Donde,

$$\Delta\eta = \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} \quad (5.11)$$

Es decir, las pérdidas totales de polarización están causadas por la polarización por activación, polarización óhmica y polarización por concentración. Cada una de ellas están descritas por las Ecuaciones (3.14), (3.18) y (3.25), respectivamente.

Por tanto, para el cálculo de la potencia obtenida en la célula de combustible hay que tener en cuenta las pérdidas por polarización.

$$P = i \cdot V = i \cdot \left[\eta_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \ln \frac{i}{i_0} - R_{MEA} \cdot i - \frac{RT}{n F} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \right] \quad (5.12)$$

Los valores de la constante de polarización, α , y la densidad de corriente de intercambio, i_0 , se calculan como se ha explicado en el apartado 3.8.1, empleando la Ecuación (3.15). El cálculo de α e i_0 se realiza ajustando la Ecuación (3.15). Los resultados obtenidos para el MEA conformado a 100°C, con una temperatura de operación de la célula de combustible de 30°C se muestran a continuación.

$$\alpha = 5,14 \cdot 10^{-4}$$

$$i_0 = 0,112 \text{ mA/cm}^2$$

Para calcular la ecuación que describe el voltaje máximo se deriva la Ecuación (5.12) respecto de i y se iguala a cero.

$$V_{m\acute{a}x} = \frac{RT}{\alpha n F} + R_{MEA} i - \frac{RT}{n F} \cdot \frac{1}{\left(\frac{i_L}{i} - 1\right)} \quad (5.13)$$

La potencia máxima se obtiene al voltaje máximo.

$$P_{m\acute{a}x} = i \cdot V_{m\acute{a}x} = \frac{RT}{\alpha n F} i + R_{MEA} i^2 - \frac{RT}{n F} \cdot \frac{i}{\left(\frac{i_L}{i} - 1\right)} \quad (5.14)$$

De donde puede extraerse que la función $P_{m\acute{a}x}(i)$ es semejante a una función cuadrática que pasa por el origen de coordenadas y tiene cierta desviación en su rama derecha debido a las pérdidas por concentración. Se observa también que el máximo de potencia aparece a un voltaje determinado, para unas condiciones constantes dadas.

Para el cálculo de la intensidad máxima se van a despreciar las pérdidas de concentración.

$$\frac{i_{m\acute{a}x}}{i_0} - R_{MEA} i_{m\acute{a}x} - \frac{RT}{n F} \ln \left(1 - \frac{i_{m\acute{a}x}}{i_L} \right) =$$

$$= \eta_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \ln \frac{RT}{\alpha n F} + R_{MEA} i_{m\acute{a}x} - \frac{RT}{n F} \cdot \frac{1}{\left(\frac{i_L}{i_{m\acute{a}x}} - 1\right)} \quad (5.15)$$

$$2 \cdot R_{MEA} \cdot i_{m\acute{a}x} = \eta_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \left(1 + \ln \frac{i_{m\acute{a}x}}{i_0}\right) \quad (5.16)$$

$$i_{m\acute{a}x} = \frac{\eta_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \left(1 + \ln \frac{i_{m\acute{a}x}}{i_0}\right)}{2 R_{MEA}} \quad (5.17)$$

Por tanto, la densidad de corriente máxima y la potencia máxima liberadas por la célula de combustible solo dependen de la resistencia de la célula (R_{MEA}) y la densidad de corriente de cambio (i_0).

$$P_{m\acute{a}x} = i_{m\acute{a}x} \cdot V_{m\acute{a}x} = \left[\frac{\eta_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \left(1 + \ln \frac{i_{m\acute{a}x}}{i_0}\right)}{2 \cdot R_{MEA}} \right] \cdot V_{m\acute{a}x} \quad (5.18)$$

La forma de campana invertida de la curva de potencia máxima frente a deformación indica claramente que el efecto del prensado (Π) mejora por una parte la cohesión del MEA, pero por otra disminuye la porosidad de los electrodos y la accesibilidad al catalizador.

$$P_0 = \frac{i_{m\acute{a}x} \cdot V_{m\acute{a}x}}{(i_{m\acute{a}x} \cdot V_{m\acute{a}x})_{m\acute{a}x}} \xrightarrow{V_{m\acute{a}x}=cte} = \frac{i_{m\acute{a}x}}{(i_{m\acute{a}x})_0} = \left[\frac{\frac{\eta_0}{(i_{m\acute{a}x})_0}}{2 R_{MEA}} - \frac{\frac{1}{(i_{m\acute{a}x})_0}}{2 R_{MEA}} \cdot \frac{RT}{\alpha n F} \left(1 + \ln \frac{i_{m\acute{a}x}}{i_0}\right) \right] \quad (5.19)$$

Por otra parte, empíricamente el efecto de la variable de prensado, Π , sobre la potencia máxima reducida, P_0 , se puede ajustar a una función compuesta de dos términos que permite evaluar tanto la formación de conexiones eléctricas y la cohesión del MEA (efecto positivo, ε_m) como la pérdida de porosidad y la accesibilidad del electrodo (efectos negativos, φ_e).

La deformación del MEA se describe por la siguiente ecuación:

$$e_m = \varepsilon_0 \cdot (1 - \varepsilon_m) \quad (5.20)$$

La deformación media de los electrodos se produce según:

$$x = x_0 \cdot (1 - \varphi_e) \quad (5.21)$$

El espesor inicial y a un tiempo $t=t$ del MEA se nombran como e_0 y e , respectivamente. Por otro lado, el espesor medio inicial y a cualquier tiempo de los electrodos se nombran como x_0 y x , respectivamente. El espesor medio de los electrodos se calcula como:

$$x = \frac{x_{c\acute{a}t} + x_{\acute{a}n}}{2} \quad (5.22)$$

Por tanto, relacionándolos con la potencia reducida,

$$P_0 = f(\varepsilon_m) - g(\varphi_e) \quad (5.23)$$

Y definiendo las siguientes relaciones:

$$f(\varepsilon_m) = \frac{1}{1 + k_1 \exp(-\varepsilon_m)} \quad (5.24)$$

$$g(\varphi_e) = k_2 \varphi_e (\varphi_e - k_3) \quad (5.25)$$

Combinando ambas funciones se obtiene:

$$P_0 = \frac{1}{1+k_1 \exp(-\varepsilon_m)} - k_2 \varphi_e (\varphi_e - k_3) \quad (5.26)$$

Y como los parámetros ε_m y φ_e son linealmente dependientes de la función de prensado, Π , se concluye que la potencia máxima de la célula es una función únicamente de la función de prensado:

$$P_0 = \frac{1}{1+a \exp(-\Pi)} - [(b \Pi - c) \Pi] \quad (5.27)$$

5.3. COMPROBACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE EL MODELO MATEMÁTICO

Tras el desarrollo del modelo matemático para la obtención de la máxima potencia obtenida en la célula de combustible, se ha concluido que la potencia máxima generada depende únicamente de la función de prensado (Ecuación (5.8)).

Por otro lado, durante el análisis de los resultados experimentales se ha observado que la variable de prensado que más afecta a la respuesta del MEA en la célula de combustible, y consecuentemente al rendimiento de ésta, es el tiempo de prensado. Por tanto, se ha comprobado la validez del modelo empleando MEAs conformados a temperatura y presión constantes, pero durante diferentes tiempos de prensado.

No obstante, la función de prensado es directamente proporcional a las tres variables de prensado, por lo que la comprobación es válida para evaluar el efecto de cualquiera de ellas.

Tabla 5.7. Obtención de la función de prensado y la potencia máxima calculada para distintos MEAs conformados a 133°C, 4 psi y diferentes tiempos de prensado.

Tiempo, min	Función de Prensado	Potencia máxima calculada, mW/cm ²
0,3	0,17	16,54
0,5	0,24	31,65
0,8	0,30	45,38
1,0	0,35	57,74
1,3	0,39	68,76
1,5	0,42	78,47
1,8	0,46	86,89
2,0	0,49	94,02
2,3	0,52	99,90
2,5	0,55	104,53
2,8	0,57	107,93
3,0	0,60	110,11
3,3	0,62	111,07
3,5	0,65	110,82
3,8	0,67	109,38
4,0	0,69	106,72
4,3	0,71	102,87
4,5	0,73	97,81
4,8	0,75	91,54
5,0	0,77	84,06
5,3	0,79	75,34
5,5	0,81	65,38
5,8	0,83	54,15
6,0	0,85	41,64
6,3	0,86	27,83

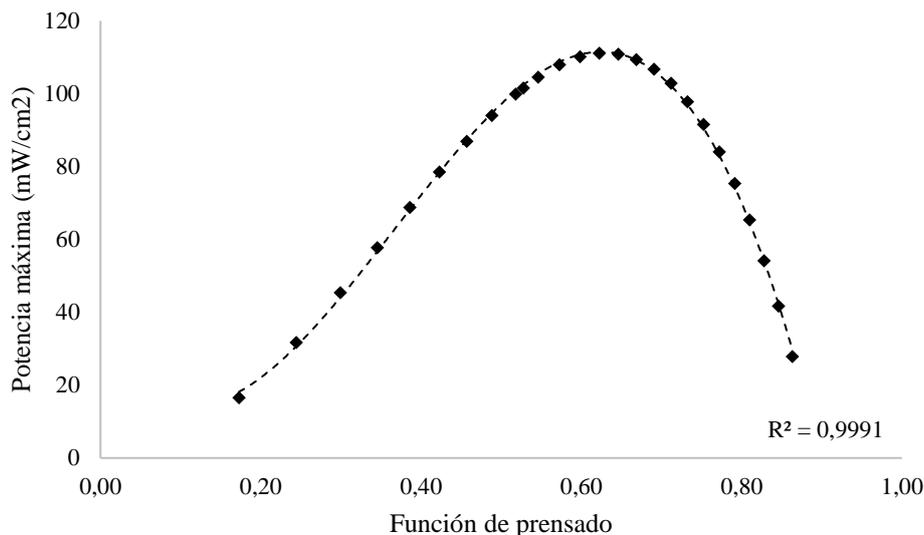


Figura 5.11.- Potencia máxima calculada frente a la función de prensado de la membrana, ambas obtenidas mediante el modelo matemático diseñado.

En base a la tendencia que siguen los resultados mostrados en la Figura 5.11, se ha comprobado que la potencia máxima que puede ser obtenida en una célula de combustible que opera con un conjunto ensamblado de membrana-electrodo conformado mediante presión en caliente sigue una tendencia con forma de campana invertida. Dado que la función de prensado es directamente proporcional a las tres variables del prensado en caliente, se puede concluir para cualquiera de las tres variables que las condiciones óptimas de conformado de los MEAs son las intermedias entre los valores mínimos y máximos posibles.

Por último, se va a estudiar la relación entre los resultados de potencia máxima obtenida experimentalmente y las potencias máximas calculadas mediante el modelo matemático en relación con la función de prensado de cada MEA.

Las condiciones de prensado de cada MEA empleado se muestran a continuación.

Tabla 5.8. Variables de prensado de distintos MEAs.

MEA	Temperatura, °C	Presión, psi	Tiempo, min
1	100	5,5	2
2	133	3,5	3
3	133	4,5	2
4	140	5,5	1
5	140	5,5	3
6	140	2	2
7	140	4	2
8	140	7	2
9	150	5,5	2

Mientras que las potencias máximas experimentales de los MEAs mostrados en la Tabla 5.8. se han obtenido del modo descrito en el apartado 5.1.1, las potencias máximas calculadas se han obtenido empleando el modelo matemático descrito en el apartado 5.2.

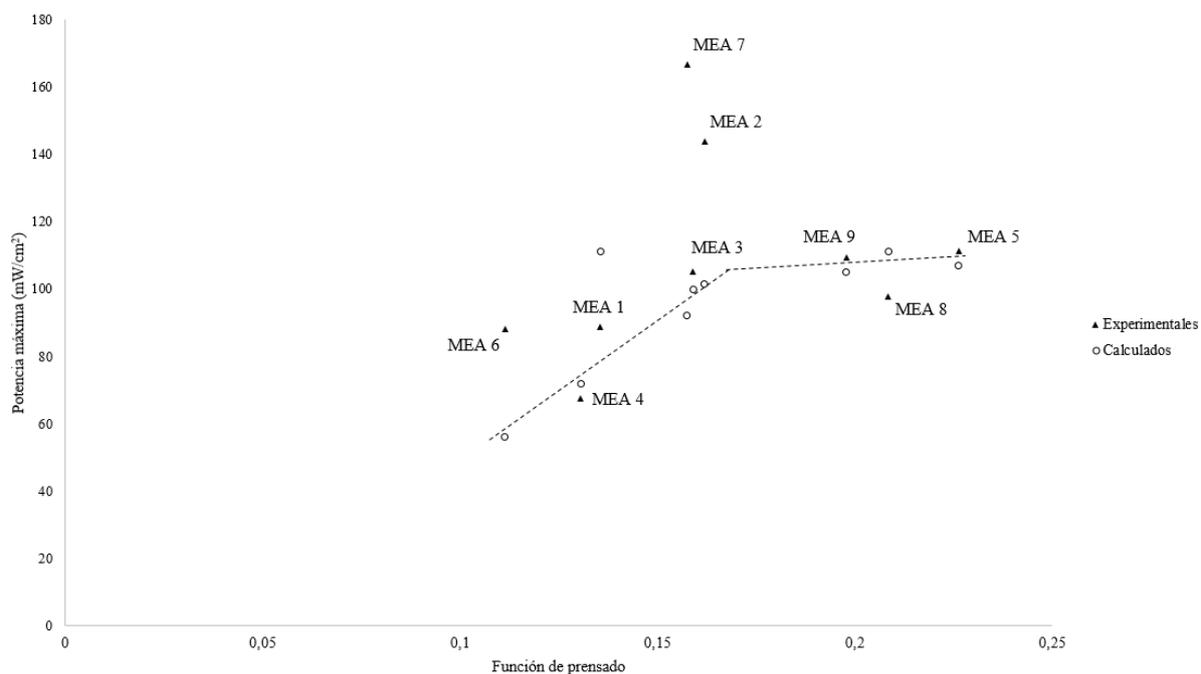


Figura 5.12.- Comparación entre los resultados de potencia máxima obtenidos experimental y matemáticamente para distintos MEAs

En la Figura 5.12 puede observarse en primer lugar la ausencia de una tendencia de los puntos experimentales en forma de campana invertida completa, si bien es cierto que ninguno de los MEAs conformados tiene una función de prensado superior a 0,25. Los resultados disponibles sí parecen ajustarse a una forma de media campana invertida, observándose una línea de tendencia de pendiente positiva en los MEAs con los valores de función de prensado mínimos. Habría que conformar nuevos MEAs cuyas funciones de prensado sí fueran superiores al valor citado para comprobar el cumplimiento de la tendencia descrita por el modelo matemático.

Otra observación que puede extraerse de la Figura 5.12 es la discrepancia obtenida entre la potencia experimental y la calculada en los MEAs 2 y 7, con resultados de potencia considerablemente superiores a los esperados. El MEA 2 se ha prensado a una temperatura inferior y durante un tiempo superior (un minuto) que el MEA 7, aunque cabe destacar que las presiones de prensado de ambos tienen un valor intermedio dentro del rango de presiones efectuadas, corroborando los resultados obtenidos en el apartado 5.1.2.

6. CONCLUSIONES

La cohesión entre los elementos que componen el conjunto membrana-electrodo (MEA) es uno de los factores que más influyen en el funcionamiento de las células de combustible. La técnica más común para ensamblar los componentes del MEA es el prensado en caliente, proceso cuyas tres variables fundamentales son: temperatura, presión y tiempo. Sobre la influencia de estas variables, se ha estudiado la potencia máxima suministrada por distintos MEAs en la célula de combustible de hidrógeno.

En primer lugar, se ha evaluado la influencia de la temperatura de prensado en la respuesta de la célula de combustible conformando cinco MEAs desde la temperatura de transición vítrea de la membrana (Nafion 117, $T_g=100$ °C) hasta 150 °C. Para cada temperatura se observa un máximo de potencia a aprox. 0,45 V que caracteriza el funcionamiento/ensamblaje del MEA. Los máximos de potencia liberada por la célula presentan, a su vez, otro máximo para una temperatura de prensado de 130°C. Esta conducta es debida a que a temperaturas relativamente bajas no se produce una correcta unión entre los componentes del MEA, mientras que temperaturas demasiado elevadas pueden ocasionar una pérdida de microporosidad en la membrana polimérica y la estructura catalítica, impidiendo su correcto funcionamiento y con la consecuente pérdida de rendimiento en la célula de combustible.

Para la evaluación de la presión se han prensado MEAS a 2, 4 y 7 psi. El máximo de potencia se ha obtenido con el MEA prensado a 4 psi, debido a que con una presión baja no se logra una adecuada cohesión entre los electrodos y la membrana, mientras que presiones más elevadas provocan una excesiva inclusión de los electrodos en la membrana, disminuyendo la porosidad de los electrodos y la transferencia de materia a través de la membrana.

Por último, se han conformado MEAs a 1, 3 y 5 minutos. Como en los casos anteriores, el efecto de esta variable presenta un valor óptimo debido a la correcta cohesión de los componentes del MEA. En este caso, la potencia máxima liberada por la célula se ha obtenido a 3 minutos de prensado. Así, puede concluirse que unas condiciones de prensado moderadas dan lugar a conjuntos de membrana-electrodos que ocasionan los mejores resultados de potencia máxima en una célula de combustible.

En el estudio de las tres variables de prensado se ha comprobado que la potencia máxima generada en la célula de combustible es inversamente proporcional a la resistencia total de la célula (cuyas pérdidas totales incluyen las pérdidas por la resistencia interna de la celda, las pérdidas en los electrodos y las pérdidas en la membrana). Esta resistencia total podría disminuirse mejorando la conductividad protónica a través de la membrana y/o reduciendo la distancia entre los electrodos, incrementando así la potencia obtenida en la célula de combustible.

Durante el modelado matemático se han empleado conjuntamente los datos de conformado de MEAs obtenidos por Zhang y cols. (2007) en una célula de combustible de metanol. A partir de sus datos experimentales se han calculado las deformaciones de los electrodos y de la membrana y en base al comportamiento viscoelástico de la membrana se ha definido una función de prensado para el comportamiento electroquímico de la célula de combustible. Así, se ha establecido una dependencia lineal de la deformación de los distintos MEAs con sus correspondientes funciones de prensado. La pendiente de la relación lineal obtenida es característica de cada material y dependiente de la temperatura según la relación de Arrhenius. La dependencia lineal de la deformación de los electrodos con la función de prensado se ajusta correctamente, observándose que tiene una influencia directa en la deformación global.

Se ha observado también que la potencia máxima generada en una célula de combustible por un MEA es dependiente de la deformación que haya experimentado dicho MEA durante su conformado, existiendo una relación óptima de potencia máxima-deformación del MEA. Tras el desarrollo del modelo que predice la potencia máxima teórica que puede obtenerse en una célula de combustible y su representación frente a la función de prensado del MEA, se ha observado que el modelo se ajusta a la tendencia de campana invertida observada experimentalmente.

Por último, se ha evaluado la validez del modelo matemático representando los resultados de potencias máximas experimentales y calculadas para distintos MEAs, obteniéndose un resultado similar en el 67% de los casos.

7. NOMENCLATURA

A	Área activa del electrodo (cm^2)
A	Energía de activación de viscosidad (K^{-1})
C_B	Concentración del reactivo (mol cm^{-3})
C_S	Concentración del reactivo en la superficie del catalizador (mol cm^{-3})
D	Coefficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
E	Potencial o Voltaje (V)
E	Módulo de elasticidad o de Young (N m^{-2})
e	Espesor del conjunto membrana-electrodo (μm)
E_0	Potencial ideal termodinámico (V)
e_0	Espesor inicial del conjunto membrana-electrodo (μm)
E_d	Energía absorbida por la membrana (J)
e_n	Espesor normalizado del conjunto membrana-electrodo (μm)
F	Constante de Faraday ($F=96485 \text{ C} \cdot \text{electrón}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
G	Energía libre de Gibbs (J mol^{-1})
H	Entalpía (J mol^{-1})
h_f	Entalpía de formación (J mol^{-1})
i	Densidad de corriente (mA/cm^2)
i_0	Densidad de corriente de intercambio (mA/cm^2)
i_L	Densidad de corriente límite (mA/cm^2)
j	Flujo de reactivo por unidad de área ($\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)
n	Número de electrones por molécula de hidrógeno ($2 \text{ electrones} \cdot \text{molécula}^{-1}$)
N	Flujo de reactivos (mol s^{-1})
N_A	Número de Avogadro ($N_A=6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}$)
nF	Carga transferida (Culombio mol^{-1})
P	Potencia (mW/cm^2)
P_0	Potencia reducida, Ecuación (5.19) (-)

p_{H_2}	Presión parcial del hidrógeno (atm)
p_{H_2O}	Presión parcial del agua (atm)
p_{O_2}	Presión parcial del oxígeno (atm)
q	Carga ($C \text{ mol}^{-1}$)
q_{el}	Carga de un electrón ($q_{el}=1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot \text{electrón}^{-1}$)
R	Constante universal de los gases ideal ($\text{atm m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R_{MEA}	Resistencia total de la célula de combustible ($\Omega \text{ cm}^2$)
S	Entropía ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
s	Superficie (m^2)
s_f	Entropía de formación ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$ - K)
t	Tiempo (s)
T_g	Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}\text{C} - \text{K}$)
W_{el}	Trabajo eléctrico ($J \text{ mol}^{-1}$)
x	Espesor medio de los electrodos (μm)
x_0	Espesor medio inicial de los electrodos (μm)
$x_{án}$	Espesor del ánodo (μm)
$x_{cát}$	Espesor del cátodo (μm)

7.1. LETRAS GRIEGAS

η	Eficiencia real (%)
η_{act}	Polarización de activación (V)
η_{ohm}	Polarización óhmica (V)
η_t	Eficiencia ideal o máxima (%)
δ	Distancia de difusión (cm)
ε	Deformación
ε_m	Deformación media del conjunto membrana-electrodo (-)
φ_e	Deformación media de los electrodos (-)

Π	Función de prensado ($\text{kg m s}^{-1/2}$)
α	Coefficiente de transferencia del electrón (-)
μ	Viscosidad ($\text{g s}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
σ	Esfuerzo (N m^{-2})

8. BIBLOGRAFÍA

Aguer, M., Miranda, A.L., 2007. El hidrógeno. Fundamento de un futuro equilibrado. 2ª ed. Díaz de Santos, Madrid.

Almarza, J., 2010. Diseño y fabricación de una pila de combustible de hidrógeno de baja potencia. Proyecto de Fin de Carrera, UPC, Terrassa.

Asensio, J.A., Peña, J., Pérez-Coll, D., Ruiz-Morales, J.C., Marrero-Lopez, D., Nuñez, P., Ballesteros, B., Canales-Vazquez, J., Borrós, S., Gómez-Romero, P., 2011. Pilas de combustible de membrana polimérica. *Afinidad* 68 (554) 246-258.

Barbir, F., 2005. PEM fuel cells: Theory and Practice. Elsevier, San Diego.

Barrio, A., 2011. Análisis y adecuación de los procesos de electromigración y transporte en células de combustible PEM de hidrógeno. Tesis Doctoral, UPV/EHU, Bilbao.

Barrio, A., Parrondo, J., Lombraña, J.I., Uresandi, M., Mijangos, F., 2008. Influence of manufacturing parameters on MEA and PEMFC performance. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 6, (26).

Bayrakçeken A., Erkan S., Türker L., Erolu I., 2008. Effects of membrane electrode assembly components on proton exchange membrane fuel cell performance. *Int. J. Hyd. Energy* 33 (1), 165-170.

Callister, W.D., 2003. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Reverté, Barcelona.

Cantuarias-Villessuzanne, C., Weinberger, B., Roses, L., Vignes, A., Brignon, JM., 2016. Social cost-benefit analysis of hydrogen mobility in Europe. *Int. J. Hyd. Energy* 41, 19304-19311.

Chanho, P., You, D., J., Choi, K., H., Chang, H., 2012. High Performance Membrane Electrode Assemblies by Optimization of Processes and Supported Catalysts, en: Minic, D., (Ed.). *Hydrogen Energy - Challenges and Perspectives*, InTech, Rijeka, pp. 263.

Cheng, X., Yi, B., Han, M., Zhang, J., Qiao, Y., Yu, J., 1999. Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources* 79, 75-81.

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

Frey T., Linardi M., 2004. Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance. *Electrochim Acta* 50, 99-105.

Furukawa, K., Okajima, K., Sudoh, M., 2004. Structural control and impedance analysis of cathode for direct methanol fuel cell. *J. Power Sources* 139, 9-14.

Garcia-Martinez, J., 2010. Nanotechnology for the energy challenge. Wiley-VCH, Weinheim. 1-26, 79-106.

- Gere, J.M., 2002. Timoshenko. Resistencia de materiales. Paraninfo, Madrid.
- Hirschenhofer, J. H., Stauffer, B. D., Engleman, R. R., Klett, M. G., 1998. Fuel Cell Handbook: Fourth Edition. US Department of Energy, Federal Energy Technology Center.
- Hoogers G., 2003. Fuel cell technology handbook. CRC, Florida.
- Jung, D. H., Lee, C., H., Kim, C. S., Shin, D., R., 1998. Performance of a direct methanol polymer electrolyte fuel cell. J. Power Sources 71, 169-173.
- Ma, J.X., Yi, B.L., Yu, H.M., Hou, Z.J., Zhang, H.M., 2004. Review on preparation method. of membrane electrode assembly (MEA) for PEMFC. Prog Chem. 16, 5, 804-812.
- Mueller, J. T., Urban, P. M., 1998. Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy. J. Power Sources. 75, 139-143.
- Penner, S.S., 2006. Steps toward the hydrogen economy. Energy. 31, 33-43.
- Qi, Z.G., Kaufman, A., 2002. Activation of low temperature PEM fuel cells. J. Power Sources. 111, 181-184.
- Rifkin, J., 2002. La economía del hidrógeno. La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la tierra. Paidós, Barcelona.
- Ruiz, N., 2014. Obtención y caracterización de MEAs con aleaciones amorfas de base NiNbPtX como catalizadores para celdas de combustible PEM. UAM, Madrid.
- Seelam, P., K., Liguori, S., Iulianelli, A., Pinacci, P., Calabró, V., Huuhtanen, M., Keiski, R., Piemonte, V., Tosti, S., De Falco, M., Basile, A., 2012. Hydrogen production from bio-ethanol steam reforming reaction in a Pd/PSS membrane reactor. Catal. Today, 193, 1, 42-48.
- Wang, B., 2005. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. J. Power Sources. 152, 1-15.
- Wilson M., 1993. Membrane catalyst layer for fuel cells, US Patent 5211984.
- Zhang, J., Yin, G., Wang, Z., Lai, Q., Cai, K., 2007. Effects of hot pressing conditions on the performances of MEAs for direct methanol fuel cells. J. Power Sources. 165, 73-81.