



Universidad  
Carlos III de Madrid  
[www.uc3m.es](http://www.uc3m.es)

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

**Título: Descripción y Análisis Experimental de una pila DMFC**

**Autor/a: Jaime Miguel Gomendio Porcel**

**Grado en Ingeniería Mecánica**

**Directora: Vanesa Zorrilla Muñoz**

**Fecha: 10 de Junio de 2017**

## 1.1. Contenido

1.1.	Contenido .....	2
2.	Agradecimientos .....	9
3.	Resumen .....	10
4.	Introducción .....	12
5.	Objetivos .....	15
6.	Hipótesis .....	16
7.	Especificaciones Básicas.....	17
7.1.	Funcionamiento Básico de una pila de combustible .....	17
7.2.	Comportamiento de una pila de combustible.....	18
7.3.	Tipos de pilas de combustible .....	20
7.4.1	Membrana de intercambio protónico. Electrolito:.....	23
7.4.1.1	Capa Catalítica: .....	24
7.4.1.2	Catalizador .....	25
7.4.2	Placas difusoras.....	26
7.4.3	Placas bipolares.....	28
7.4.4	Componentes auxiliares.....	33
7.4.5	Concepto de apilamiento en celdas elementales.....	34
7.4.5.1	Diseño del apilamiento .....	35
8.	Principios que guían el funcionamiento de una pila de combustible.....	39
8.1.	Principios Termodinámicos.....	39
8.1.1	Poder calorífico de un combustible: entalpía de reacción .....	44
8.1.2	Trabajo potencial o trabajo útil de un combustible: Energía libre de Gibbs.....	46
8.1.3	Prediciendo el voltaje reversible de una pila bajo condiciones no estándar.....	50
8.1.4	Conceptos importantes sobre la termodinámica de una pila:.....	55
8.2.	Cinética de reacción de una pila de combustible .....	56
8.2.1	Introducción a la cinética del electrodo.....	56
8.2.2	Energía de activación determina la Velocidad de reacción.....	58
8.2.3	Corriente de intercambio cuando la reacción se encuentra en equilibrio .....	61
8.2.4	Relación de la corriente y voltaje: Ecuación de Butler-Volmer .....	62
8.2.5	Corriente de intercambio y Electrocatálisis: Como mejorar el rendimiento cinético 64	
8.2.6	Ecuaciones de Tafel.....	67
8.3.	Transporte de carga en una pila de combustible.....	68
8.3.1	Transporte de carga resulta en pérdida de voltaje.....	71
8.3.2	Características de la resistencia de transporte de carga .....	73

8.3.3	Conductividad .....	75
8.4.	Transporte de masa en una pila de combustible.....	83
8.4.1	Transporte en el electrodo: Transporte por difusión .....	85
8.5.	Sumatorio de polarizaciones.....	90
9.	Diseño de una Pila de Combustible .....	92
9.1.	Dimensionado General .....	92
9.2.	Dimensionado de la MEA .....	92
9.3.	Dimensionado de las Placas Bipolares .....	94
9.4.	Dimensionado de los Sellos.....	96
9.5.	Dimensionado de los Colectores de corriente.....	97
9.6.	Dimensionado de las Tapas o “End Plates” .....	98
9.7.	Sistemas de Fijación y par de apriete .....	100
10.	Fabricación y Ensamblaje de la Pila de Combustible.....	102
10.1.	Fabricación de la MEA.....	102
10.2.	Fabricación de las Placas Bipolares .....	116
10.2.1	Materia Prima .....	116
10.2.2	Mecanizado .....	117
10.3	Ensamblaje de la pila de combustible tipo DMFC .....	125
11.	Activación y análisis de la pila de combustible.....	129
12.	Resultados del análisis experimental .....	134
12.1.	Análisis y validación de resultados .....	139
12.2.	Análisis de Pérdidas de la pila DMFC .....	149
13.	Comparación de las pilas PEMFC con las pilas DMFC.....	153
13.1.	Medio Ambiente.....	155
14.	Conclusiones .....	159
14.1.	Trabajos Futuros.....	160
15.	Referencias: .....	162

# Índice de Figuras

---

<b>Figura 1:</b> Experimento llevado a cabo por Sir William Grove.....	12
<b>Figura 2:</b> Pila de combustible alcalina utilizada en las misiones espaciales que llevaron al hombre a alunizar en 1969 .....	13
<b>Figura 3:</b> Hyundai ix35 FCV, primer vehículo de hidrógeno producido en masa. ....	14
<b>Figura 4:</b> Esquema de funcionamiento básico de una pila de combustible. ....	18
<b>Figura 5:</b> Rendimiento ideal de Carnot y rendimiento de una pila de combustible.....	19
<b>Figura 6:</b> Gráfica j-V general para una pila de combustible .....	20
<b>Figura 7:</b> Esquema Básico de una Pila de Combustible .....	22
<b>Figura 8:</b> Esquema de funcionamiento de una pila DMFC .....	22
<b>Figura 9:</b> Componentes de una pila de combustible DMFC dispuestos de forma transversal .....	23
<b>Figura 10:</b> Circulación de los protones a través de la membrana de Nafion. ....	24
<b>Figuras 11 y 12:</b> Métodos para aplicar la capa catalítica en la membrana .....	25
<b>Figura 13:</b> Gráfica que muestra la reducción en la energía de activación debido a la presencia de un catalizador.....	26
<b>Figura 14:</b> Esquema de los elementos que componen la MEA.....	26
<b>Figura 15:</b> Imagen de las Capas de Difusoras de gases utilizadas .....	27
<b>Figura 16:</b> Esquema de las Capas de Difusión de Gases.....	28
<b>Figura 17:</b> Estructura básica de una placa bipolar.....	29
<b>Figura 18:</b> Diseño de una placa Bipolar con canales en serpentín .....	30
<b>Figura 19:</b> Diseño de una placa Bipolar con canales paralelos .....	30
<b>Figura 20:</b> Diseño de una placa Bipolar con canales interdigitados.....	31
<b>Figura 21:</b> Configuración de Flujo Inverso.....	32
<b>Figura 22:</b> Configuración de Flujo Paralelo .....	32
<b>Figura 23:</b> Esquema de un empaquetamiento de tres celdas unitarias .....	34
<b>Figura 24:</b> Interconexión vertical de celdas utilizando el método de unión de las placas bipolares .....	35
<b>Figura 25:</b> Interconexión lateral de bandas entre celdas adyacentes .....	35
<b>Figura 26:</b> Interconexión lateral en Zig-Zag.....	36
<b>Figura 27:</b> Sistema de signos utilizados en Termodinámica .....	40
<b>Figura 28:</b> Resumen de los potenciales termodinámicos propuesto por Schroeder .....	44
<b>Figura 29:</b> Esquema de la heterogeneidad de las reacciones electroquímicas. ....	56
<b>Figura 30:</b> El potencial del electrodo puede ser manipulado .....	58
<b>Figura 31:</b> Barrera de activación impide la conversión de los reactivos en productos. ...	58
<b>Figura 32:</b> Energía de activación de la reacción directa y de la reacción inversa. ....	60
<b>Figura 33:</b> Potencial de Galvani a lo largo de la intercara .....	62
<b>Figura 34:</b> Pérdidas para extraer corriente de una pila.....	63
<b>Figura 35:</b> Gráfica de la tensión de celda frente a la densidad de corriente. ....	64
<b>Figura 36:</b> Diagrama de Tafel para una reacción electroquímica .....	65
<b>Figura 37:</b> Contribuciones del ánodo y cátodo a las pérdidas por activación.....	67
<b>Figura 38:</b> Gráfica que muestra la pendiente de tafel para una reacción.....	68
<b>Figura 39:</b> Esquema transversal de la acumulación de protones y electrones en el ánodo y la reducción de los mismos pero en el cátodo .....	70
<b>Figura 40:</b> Transporte de carga a lo largo de un conductor uniforme de sección A, longitud L y conductividad ( $\sigma$ ).....	71

<b>Figura 41:</b> (a) Hipotético perfil de voltaje de una pila de combustible termodinámicamente en equilibrio. (b) Efecto de las pérdidas de activación del ánodo y cátodo sobre el voltaje ideal. (c) Efecto de las pérdidas óhmicas en la pila de combustible .....	73
<b>Figura 41:</b> La resistencia Óhmica total que presenta una célula de una pila de combustible al paso de la corriente .....	75
<b>Figura 42:</b> Esquema del Funcionamiento de la conducción eléctrica y la conducción iónica. ....	76
<b>Figura 43:</b> Esquema del transporte de iones entre cadenas de polímeros .....	78
<b>Figura 44:</b> Estructura del Nafion, derivado del PTFE .....	79
<b>Figura 45:</b> Representación gráfica de la difusividad del agua en Nafión frente al contenido total de agua .....	82
<b>Figura 46:</b> Convección frente a difusión .....	84
<b>Figura 47:</b> Esquema del suministro de reactantes a través de las capas de difusión en una pila DMFC .....	84
<b>Figura 48:</b> Esquema del Transporte de masa en el electrodo de una pila de combustible DMFC.....	85
<b>Figura 49:</b> Pérdidas de Tensión en una Pila de Combustible .....	90
<b>Figura 50:</b> Plano frontal con las medidas de la MEA fabricada para la DMFC.....	94
<b>Figura 51:</b> Placa bipolar de la pila de combustible realizada en Solid Works. ....	95
<b>Figura 52:</b> Plano frontal y lateral de la placa bipolar.....	95
<b>Figura 53:</b> Flujo paralelo o en “Z” que presenta la pila de combustible.....	96
<b>Figura 55 y 56:</b> Imagen en 3D del sello utilizado en la pila DMFC .....	97
<b>Figura 57:</b> Medidas del electrodo de cobre .....	97
<b>Figura 58:</b> Imagen 3D del electrodo de cobre. ....	98
<b>Figura 59:</b> Imagen con las cotas de los agujeros para los tornillos.....	98
<b>Figura 60:</b> Vista lateral de la tapa.....	99
<b>Figura 51:</b> Imagen 3D de ambos lados de los “end plates”. ....	99
<b>Figura 62:</b> Representación de la deformación debido a un apriete excesivo. ....	100
<b>Figura 63:</b> Pila de combustible DMFC.....	101
<b>Figura 64:</b> Gráfica que muestra la conductividad protónica en función de la humedad de la membrana. ....	103
<b>Figura 65:</b> Gráfica que muestra la conductividad protónica en función de la temperatura de operación, para una membrana completamente hidratada .....	103
<b>Figura 66:</b> Comparación de distintos Ionomers utilizados en la capa del catalizador, y de su influencia en la potencia y voltaje de salida .....	104
<b>Figura 67:</b> Proceso de pesado del platino y Nafión para la elaboración de la MEA. ....	105
<b>Figura 68:</b> Polímero de Nafión utilizado en la elaboración de la MEA. ....	106
<b>Figura 69:</b> Platino 50% utilizado para la elaboración de la capa del catalizador para el ánodo y Platino 70% utilizado en el cátodo de la MEA. ....	106
<b>Figura 70:</b> Imagen de los recipientes de 1-propanol e isopropanol utilizados como disolvente de la mezcla de Pt-Nafión.....	107
<b>Figura 71:</b> Pipeta de precisión utilizada para extraer la cantidad de Nafión exacta. ....	107
<b>Figura 72:</b> “micro wave mixer”, herramienta de mezclado .....	108
<b>Figura 73:</b> Mezclador ultrasónico .....	108
<b>Figura 74:</b> Diagrama que muestra los puntos donde se debe realizar el mezclado. ....	108
<b>Figura 75:</b> Imagen que muestra la capa del catalizador en estado líquido junto con la barra magnética.....	109
<b>Figura 76:</b> Imagen del vaso de precipitado sellado con el Parafilm .....	109
<b>Figura 77:</b> Imagen que muestra el aparato utilizado para el mezclado magnético.....	110

<b>Figura 78:</b> Imagen que muestra la capa difusora del cátodo y la del ánodo .....	110
<b>Figura 79:</b> Proceso de medido y cortado de las GDL para el ánodo y cátodo. ....	111
<b>Figura 80:</b> Muestra final de la capa de catalizador. ....	111
<b>Figura 81:</b> La imagen muestra el proceso de impregnación de la GDL utilizando el método “brushing” .....	112
<b>Figura 82:</b> Prensa manual modelo Monarch.....	113
<b>Figura 83:</b> Cátodo colocado sobre la placa. ....	114
<b>Figura 84:</b> Membrana de Nafión sobre el electrodo.....	114
<b>Figura 85:</b> Colocación del ánodo sobre la membrana. ....	115
<b>Figura 86:</b> Imagen final del prensado .....	115
<b>Figura 87:</b> Aspecto final de la MEA. ....	116
<b>Figura 88:</b> Placa de grafito cuadrada .....	117
<b>Figura 89:</b> Fresadora Roland MODELA MDX-50 .....	118
<b>Figura 90:</b> Fresa redonda de 0,5 mm de radio .....	119
<b>Figura 91:</b> Fresa plana de 3 mm de diámetro.....	119
<b>Figura 92:</b> Fresa plana de 6mm de diámetro.....	119
<b>Figura 94:</b> Taladros frontales de diámetro 3 mm y profundidad 2.5 mm.....	121
<b>Figura 95:</b> Taladros posteriores de diámetro 6 mm y profundidad 6.5 mm.....	122
<b>Figura 96:</b> Imagen3D de los cortes de las placas.....	123
<b>Figura 97:</b> Sierra de cinta.....	124
<b>Figura 98:</b> Taladro de mesa. ....	124
<b>Figura 99:</b> Componentes de la pila de combustible.....	125
<b>Figura 100:</b> Colocación de la placa bipolar. ....	126
<b>Figura 101:</b> Marcado de las posiciones de los agujeros en la MEA.....	126
<b>Figura 102:</b> Perforado de la MEA.....	127
<b>Figura 103:</b> Ilustración del proceso de montaje llevado a cabo .....	127
<b>Figura 104:</b> Apriete manual de las tuercas y posterior inspección visual.....	128
<b>Figura 105:</b> Apriete final de la pila de combustible. ....	128
<b>Figura 106:</b> Pila DMFC situada sobre la mesa de la estación de ensayo. ....	129
<b>Figura 107:</b> Entradas y salidas de los reactivos y productos de la pila DMFC.....	130
<b>Figura 108:</b> Terminales necesarios para el análisis experimental. ....	130
<b>Figura 109:</b> Inicialización de la bomba del suministro de metanol. ....	131
<b>Figura 110:</b> Comprobación del correcto suministro de metanol.....	131
<b>Figura 111:</b> Comprobación de la correcta extracción del metanol y de posibles fugas. ....	132
<b>Figura 112:</b> Imagen que muestra la interfaz del Software utilizado .....	132
<b>Figura 114:</b> Recorte de Excel donde se puede ver la temperatura de la pila medida por el sensor (thermocouple).....	134
<b>Figura 115:</b> Recorte de Excel donde se puede ver la temperatura de la pila medida por el sensor (thermocouple), para el segundo ensayo. ....	135
<b>Figura 116:</b> Recorte de Excel donde se puede ver la temperatura de la pila medida por el sensor (thermocouple), para el tercer ensayo. ....	136
<b>Figura 117:</b> Recorte de Excel donde se puede ver la temperatura de la pila medida por el sensor (thermocouple), para el último ensayo. ....	137
<b>Figura 119:</b> Gráfica que muestra los datos medidos a una temperatura de 40°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1,2 KPa. ....	140
<b>Figura 120:</b> Gráfica que muestra los datos medidos a una temperatura de 50°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1,2 KPa. ....	140
<b>Figura 121:</b> Gráfica que muestra los datos medidos a una temperatura de 60°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1,2 KPa. ....	140

<b>Figura 122:</b> Gráfica comparativa de los cuatro ensayos.....	142
<b>Figura 123:</b> Gráfica qcomparativa de los cuatro ensayos en función del área.....	143
<b>Figura 124:</b> Gráficas j-V para varias pilas DMFC .....	143
<b>Figura 125:</b> Gráfica comparativa de los cuatro ensayos llevados a cabo en los que se comparan los valores de la intensidad para un mismo voltaje. ....	144
<b>Figura 126:</b> Gráfica que muestra las pérdidas resistivas para cada temperatura. ....	146
<b>Figura 129:</b> Gráfica comparativa de los rendimientos para cada uno de las 17 primeras medidas de los cuatro ensayos llevados a cabo.....	148
<b>Figura 130:</b> Líneas de tendencia para cada ensayo.....	151
<b>Figura 132:</b> Gráficas j-V para una pila PEMFC y una DMFC.....	154
<b>Figura 133:</b> Honda Clarity y Hyundai ix35 FCV .....	155
<b>Figura 134:</b> Yamaha FC Dii.....	155
<b>Figura 135:</b> Gráfico del consumo mundial de energías primarias por fuentes .....	156
<b>Figura 136:</b> Gráfico el cambio de tendencia en el consumo de petróleo .....	156
<b>Figura 137:</b> Esquema que muestra el proceso de análisis por el cual se obtienen las áreas de la pila donde se debe investigar. ....	161

# Índice de tablas

---

<b>Tabla 1:</b> Tabla de los principales fabricantes de pilas de combustible en la actualidad ..	14
<b>Tabla 2:</b> Tabla con las características de los principales tipos de pilas de combustible ..	20
<b>Tabla 3:</b> Tabla del uso de potencia en dispositivos cotidianos.....	37
<b>Tabla 4:</b> Tabla de los potenciales estandar de algunas semirreaciones.....	49
<b>Tabla 5:</b> Tabla de los modos de transporte de masa y fuerzas que los producen.....	71
<b>Tabla 6:</b> Tabla con las propiedades de Nafión 115 y 117 .....	93
<b>Tabla 7:</b> Tabla de las propiedades físicas del Nafión .....	93
<b>Tabla 8:</b> Tabla con los cálculos de la cantidad de Platino y Nafión utilizadas. ....	104
<b>Tabla 9:</b> Tabla con la composición de las disoluciones utilizadas en el tratamiento de la membrana .....	112
<b>Tabla 10:</b> Tabla con las condiciones de trabajo de la prensa Monarch 4386.....	113
<b>Tabla 11:</b> Tabla con las características de la fresadora Roland Modela MDX-50 .....	117
<b>Tabla 12:</b> Tabla que muestra los datos medidos a una temperatura de 30°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1,2 KPa. ....	135
<b>Tabla 13:</b> Tabla que muestra los datos medidos a una temperatura de 40°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1,2 KPa. ....	26
<b>Tabla 14:</b> Tabla que muestra los datos medidos a una temperatura de 50°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1,2 KPa. ....	27
<b>Tabla 15:</b> Tabla que muestra los datos medidos a una temperatura de 60°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1,2 KPa.....	28
<b>Tabla 16:</b> Tabla de los rendimientos medios para cada experimento .....	149
<b>Tabla 17:</b> Tabla de las corrientes límite para cada experimento .....	152
<b>Tabla 18:</b> Tabla de la reducción de emisiones de dióxido de carbono .....	158



## **2. Agradecimientos**

Quería aprovechar estas líneas para agradecer a todos los que han estado a mi lado estos últimos años. Una etapa fabulosa, pero que como cualquier etapa, también ha tenido sus momentos difíciles, y es gracias a mis profesores, compañeros, amigos y familiares que he conseguido superar todos los obstáculos para llegar donde estoy, a las puertas de finalizar la carrera que un día elegí.

En primer lugar, agradecer a todo el claustro de profesores, por la excelente formación recibida. También a mis compañeros de clase, por todas esas horas en las que el trabajo en equipo y ayudarse mutuamente ha sido vital.

Quiero dar las gracias especialmente a mi tutora, Vanesa Zorrilla, por su paciencia y ayuda, y por haberme dedicado todo el tiempo que disponía, además de darle la enhorabuena por su reciente maternidad.

También a Hyunchul Ju y a Inha university por permitirme utilizar sus instalaciones para llevar a cabo este trabajo de fin de grado.

Dar las gracias también a mis padres, Jaime y María Ángeles, y a mis hermanos, Miguel e Iñigo, que me han apoyado en los momentos buenos y en los complicados, prestándome su ayuda para cualquier cosa. Es gracias a mis padres que he podido disfrutar durante estos 4 años. La formación personal que me han inculcado, los valores y la ética, el no rendirse ante ningún obstáculo, el ser perseverante... Es por ello que os doy las gracias de corazón.

Por último, y para mí los más importantes: a mis abuelos Teresa y Miguel, que desgraciadamente fallecieron antes de que pudieran ver cómo me gradúo. Desde pequeño, he visto en ellos el fiel reflejo de personas humildes y trabajadoras, personas a las que nunca he visto quejarse ante ninguna situación o circunstancia, por muy dura que fuera. Ellos me han transmitido su fuerza y valores para no darme por vencido nunca, y a pesar de mis numerosos errores estoy ahora aquí, gracias a ellos. Espero que allá donde estén puedan disfrutar de este momento como lo estoy haciendo yo.

### 3. Resumen

Este trabajo se centra en el análisis de las pilas de combustible de metanol directo, en concreto, se llevará a cabo la fabricación de algunos componentes y se realizará un ensayo experimental para poder estudiar el funcionamiento de esta tecnología.

En línea con cualquier trabajo experimental, previamente se precisa realizar una pequeña explicación del funcionamiento del sistema, en este caso de la pila de metanol directo (DMFC) que se va a analizar junto con los componentes que lo forman, llevando a cabo una breve explicación de los materiales utilizados y de las funciones principales de estos componentes.

Una vez introducidos los componentes y el sistema global, es preciso conocer el comportamiento de las especies que coexistirán en el interior de la pila de combustible. Por tanto, se estudiarán los principios y leyes que guían el funcionamiento de una pila; todo esto se ha efectuado en las primeras líneas de este proyecto, explicando los principios termodinámicos, los cinéticos y además como se produce el transporte de carga y masa a lo largo de la célula de combustible.

Para poder realizar un estudio y análisis de los resultados obtenidos se pondrá en conjunto todo lo aprendido anteriormente.

Una de las partes principales de este trabajo se centra en la fabricación del conjunto membrana-electrodo, también conocido como MEA (membrane electrode assembly), uno de los componentes que mayor repercusión tiene en el correcto comportamiento de la pila DMFC. Para poder proceder con elaboración de este elemento, se tiene que realizar un estudio para elegir los materiales adecuados. Como por ejemplo el catalizador, platino en nuestro caso, que acelerará las reacciones electroquímicas para aumentar el rendimiento de la pila.

Además, desde un punto de vista formativo resulta interesante analizar el proceso de fabricación de las placas bipolares, bastante desconocido hoy en día debido a su carácter artesanal. Para ello, se han tomado las placas de la pila DMFC y haciendo uso de ingeniería inversa se han plasmado los modelos en 3D y poder así analizar gráficamente su proceso de fabricación.

Habiendo fabricado la MEA, se puede proceder a ensamblar la pila de combustible para su estudio en el banco de pruebas. Se utiliza lo aprendido en los apartados de componentes de la pila de combustible para realizar un montaje preciso, evitando cualquier error que pueda suponer un fenómeno de pérdidas; como por ejemplo el mal apriete de los tornillos.

Una vez ensamblado, se procederá a analizar el funcionamiento de la pila. Se sitúa la pila en el banco de pruebas donde con la ayuda de un software, se estudiará el comportamiento de la pila de combustible bajo distintas condiciones de temperatura. Se requiere de un proceso de activación previo de la pila, que durará unas 8 horas aproximadamente. Aquí se debe verificar el correcto funcionamiento de la pila de combustible.

El software utilizado medirá los voltajes bajo unas corrientes determinadas y los exportará en Excel, desde donde será más fácil trabajar con ellos.

Se entra ahora en la última parte del proyecto, la interpretación de los resultados experimentales.

En este trabajo se ha podido apreciar que la pila DMFC aumentaba su rendimiento con el aumento de temperatura. Se explican las causas, principalmente basadas en la cinética de la reacción.

Para completar, se decidió utilizando lo aprendido previamente, ejecutar un estudio de cuáles son las pérdidas irreversibles que han aparecido en este experimento. Así mismo, se ha calculado el rendimiento de la pila para cada temperatura para poder proceder con una comparación más precisa.

Acorde con las hipótesis establecidas, se busca investigar las vistas de futuro de esta tecnología. Por lo tanto, se ha efectuado una comparación con las pilas dominantes a día de hoy (PEMFC), así como las distintas aplicaciones de las pilas DMFC y de los efectos que estas pilas tienen en el medio ambiente.

Por último, según las pérdidas que hemos presenciado en la pila DMFC, se ha llevado a cabo una interpretación teórica de cuál debe ser la línea de investigación y en que se deben centrar los esfuerzos de desarrollo de estas pilas para poder obtener unas eficiencias mayores, y por tanto un voltaje y potencia extraíble mayor.

Este trabajo finaliza con las conclusiones pertinentes a nuestras hipótesis, esto es si se ve a la pila de combustible como una forma de energía lo suficientemente eficientemente y limpia para poder reemplazar a las actuales formas de energía, en concreto a las formas de energía que utilizan combustibles fósiles.

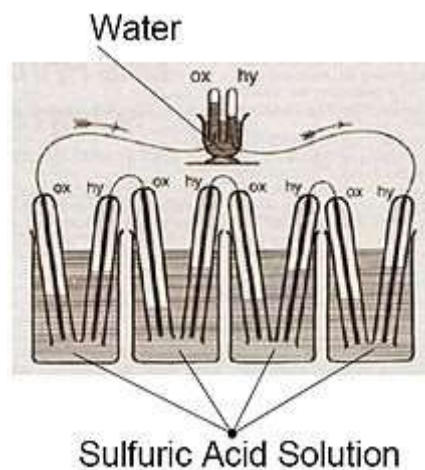
Se ha predicho que las pilas de combustible serán una tecnología muy importante en un futuro cercano, pero que todavía necesitan desarrollo. Puesto que a día de hoy, las empresas que solo se centran en estas tecnologías se mantienen gracias a la financiación, ya que muchas de ellas no resultan todavía cien por cien rentables.

#### 4. Introducción

Las pilas de combustible o celdas de combustible son unos dispositivos electroquímicos, capaces de convertir directamente la energía química contenida en un combustible en energía eléctrica. El funcionamiento es similar al de una batería, aunque a diferencia de estas, las pilas de combustible son capaces de suministrar electricidad continuamente siempre y cuando se les suministre un combustible desde una fuente exterior, sin más limitaciones que las pérdidas irreversibles que se generan y las posibles malfunciones de algunos componentes.

Aunque se pueda pensar que se trata de una tecnología actual, desde mediados del siglo XIX ya se conocen los principios del funcionamiento de las pilas de combustible, mucho antes de que pudiesen intuirse sus aplicaciones.

Sir William Robert Grove, jurista de profesión y físico de vocación, hizo público un experimento en 1839 que demostraba la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de una reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno.



**Figura 1:** Grove uso cuatro celdas grandes, con  $H_2$  y  $O_2$  para producir energía eléctrica que a su vez se podía usar para generar hidrógeno y oxígeno [54].

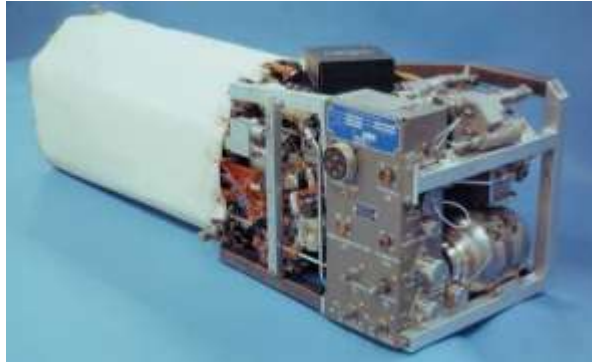
Cada una de las cuatro celdas que unió Grove estaban compuestas por un electrodo con hidrógeno y otro con oxígeno, separados ambos por un electrolito. Este jurista Inglés comprobó que la reacción de oxidación del Hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la reducción del oxígeno en el cátodo o electrodo positivo, generaba una corriente eléctrica que a su vez se podía utilizar para generar hidrógeno y oxígeno [5].

Pero fue Nernst el que dedujo la ley termodinámica que rige el principio de funcionamiento de las pilas de combustible; y fue, además, el primero en construir un modelo real de pila de óxidos sólidos y cerámica.

Siendo las aplicaciones muy numerosas, centraremos parte de los esfuerzos en analizar y estudiar las aplicaciones que las pilas de combustible tienen en el sector automovilístico, tras la realización del análisis experimental se llevará a cabo un estudio de las aplicaciones de las pilas de combustible.

Muchas han sido las aplicaciones de las pilas de combustible a lo largo de los años, por ejemplo en los programas espaciales Geminis y Apollo, llevados a cabo por la NASA [7]. Donde se utilizó la pila de Bacon como fuente de energía de los vehículos espaciales [5].

La pila de Bacon fue una de las primeras pilas de las que se logró extraer potencia útil.



**Figura 2:** Pila de combustible alcalina utilizada en las misiones espaciales que llevaron al hombre a alunizar en 1969 [54].

Esto fue posible gracias al uso de los empaquetamientos, que consisten en apilar numerosas celdas de combustible en serie para obtener una mayor potencia y voltaje de salida. Estos empaquetamientos se llevaron a cabo utilizando la MEA (membrane electrode assembly) y gran cantidad de catalizador.

Debido a la clara importancia de estos componentes en las pilas de combustible, se ha realizado el proceso de fabricación de una MEA. Esto conlleva el ensamblaje del conjunto membrana-electrodos junto con la capa de catalizador que se debe aplicar.

Más adelante, junto con la crisis de combustibles de los años 70 y la posterior guerra del Golfo, muchos gobiernos se plantearon la posibilidad de utilizar generadores electroquímicos en el sector de la automoción y en la producción de potencia estacionaria. Por ello, hoy en día estas dos son las aplicaciones de las pilas que gozan de mayor inversión y avance tecnológico.

A día de hoy, las pilas de combustible siguen por detrás de los motores de combustión interna; pero muchas son las ventajas que hacen pensar que esta tecnología acabe sustituyendo al anterior modo de propulsión.

Uno de los principales atributos de las pilas de combustible es su alto rendimiento. Como se explicará más adelante, las pilas de combustible no están limitadas por el rendimiento de Carnot, pudiendo alcanzar rendimientos bastante superiores.

Otra de las principales ventajas del uso de pilas de combustible es la reducción de emisiones de partículas  $\text{NO}_x$ , así como una menor emisión del  $\text{CO}_2$ ; uno de las principales causantes del efecto invernadero.

Actualmente, la empresa canadiense Ballard Power System es el líder mundial en el campo de la producción de pilas de combustible, fabricando pilas capaces de generar 80 kW. A continuación la tabla (2) muestra los principales fabricantes de esta tecnología:

Compañía	Producto	Aplicación	Combustible	Potencia (KW)	Eficiencia (%)
Ballard	FCvelocity 9 SSL	Montacargas	Hidrógeno	4,4-19,3	47-71
	Fcvelocity HD6	Buses	Hidrógeno	75 y 150	62-71
	FCGen 1020 ACS	Energía de respaldo	Hidrógeno	0,3-3,4	51-67
	FCGen 1300	Energía auxiliar	Hidrógeno o reformado	2,3-11,3	54-64
	FCGen 1050	Cogeneración	Hidrógeno o reformado	1,2	54-63
FuelCell Energy	DFC 300MA	Generación distribuida	Gas natural	300	47
	DFC 1500MA	Generación distribuida	Gas natural	1400	47
	DFC 3000	Generación distribuida	Gas natural	2800	47
Hydrogenics Corporation	HyPM XR módulos	Energía de respaldo	Hidrógeno	4,5-12,5	> 55
	HyPM HD módulos	Transporte	Hidrógeno	4,5-100	> 50
	Sistema HyPX	Montacargas	Hidrógeno	30	-
Idatech	ElectraGen H2-I	Energía de respaldo	Hidrógeno	2,5-5,0	-
	ElectraGen ME	Energía de respaldo	Metanol + agua	2,5-5,0	-
Jadoo Power	XRT 150	Portátil	Hidrógeno	150	-
Nuvera	Andromeda	Transporte	Hidrógeno	50-127	-
	Power flow	Vehículos industriales	Hidrógeno	2,5-5,0	36
	HDL-82 power módulo	Transporte	Hidrógeno	82	> 54
Reli-On	E-200	Energía de respaldo	Hidrógeno	0,175-0,5	-
	E-1100	Energía de respaldo	Hidrógeno	1,1-9,9	-
	E-2500	Energía de respaldo	Hidrógeno	2,5	-
	T-1000	Energía de respaldo	Hidrógeno	0,1-1,2	-
	T-2000	Energía de respaldo	Hidrógeno	0,1-12	-
Teledyne Energy Systems Inc.	NG-2000	Espacial, generación distribuida y portátil	Hidrógeno o reformado	1,4-11,1	-

**Tabla 1:** Principales fabricantes de pilas de combustible en la actualidad [54].

En el sector automovilístico, son empresas como Hyundai y Toyota los principales líderes, la marca surcoreana desarrolló en sus instalaciones de Ulsan, el primer vehículo producido en masa con un sistema de propulsión que utiliza como fuente una pila de hidrógeno.



**Figura 3:** Hyundai ix35 FCV, primer vehículo de hidrógeno producido en masa [54].

## 5. Objetivos

Por simplicidad, se disponen los objetivos en modo de lista:

1. El primer objetivo de este trabajo será explicar toda la teoría que hay detrás de una pila de combustible de metanol directo, para ello se introducirán los principios y leyes que guían el funcionamiento de estas.
2. Como segundo objetivo se busca analizar los componentes de la pila, se utilizará un software de diseño (Solid Works) para llevar a cabo el dimensionado de esta. Seguidamente se explicará detalladamente el proceso de fabricación de algunos componentes de la pila de combustible, junto con los métodos y herramientas utilizadas para fabricar estos elementos.
3. A continuación, el objetivo será explicar el proceso de ensamblado de la pila de combustible además del proceso de activación requerido para poder analizarla.
4. Seguidamente tras haber ensamblado la pila de combustible se procederá con el último objetivo, y el más importante. Se busca realizar un ensayo experimental bajo diferentes condiciones de operación; y el objetivo es analizar el comportamiento de la pila y realizar un estudio de las pérdidas y ganancias producidas en cada condición de temperatura. En otras palabras, este objetivo proviene de poner los anteriores en común, y con lo aprendido realizar un análisis de la pila DMFC.

El ámbito experimental de este trabajo tiene como fin aportar algo de luz sobre la que será una de las fuentes de energía en un futuro próximo, analizando las ventajas e inconvenientes y explicando las aplicaciones de las pilas de combustible.

Puesto que el desarrollo y uso de las pilas de combustible está aumentando rápidamente, se buscará analizar las infraestructuras necesarias para esta tecnología y el impacto que las pilas pueden tener en el medio ambiente, todo ello en el marco automovilístico.

## 6. Hipótesis

Las hipótesis que se plantean para llevar a cabo este proyecto son las siguientes:

- En primer lugar, y en línea con la línea de investigación que sigue este trabajo se plantea si: “las pilas de combustible pueden llegar a sustituir a los actuales motores de combustión”
- En segundo lugar: “se busca analizar las infraestructuras actuales y plantear como se deben incrementar estas para favorecer el uso y desarrollo de las pilas de combustible”
- Todo ello bajo la hipótesis principal: “Es de verdad la pila de combustible una tecnología con futuro, o puede caer en saco vacío, como otras energías renovables previas. Puede el hombre superar todos los obstáculos que hoy en día plantean las pilas, para convertirlas en tecnología del día a día”



## 7. Especificaciones Básicas

Este apartado está destinado a explicar de manera detallada, tanto los principios que guían el funcionamiento de las pilas de combustible, así como los elementos que componen una pila y los distintos tipos.

Puesto que este proyecto se basa en el estudio experimental de una pila de combustible, se introducirán las operaciones y reacciones que ocurren en una pila de combustible, los principios termodinámicos, la cinética de la reacción y el transporte de carga y masa. Que serán las herramientas teóricas que pondremos en común para modelizar y analizar las pilas.

En primer lugar, describiremos el funcionamiento básico de las celdas de combustible:

### 7.1. Funcionamiento Básico de una pila de combustible

Las pilas de combustible, también conocidas como pilas de hidrógeno o celdas de combustible (del inglés “fuel cells”) son sistemas electroquímicos, en los que la energía de la reacción química se convierte en electricidad, su funcionamiento es similar al de una batería, con una importante diferencia, éstas no necesitan ser recargadas.

Los conceptos básicos que debemos conocer antes de seguir adelante son los siguientes:

- Oxidación: proceso por el cual un átomo o ion pierde electrones. Los electrones son liberados por la reacción.
- Reducción: proceso por el cual un átomo o ion gana electrones. Los electrones son consumidos por la reacción.

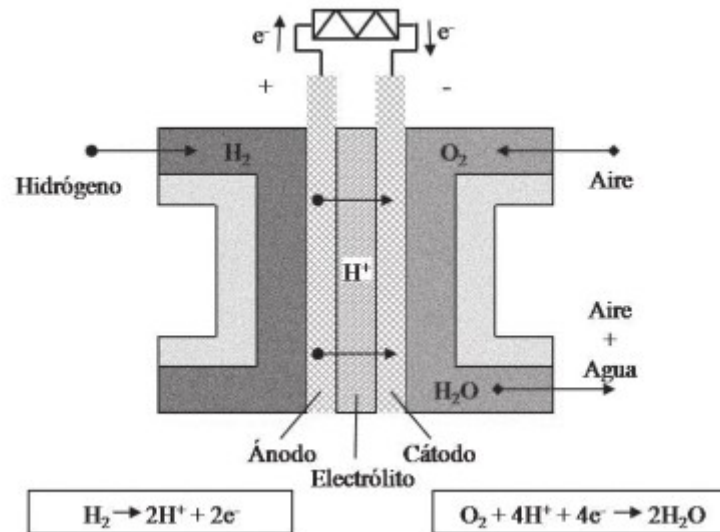
Véase el siguiente caso, considerando las siguientes semi-reacciones que ocurren en una pila de combustible H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>:



La semi-reacción de Hidrógeno es una reacción de oxidación por que los electrones son liberados (esta reacción se denomina HOR), mientras que la semi-reacción de Oxígeno es de reducción puesto que los electrones son consumidos (OOR).

- Ánodo: electrodo donde ocurre la oxidación. Es el electrodo de donde salen los electrones.
- Cátodo: electrodo donde ocurre la reducción. Es el electrodo donde entran los electrones.

Una vez introducidos estos conceptos, se pueden definir los pasos que se llevan a cabo en el funcionamiento de una celda de combustible. La siguiente figura (4) muestra una vista transversal de una pila de combustible plana. Utilizando esta figura como guía se explicaran los pasos involucrados en la producción de electricidad en esta “fuel cell” [57].



**Figura 4:** Esquema de funcionamiento básico de una pila de combustible de hidrógeno [57].

1. **Transporte de reactivos:** para que una pila de hidrógeno produzca electricidad, debe tener un suministro constante de combustible y oxidante. Para un correcto suministro de estos, se utilizan placas con surcos y electrodos porosos, para mejorar la eficiencia en el transporte de los reactivos y dispersarlos a lo largo de la superficie.
2. **Reacción electroquímica:** una vez que los reactivos llegan a los electrodos. Rápidas reacciones resultan en una alta intensidad, por eso se utilizan catalizadores para acelerar la reacción, muchas veces la Cinética de la reacción representa la mayor limitación para una alta eficiencia de la pila.
3. **Conducción de iones y electrones:** para mantener el balance de cargas, los iones y electrones producidos en un electrodo, deben ser consumidos en el otro. Para ello se necesita transportarlos, con los electrones es sencillo puesto que vale con un elemento conductor como un cable; pero para los iones (que son más grandes y tienen más masa que los electrones) el proceso es menos eficiente. Es por ello, que el transporte de iones representa una pérdida significativa de resistencia, reduciendo el rendimiento de la pila. Para combatir esto, los electrolitos se hacen lo más finos posibles, minimizando la distancia.
4. **Eliminación del producto:** las reacciones generan al menos un producto. La  $\text{H}_2\text{-O}_2$  genera agua, mientras que una tipo hidrocarbónico, generará agua y dióxido de carbono. Los métodos de difusión y transporte del paso uno, pueden ser utilizados también en éste.

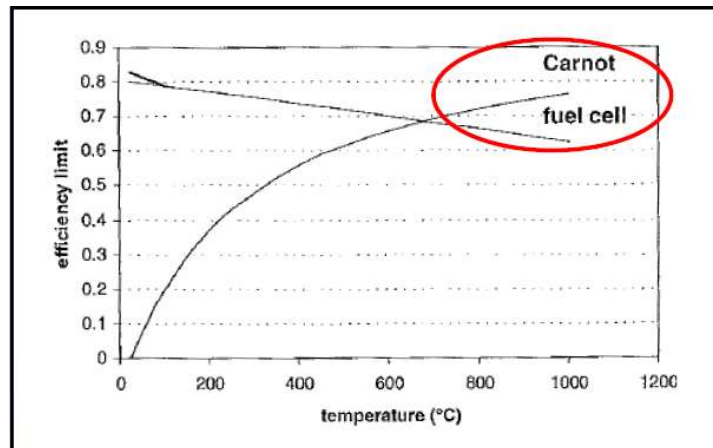
## 7.2. Comportamiento de una pila de combustible

En una pila de combustible se produce una reacción electroquímica a presión y temperatura constantes, por tanto, para poder calcular el rendimiento de una pila de combustible se deben tener en cuenta el potencial eléctrico y la energía química. Para esta última (más difícil de calcular) debemos recurrir a la entalpía y a la función de Helmholtz y Gibbs. Mismamente, para el cálculo de la potencia eléctrica se deberá tener en cuenta el potencial de Nernst o potencial de celda (diferencia de potencial ideal), ya que a medida que el voltaje disminuye, la potencia eléctrica producida también disminuye. Estos elementos serán explicados con detalle posteriormente en los principios que gobiernan a las pilas de combustible.

Por definición, el rendimiento es el cociente entre la energía obtenida y la energía consumida:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta W_{eléctrico,ideal}}{\Delta H_{reacción}} = \frac{\Delta G_{reacción}}{\Delta H_{reacción}} \quad (7.3)$$

Como se mencionó anteriormente, el rendimiento de una pila de combustible, a diferencia de los motores o máquinas térmicas, no está limitado por el ciclo de Carnot, debido a que no siguen ningún tipo de ciclo termodinámico.

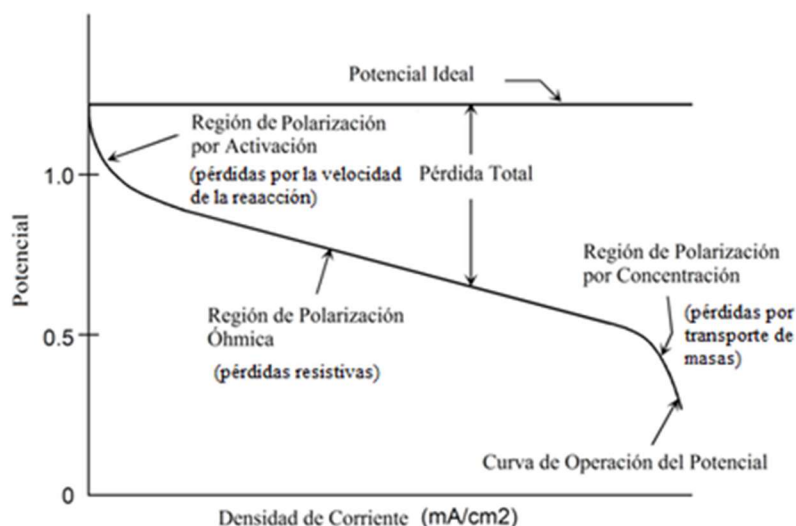


**Figura 5:** Comparación del rendimiento ideal de Carnot con el rendimiento de una pila de combustible [50].

Aunque el rendimiento ideal de una pila de combustible sea muy elevado, es muy difícil mantener un alto voltaje bajo una misma carga. Ya que una vez se cierra el circuito, el potencial de Nernst o potencial ideal se ve reducido por pérdidas de conducción de carga en el electrolito y debido a fenómenos de polarización [35]. Por tanto el voltaje de salida real, es inferior al ideal debido a pérdidas irreversibles como:

1. Pérdidas por activación: debidas a la lentitud de la reacción electroquímica en los electrodos.
2. Pérdidas Óhmicas: se deben a la resistencia al flujo de iones en el electrolito y a la resistencia al flujo de electrones que viajan a través del electrodo. A diferencia de las demás, las pérdidas resistivas son lineales y se pueden definir con la ley de ohm.
3. Pérdidas por concentración: debidas al transporte de masa en el electrodo.

A continuación una comparación entre el voltaje ideal predicho termodinámicamente, y el voltaje real debido a pérdidas inevitables:



**Figura 6:** Gráfica *j-V* general para una pila de combustible, teniendo en cuenta las distintas pérdidas [35].

Por tanto, el rendimiento real quedaría de la siguiente forma:

$$\eta_{real} = \frac{V_{real}}{V_{ideal}} \eta_{ideal} \quad (7.4)$$

$$V_{real} = E_{thermo} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (7.5)$$

Más adelante, cuando se lleve a cabo el estudio experimental de la pila de combustible las formas de reducir las diferentes pérdidas serán explicadas en profundidad, para obtener el máximo rendimiento posible.

### 7.3. Tipos de pilas de combustible

Hay cinco tipos principales de pilas de combustible, las podemos diferenciar según el electrolito que utilizan.

Aunque las cinco están basadas en los mismos principios electroquímicos, operan a diferentes regímenes de temperatura, están compuestas por distintos materiales y normalmente difieren en su tolerancia al combustible y su rendimiento.

La siguiente tabla muestra estos cinco tipos:

	PEMFC (DMFC)	PAFC	AFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Polímero sólido	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (líquido)	KOH (líquido)	Carbonatos fundidos	Sólido Cerámico
Portador de carga (Ión móvil)	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Temperatura de operación (°C)	80-95	180-205	105-205	650	800-1000
Potencia (kW)	0.1-100	>10 MW	10-100	>10 MW	>100kW
Rendimiento eléctrico (%)	40-60 (pila)	55 (pila)	60-70 (pila)	50-60 (pila)	60-65 (pila)
Catalizador	Platino	Platino	Platino	Níquel	Perovskitas (cerámico)

Componentes de la celda	Base de Carbón	de Base de Carbón	de Base de Carbón	Inoxidable	Base Cerámica
Combustible	H <sub>2</sub> , (metanol)	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO

**Tabla 2:** Características principales de los tipos principales de pilas de combustible. Las pilas DMFC y PEMFC están formadas por los mismos componentes, se diferencian con el combustible que utilizan.

Cabe destacar, que aunque las pilas PEMFC y DMFC utilizan distintos combustibles, están elaboradas con los mismos componentes y materiales. Por lo tanto, resultará interesante comparar sus rendimientos y gráficas de funcionamiento.

Donde:

- PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel cell
- DMFC: Direct Methanol Fuel Cell
- PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell
- AFC: Alkaline Fuel Cell
- MCFC: Molten carbonate Fuel Cell
- SOFC: Solid Oxide Fuel Cell

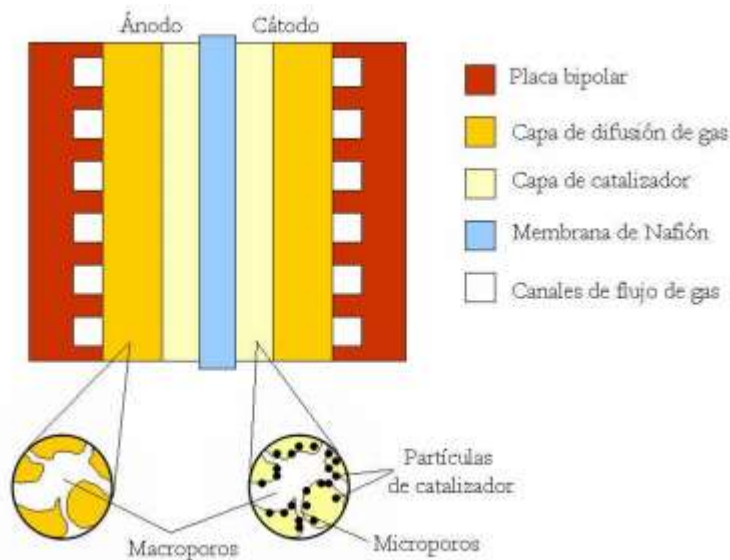
Este trabajo se centra en la modelización y experimentación de una DMFC, por tanto, a continuación se explicaran estas en detalle.

#### **7.4. Componentes de una Pila de combustible de metanol directo**

Las pilas de combustible tipo DMFC, se denominan así porque utilizan como combustible metanol que se suministra a través de una bomba de manera directa.

Estas pilas de combustible utilizan el mismo electrolito que las pilas PEMFC, el cual está formado por una membrana polimérica de ácido sulfónico fluorado (conocido comúnmente como nafion) que separa físicamente el ánodo y cátodo. Se trata así de un conductor de protones, que permite el paso de los iones e impide el paso de los e<sup>-</sup> (electrones), que se ven obligados a circular por un circuito exterior produciendo una corriente eléctrica. La peculiaridad de esta membrana es que es impermeable al resto de sustancias.

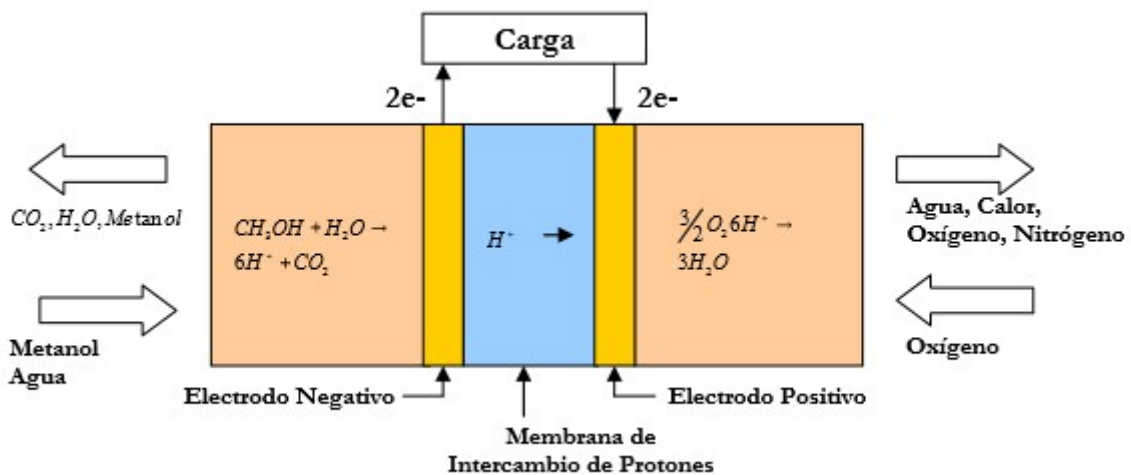
En la siguiente figura (7) se pueden apreciar las diferentes partes que componen una pila DMFC, estos son básicamente una unidad básica (celda), formada por una lámina de electrolito, dos electrodos (ánodo y cátodo), catalizador, placas bipolares y capas de difusión de gases. El funcionamiento y objetivo de estos elementos se explicará posteriormente a lo largo de este capítulo.



**Figura 7:** Esquema Básico de una Pila de Combustible [56].

En la imagen (7) también se puede observar la porosidad de la capa del catalizador y como las partículas se distribuyen en el electrodo. Esto consigue aumentar la superficie de contacto entre gases que reaccionan y el catalizador, aumentando así la potencia y reduciendo la cantidad de platino que utilizamos en el catalizador (disminuyendo costes).

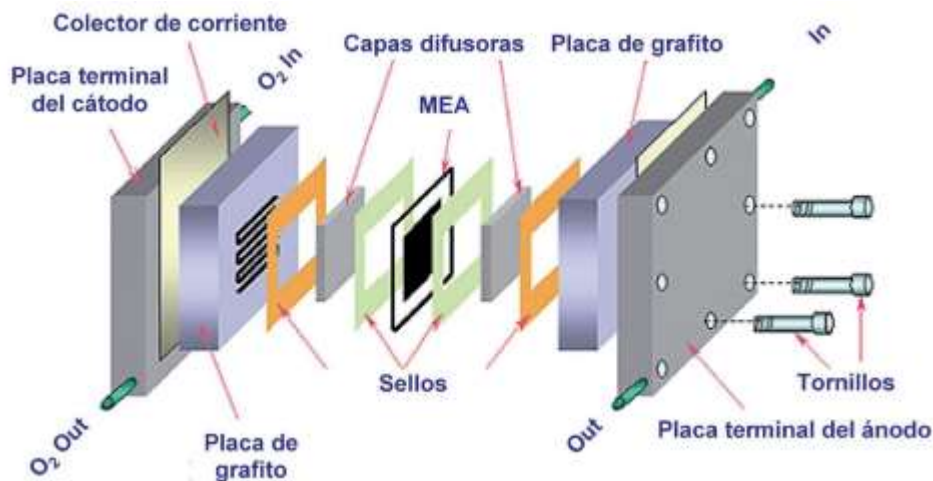
El proceso comienza cuando el metanol y oxígeno son introducidos y reaccionan en el ánodo y cátodo, respectivamente. Ambos gases penetran por los canales bipolares, distribuyéndose a lo largo de toda la superficie utilizando las capas de difusión del gas. A continuación, en la Figura (8) podemos ver el proceso completo.



**Figura 8:** Esquema de funcionamiento de una pila DMFC [46].

El funcionamiento descrito aquí está muy simplificado y, como es de esperar, en la práctica presenta muchas dificultades técnicas. La gestión del agua y el calor son actualmente los principales problemas que presentan estos dispositivos. Trataremos estos temas en la modelización de la pila de combustible.

A continuación se muestra una imagen (9) con los distintos componentes de una pila tipo DMFC como la que será analizada experimentalmente. Es de vital importancia que el diseño de los elementos, favorezca el desarrollo de los fenómenos físicos y químicos. Por ejemplo, las bajas temperaturas de operación de este tipo de pila, exigen que el contenido de platino sea muy elevado, aumentando significativamente el coste de esta pila. Si se quisiera reducir la cantidad de platino para reducir el coste, la principal consecuencia sería una reducción drástica en las densidades de corriente; reduciendo significativamente la eficiencia de la pila. Por tanto, es imperativo conocer el correcto funcionamiento de los siguientes componentes.



**Figura 9:** Componentes de una pila de combustible DMFC dispuestos de forma transversal para su ensamblaje [46].

#### 7.4.1 Membrana de intercambio protónico. Electrolito:

Como se ha discutido previamente, la función de la membrana es hacer de barrera para los gases reactantes y a su vez proporcionar una buena conductividad iónica. En especial, estas membranas se caracterizan por tener un alto grado de conducción protónica, además de ser unos buenos aislantes eléctricos e impermeables a los gases. Aunque todas estas características, solo se cumplen bajo condiciones de trabajo específicas, son por eso las principales causas de pérdidas de voltaje [10].

Las pilas DMFC, al igual que las pilas PEM, se caracterizan por la naturaleza polimérica de su electrolito, en las de baja temperatura, el electrolito comercial más común es el Nafion desarrollado por Dupont, que es un derivado del Teflón.

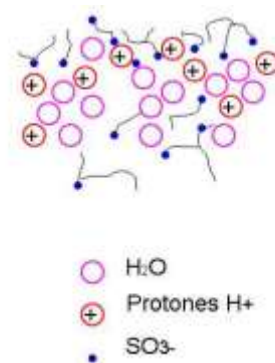
Inicialmente se utilizaban ácidos fuertes entre la membrana y las superficies catódicas para mejorar el contacto, pero más adelante se demostró que las celdas funcionaban mejor sin la presencia de ácidos, ya que favorecían la corrosión. Se optó entonces por utilizar solo la propia membrana hidratada, y es por eso que la gestión del agua es una de las principales claves en la posterior modelización de la pila. Ya que una correcta hidratación fomenta la circulación protónica al formarse mayor número de dipolos reorientados y, por tanto, se reducen las resistencias iónicas existentes [11].

Para el correcto funcionamiento del electrolito de las pilas, se ha visto que la membrana tiene que estar adecuadamente humedecida, de manera que el agua es absorbida para que los iones negativos queden retenidos dentro del Nafion, gracias a la estructura química de este, mientras que los positivos (iones de hidrógeno) contenidos en la membrana son capaces



de moverse libremente para llevar la carga positiva desde el ánodo hasta el cátodo. De ahí que a esta membrana se le denomine: “Membrana de Intercambio de Protones”.

El movimiento de los protones en dirección hacia el cátodo, es esencial para el correcto funcionamiento de la celda, ya que sino el circuito permanecería abierto y no circularía corriente alguna. Aunque por requerimientos de diseño, las membranas de Nafion son muy delgadas, constituyen un medio muy efectivo de separación entre el combustible (hidrógeno) y el oxidante (oxígeno). Como bien fue mencionado al comenzar este apartado, la membrana polimérica es un excelente conductor iónico, pero no así de electrones (su naturaleza orgánica les convierte en buenos aislantes eléctricos). Debido a esto, los electrones se ven obligados a circular por un circuito externo [12].



**Figura 10:** Circulación de los protones a través de la membrana de Nafion.

#### 7.4.1.1 Capa Catalítica:

También denominada capa activa o de catalizador, es una delgada capa localizada entre la membrana y capas difusoras, que actúa como soporte físico de las partículas de platino (catalizador).

Debido a que la catálisis tiene lugar en la superficie de estas partículas, se requiere de la mayor superficie específica posible, es por eso que las capas activas están constituidas por un material carbonoso altamente poroso, en la cual, se soportan las moléculas del catalizador (platino) homogéneamente distribuidas, ya que cuanto mayor sea el número de puntos de contacto, mayor número de reacciones podrán producirse simultáneamente, obteniendo un voltaje efectivo más alto [18].

Por tanto, se requiere dispersar las partículas de platino, y para ello utilizamos varios métodos, como la deposición del platino en finas partículas o ‘powder deposition’, el ‘brushing’ figura (11) o cepillado del carbono con una solución acuosa que contiene las partículas de platino, o aplicando la solución en forma de “spray” figura (12).





**Figuras 11 y 12: Métodos para aplicar la capa catalítica en la membrana. En forma de spray o mediante “brushing”, respectivamente.**

Las capas suelen estar compuestas por una capa de catalizador, y su soporte físico, que suele ser carbón, como se ha explicado anteriormente.

Además, se emplea un pequeño porcentaje de rutenio junto con la capa catalítica de platino, ya que este inhibe el efecto de envenenamiento por CO (monóxido de carbono). Este soporte carbonoso debe poseer una alta porosidad y alta estabilidad mecánica y química, así como una excelente conductividad eléctrica.

También es imprescindible que el platino o catalizador, contenga un elevado número de centros activos o puntos de contacto, para así poder superar los sobre potenciales que aparecen en las reacciones catódicas y anódicas, las resistencias óhmicas y de transporte de masa, que sino reducirían drásticamente nuestro potencial real final.

#### **7.4.1.2 Catalizador**

Como se ha explicado anteriormente en “Funcionamiento básico de una pila de combustible”, una reacción electroquímica consta de dos semirreacciones, la oxidación del hidrógeno (HOR) y la reducción del oxígeno (ORR). Esta última no se caracteriza por su gran celeridad (la reacción del oxígeno es unas 100 veces más lenta que la del hidrógeno), es por eso que es necesario acelerar la reacción. De hecho, para que una molécula de hidrógeno llegue hasta el ánodo y se disocie, no es ni inmediato, ni trivial; debe superar una cierta energía de activación, que debe ser muy inferior a la energía disipada en la reacción, para que el proceso sea lo más rápido posible.

Las dos posibilidades son, o bien el uso de catalizadores o aumentar la temperatura. Esta última como se estudiará más adelante, es inviable, puesto que debido al tratamiento del agua y a que las DMFC operan a una temperatura de 80°C aproximadamente.

Por tanto, queda la opción de utilizar un catalizador para acelerar las reacciones de oxidación y reducción. Este será un factor muy importante al tratar con el diseño de la pila de combustible, puesto que al tratarse de platino, el coste del material es muy elevado, y habrá que optimizar al máximo posible el uso de este.

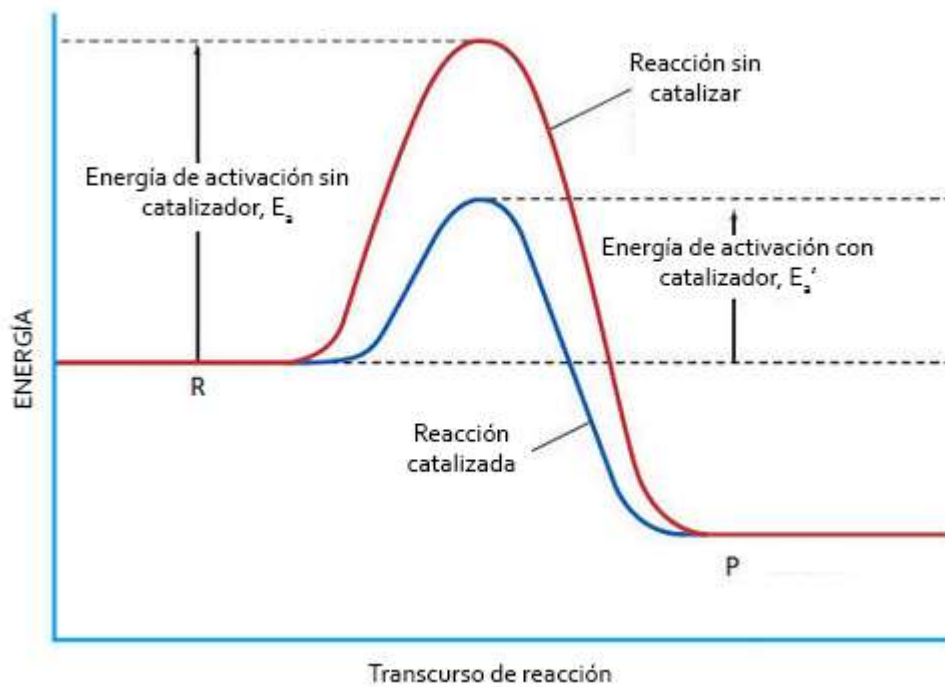
- Funcionamiento de un catalizador:

Se puede observar que en numerosas reacciones químicas, aunque se mantengan constantes las concentraciones, presión y temperatura, la velocidad de reacción se ve afectada por otros factores (superficie de contacto entre reactivos, estado de las mismas, etc.).

En el caso de las pilas DMFC, muchas de las reacciones ocurren muy lentamente cuando solo se mezclan los reactivos, y que aumentan considerablemente su velocidad cuando introducimos otras sustancias. Todos estos elementos que varían la velocidad de una reacción se denominan procesos catalíticos, y los elementos o sustancias responsables de estos procesos, se conocen como catalizadores.

De modo que, un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de la reacción reduciendo la energía de activación, pero que no es consumida en la misma ni sufre una transformación química permanente.

La imagen (13) muestra cómo actúa un catalizador, reduciendo la barrera de activación, y por tanto, acelerando la reacción.

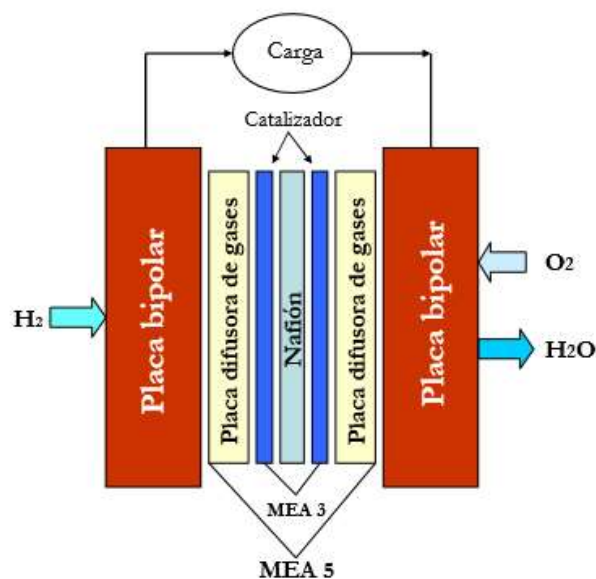


**Figura 13:** Gráfica que muestra la reducción en la energía de activación debido a la presencia de un catalizador [6].

Los catalizadores forman parte activa en la reacción, formando compuestos intermedios que se descomponen enseguida regenerando el catalizador, por lo que éste nunca se consume.

#### 7.4.2 Placas difusoras

Es muy común denominar Membrane Electrode Assembly al conjunto formado por el electrólito, ánodo y el cátodo. Hoy en día, según utilicen o no placas difusoras, se conocen a estos conjuntos como MEA3 (ánodo-electrolito-cátodo) o MEA5, que además incluye dos placas difusoras de gases como se muestra en la siguiente figura (14):



**Figura 14:** Esquema de los elementos que componen la MEA [45].

EL ensamblaje MEA puede considerarse el corazón de una DMFC, los componentes de esta se fabrican típicamente por separado, y posteriormente son compactados en una sola unidad a unas altas presiones y temperaturas. El resultado final tendrá un espesor de menos de un milímetro, como se mostrará en la parte experimental.

A las capas difusoras, también conocidas como capa de difusión de gases o GDL (Gas Diffusion Layer), es una capa porosa, construida típicamente en papel de carbón, que cumple con varias funciones. Por una parte, como su propio nombre indica, asegura que los gases reactantes se difundan homogéneamente a la capa del catalizador, es decir, se extiendan a lo largo de la superficie completa y, de este modo, maximizan el aprovechamiento de las partículas de catalización (platino, que tiene un coste muy elevado). Por tanto, la intercara de reactantes y electrodos debe maximizarse. En segundo lugar, el material debe ser buen conductor para así poder transportar los electrones desde y hacia la capa del catalizador, para poder reducir las pérdidas óhmicas o resistivas.

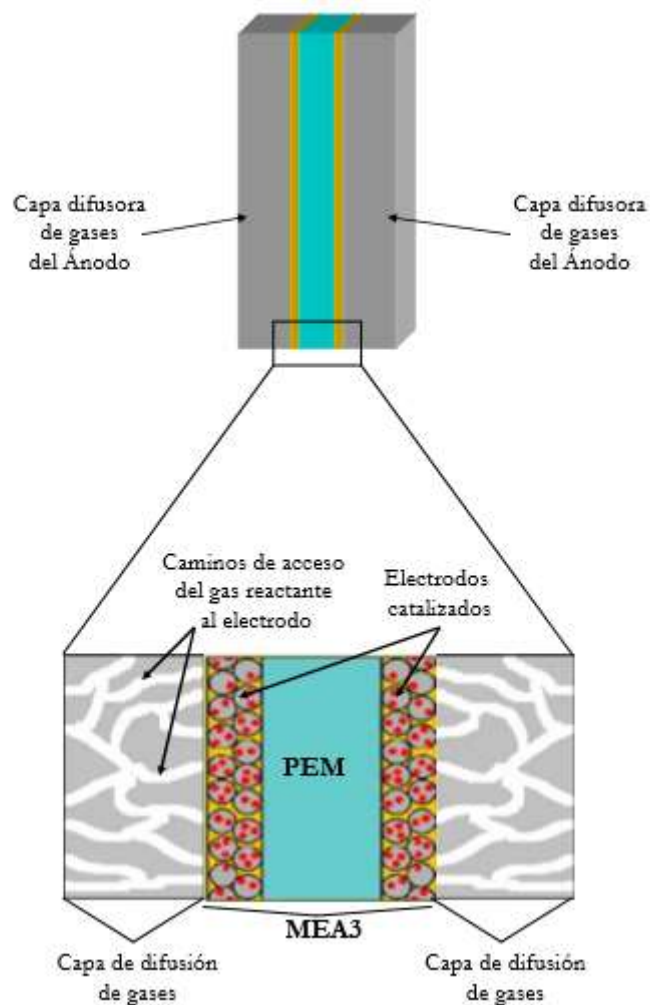
La difusión se refiere al flujo de moléculas que ocurre desde la zona de mayor concentración hasta la zona de menor concentración, que corresponde al lado interior de la capa difusora pegada a la capa del catalizador, donde el gas difundido se consumirá en la reacción.

Otra de las funciones más importantes de estas capas es extraer el agua, producto de la reacción en el cátodo. Para ello se prestará especial atención a la porosidad y los rangos de espesor de las capas, normalmente entre 100 y 300  $\mu\text{m}$ , es habitual recubrir esta capa con Teflón (PTFE) para asegurar que los poros no se congestionen y extraer el agua, evitando el efecto flooding.

Por tanto, la utilización de un tamaño de poro medio es fundamental, poros superiores a 60  $\mu\text{m}$  permiten la acumulación de gotas de agua que dificultan el transporte de masa, y generan pérdidas en el rendimiento de la pila. Como se ha indicado en el párrafo anterior, el tratamiento hidrofóbico con Teflón, para impermeabilizar la capa de difusión, es necesario si queremos mejorar la evacuación de agua. Sin embargo, el PTFE aumenta la resistencia óhmica, por lo que su empleo no puede ser excesivo (valores entorno al 20% del volumen son los más habituales) [22].



**Figura 15:** Imagen de las capas de difusoras de gases utilizadas en la fabricación de la MEA, cátodo (izqda.) y ánodo (dcha.).



**Figura 16:** Esquema de las Capas de Difusión de Gases. Los gases reactantes penetran en el apilamiento, distribuyéndose uniformemente por toda la superficie.

En resumidas cuentas, las capas de difusión de gases cumplen cuatro funciones [22]:

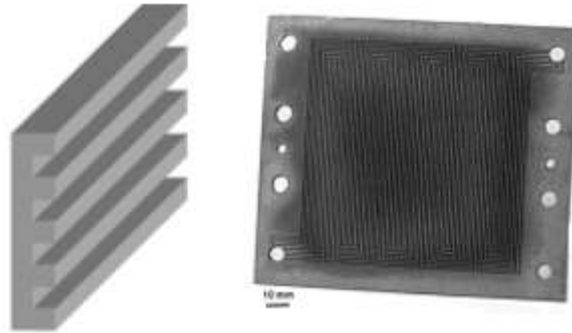
- Facilitar la difusión del gas hasta los electrodos.
- Soportar mecánicamente el conjunto MEA3.
- Ofrecer un camino de salida del ánodo y entrada al cátodo a los electrones.
- Extraer el agua producto de la reducción en el cátodo

### 7.4.3 Placas bipolares

Otro componente de la celda elemental de una pila de combustible DMFC, también conocidas como capas de apoyo o soporte, estas placas están en contacto con la parte externa del ánodo y del cátodo, por medio de las GDL. Actúan como separadores entre celdas, cuando se agrupan multitud de ellas para conseguir altos voltajes.

Están fabricadas de un material que ha de ser ligero, fuerte, conductor de electrones e impermeable al gas. Debido a que desempeñan principalmente dos funciones, proporcionar un canal de flujo para el gas reactante y servir como colectores de corriente. Por ejemplo, en algunos tipos de pilas como las tipo PEM, debe prevenir las fugas de hidrógeno, ya que es un gas extremadamente volátil.

La siguiente imagen (17) muestra una placa bipolar, la cara que está situada junto a la GDL presenta unos canales en su superficie, estos pueden tener geometrías variadas que más adelante se explicaran. Estos canales tienen como función transportar el gas reactante a lo largo y ancho de la capa difusora, por ello tanto su anchura como su profundidad tienen un efecto muy importante en la distribución del gas homogéneamente sobre la superficie.



**Figura 17:** Estructura básica de una placa bipolar (izquierda), y ejemplo real de una placa de carbono (derecha), fabricada por el Oak Ridge Nacional Laboratory (U.S. Department of Energy) [21].

Su segunda función es recoger los electrones producidos en la oxidación del metanol que son conducidos a través del ánodo, la GDL y la placa bipolar, donde serán redirigidos al circuito externo y entraran de nuevo en la célula a través de la placa bipolar situada en el exterior del cátodo.

Construidas normalmente de grafito, las placas son habitualmente simétricas para facilitar un volumen compacto en la pila, ya que un solo apilamiento puede consistir en decenas de celdas.

En resumen, el material que se utilice en un futuro para la fabricación de placas bipolares deber reunir especificaciones variadas e importantes, deben ser buenas conductoras eléctricas, también estables tanto mecánicamente como químicamente, permeables para que la distribución de los gases sea lo más uniforme posible. Deben poder evacuar los productos y ser resistentes a la corrosión para aumentar la vida útil.

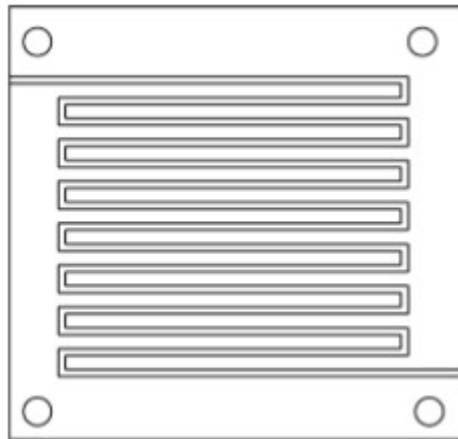
Añadir que será de vital importancia producirlas a un coste razonable, y que para el sector automovilístico deberían además ser ligeras y de bajo volumen, para conseguir un apilamiento menos pesado.

Como se ha introducido previamente, las características principales de las placas bipolares son las siguientes:

- Elevada conductividad eléctrica, para contrarrestar el sobrepotencial óhmico de la pila. Es por eso que se utilizan materiales metálicos (que han recibido tratamientos superficiales para evitar la corrosión), grafitos de alta densidad o conductive composites.
- Alta conductividad térmica, debido a que el calor que se produce en la celda por las altas densidades de corriente se evacuará a través de las placas bipolares.
- Impermeabilidad a los gases, -Tarea complicada cuando se utiliza  $H_2$ , por su pequeño tamaño molecular- es por eso que se necesitan realizar baños químicos o tratamientos de electrodeposición en materiales porosos como el grafito.
- Deben permitir una adecuada distribución de los gases. Se han diseñado numerosas topologías para ello, se describen a continuación:

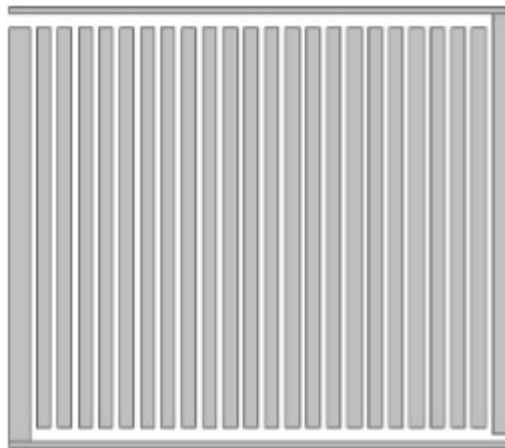
Topologías de canales [36]:

- **Canales en serpentin:** El canal o canales recorren de un extremo a otro de la celda formando un serpentin. De esta manera, se busca maximizar la longitud de los serpentines obteniendo un flujo elevado de gas en toda la placa de difusión, como consecuencia se facilita la extracción del agua. Es fácil de fabricar y muy fiable, aunque una pequeña obstrucción bloquearía el paso de los gases. Además, los sistemas de serpentin simple, con un solo canal, presentan caídas de presión a lo largo de este, es por eso que se utilizan canales paralelos como diseño alternativo. Aunque estas caídas de presión suponen una ventaja en las Pilas de Metanol Directo, ya que favorecen la extracción de agua [14].



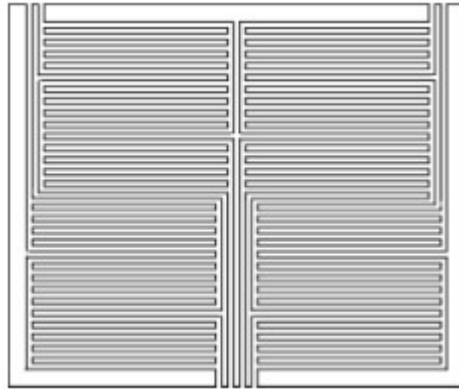
*Figura 18: Diseño de una placa Bipolar con canales en serpentin [14].*

- **Diseño en paralelo:** distribuyen los gases de un extremo a otro de la celda paralelamente, es decir, el gas fluye en la misma dirección y sentido. La principal característica de esta disposición es que mantiene constante la presión en la celda. Sin embargo, tienen problemas en mantener constante el flujo (aunque se requiera menos cantidad de gas que en uno tipo serpentin), lo cual es un inconveniente para la extracción de agua [14]. El principal problema de esta topología es que cualquier obstrucción provocaría la redistribución del gas a través de los otros canales, dejando sin utilizar una parte del catalizador del electrodo correspondiente.



*Figura 19: Diseño de una placa Bipolar con canales paralelos [14].*

- **Diseño Interdigital:** Esta topología consiste en un sistema de canales no continuos, es decir, no conectados entre sí directamente, obligando al gas a fluir directamente sobre la superficie de las placas de difusión de gases. Esto resulta beneficioso, ya que es muy efectivo para extraer el agua sobrante del interior del apilamiento. Su ventaja fundamental es la reducción en la limitación de corriente en la capa catalítica. Y, su mayor inconveniente es que presenta un gran gradiente de presión por la fuerte resistencia a la difusión que encuentran el gas y el agua. Es por eso que se emplea normalmente en los ánodos y no en los cátodos.



*Figura 20: Diseño de una placa Bipolar con canales interdigitados [14].*

Con todo lo analizado hasta ahora de las pilas de combustible, queda claro que el principal factor que limita a las pilas es la demanda de potencia, es decir, conseguir que la pila mantenga un suministro constante de potencia constituye un reto para los fabricantes.

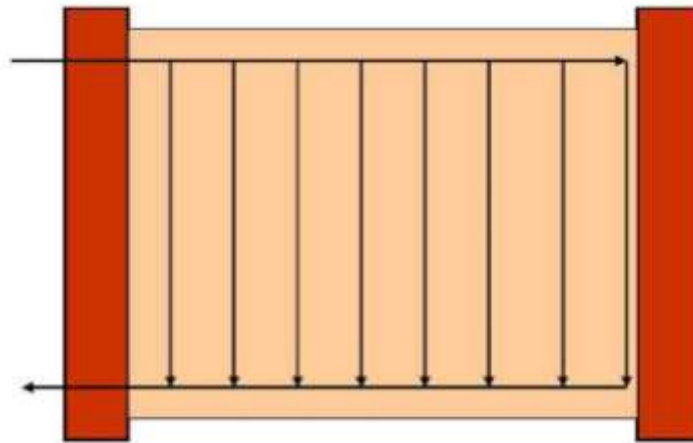
El funcionamiento de la pila depende en gran medida del flujo de los gases reactantes que intervienen en las reacciones electroquímicas, es por eso que la misma cantidad de reactantes debe ser suministrada a cada celda de un apilamiento, una distribución irregular provocaría un comportamiento desigual de cada celda y, por tanto, también del apilamiento. La uniformidad en la distribución de estos gases, se consigue alimentando cada célula en paralelo, para así suministrar un mismo flujo a todas; para ello se utilizan colectores múltiples o bien externos o internos.

Los colectores externos se caracterizan por su simplicidad y tamaño, esto tiene como ventaja que las caídas de presión en el gas sean mínimas y que la distribución de estos sea más uniforme. Como inconveniente principal, hay algunas configuraciones de flujo que no son compatibles con estos colectores puesto que provocarían variaciones significativas de temperatura a lo largo de todo el apilamiento. Además, los colectores externos requieren de juntas selladoras que eviten posibles fugas de gases al exterior [25].

Diferentes estudios indican que los colectores internos de distribución, resultan mucho más ventajosos para las pilas PEMFC, ya que además de proporcionar un caudal más que aceptable de reactantes, no presentan problemas de sellado. También destacan por una gran flexibilidad a la hora de diseñar la dirección de flujo de los canales. Sin embargo, a pesar de su flexibilidad, el diseño de las placas bipolares se vuelve muy complejo, incrementando los costes de producción.

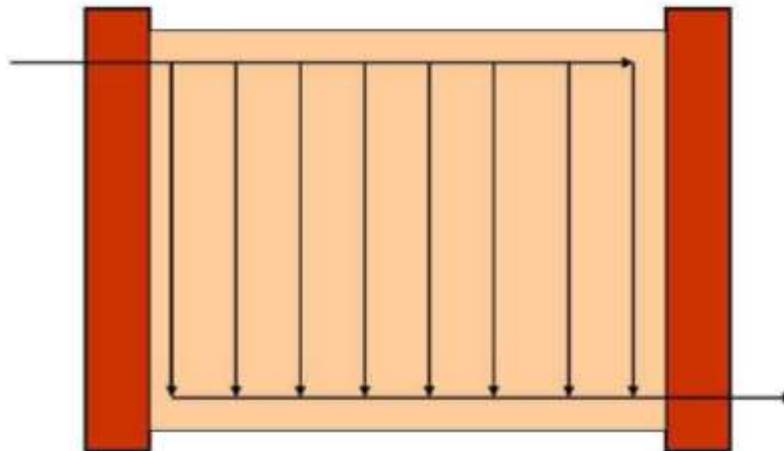
Básicamente, existen dos configuraciones para distribuir los gases reactantes a cada celda de un apilamiento [25][32]:

- Forma en “U” o también conocida como “De flujo Inverso”, cómo su propio nombre indica, los fluidos circulan en sentido inverso, es decir, el entrante circula en sentido opuesto al gas saliente.



**Figura 21:** Configuración de Flujo Inverso [25].

- Forma en “Z” o también conocida como “De Flujo Paralelo”, ambos fluidos, tanto el saliente como el entrante, circulan en el mismo sentido.



**Figura 22:** Configuración de Flujo Paralelo [25].

Para ambos diseños, se deben tener en cuenta factores como el tamaño, profundidad y número de canales, así como la relación entre el área activa de los electrodos y el área del canal. El área de estos canales es importante puesto que determinan la velocidad con la que circulan los gases y el tipo de flujo que se formará, pudiendo ser laminar o turbulento.

En los canales es muy común observar pérdidas por transporte de masa debidas a las caídas de presión de los gases reactivos, estas pérdidas ocurren por el cambio de dirección brusco que ocurren en las “Tes” y en los “Codos”, aumentando en rozamiento.

Aunque estas pérdidas se consideran pérdidas menores, en el caso de las pilas de combustible no las podemos despreciar. Existen varios estudios que demuestran que la forma de distribuirse de los fluidos en los canales, depende de las pérdidas de presión. También



añadir que se deben determinar las pérdidas según cada tipo de geometría para un apilamiento.

Para los canales de flujo, como norma general se deben cumplir tres requisitos:

- Flujo entrante en un cruce igual al saliente
- La caída de presión en cada segmento del canal es función de la longitud y caudal que lo atraviesa.
- El sumatorio de las caídas de presión en un mismo bucle debe ser cero.

#### 7.4.4 Componentes auxiliares

Además de los componentes principales descritos anteriormente, las pilas de combustible requieren de componentes auxiliares necesarios para el correcto funcionamiento de esta. Estos componentes son los siguientes:

- **Sellos:** Como se mencionó en el apartado de compresores exteriores, los sellos se utilizan para mantener la estanqueidad de la celda. Se suelen colocar entre la membrana y la placa colectora, aunque esto depende del diseño de la celda y del stack. Se realizan habitualmente en materiales de silicona u otros polímeros elásticos con capacidad para soportar altas temperaturas.
- **Sistemas de refrigeración y control de temperatura:** Estos son los encargados de extraer y controlar el calor desprendido en las reacciones electroquímicas de las celdas en un stack o apilamiento. Este calor tiene como consecuencia directa un aumento de temperatura que puede llevar a la deshidratación de la membrana. Estos sistemas también se utilizan para aumentar la temperatura de la celda durante el arranque, aumentando su rendimiento. Normalmente cuando se realiza el diseño del apilamiento, introducen una celda de refrigeración por cada número de celdas como se verá más adelante. Dicho sistema o celda de refrigeración, está formado por un material conductor eléctrico con un sistema de canales, que permita el paso a los líquidos o gases encargados de captar el calor y sacarlo al exterior, este sistema tiene muchas similitudes con un intercambiador de calor.
- **Controlador de Tensión:** la tensión de un apilamiento depende directamente del número de celdas que lo componen, por tanto no podemos modificar este controlador en función de cada aplicación. Además, la salida de la corriente de la pila tiene una naturaleza continua, es por eso, que si empleamos dispositivos de corriente alterna necesitaremos un sistema de adaptación. Por último, la tensión de salida de un apilamiento viene determinada por el funcionamiento de este, como hemos visto anteriormente en el apartado de funcionamiento, la tensión real de salida será la ideal menos todas las pérdidas. Por eso, debemos controlar estas variaciones con rectificadores u otros dispositivos como baterías convencionales o superconductores (estos sistemas se emplean frecuentemente en automóviles con pilas de combustible tipo PEMFC).
- **Humectadores:** son dispositivos que permiten administrar de manera controlada la cantidad de agua en estado gaseoso necesaria para el funcionamiento de la pila. Ayudan al correcto funcionamiento cuando por ejemplo el agua producida en el cátodo tras la reacción no es suficiente para mantener hidratada la membrana.

Suelen ser utilizados en sistemas de laboratorio, pero no se incluyen en las pilas comerciales, ya que estas disponen de sistemas de autohumectación.

- **Compresores:** empleados cuando se alimenta el cátodo del apilamiento con aire, nos permiten ahorrar en volumen y peso, evitando tener que almacenar oxígeno y aumentando la autonomía del sistema, ya que se puede extraer el aire del ambiente. Los principales inconvenientes son: el alto peso del compresor que añadiríamos al stack, y la reducción del rendimiento debido a la disminución de la presión parcial del oxígeno en el aire.

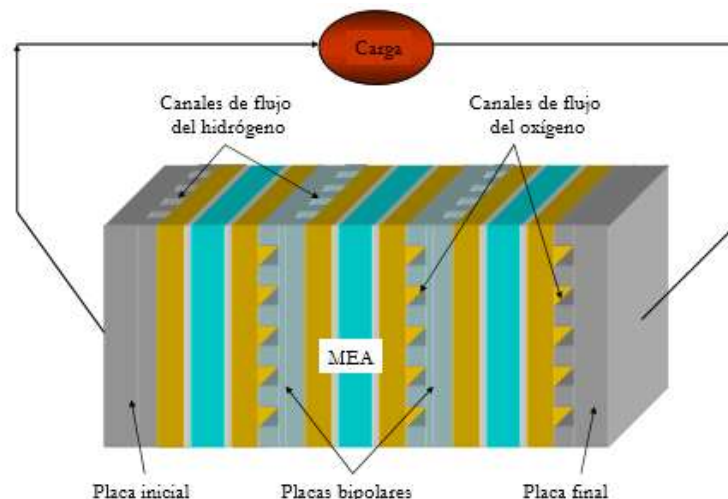
#### 7.4.5 Concepto de apilamiento en celdas elementales.

Como se ha ido viendo durante este proyecto, las celdas elementales funcionan por debajo del 100% de eficiencia, es más, su rendimiento ronda el 60% para las pilas tipo PEM y un 40-50% para las pilas tipo DMFC.

Es bastante sencillo calcular la tensión termodinámica ideal de una celda elemental, que es aproximadamente 1.2 V. Sabiendo su rendimiento real, es sencillo calcular la tensión real, que es aproximadamente unos 0.7V. La inmensa mayoría de las aplicaciones de las pilas de combustible, requieren una tensión de salida mucho mayor a esta. Es por eso, que se conectan celdas en serie y entre sí, para aumentar la tensión de salida, a esta disposición se la conoce como apilamiento o stack; esto es lo que finalmente se conoce como pila de combustible.

En un apilamiento, las celdas elementales se unen entre sí a través de las placas bipolares, para evitar un aumento de peso y de precio, ya que, se utiliza una sola placa con doble canalización a ambos lados de las superficies activas, como se muestra en la figura (23). Cabe recordar que estos elementos están fabricados con materiales impermeables al gas, ya que sino los gases reactantes podrían mezclarse y reaccionar antes de tiempo, por lo que los electrones obtenidos de la reacción no podrían ser aprovechados.

Las placas bipolares representan por tanto una parte fundamental de los apilamientos, es por ello, que sus métodos de fabricación son relativamente desconocidos, ya que en la mayoría de los casos suelen ser patentes protegidas. Aunque, es lógico deducir que estos métodos son altamente costosos, debido a que las placas bipolares tienen un alto componente artesanal. Sin embargo, si se conocen métodos de fabricación con un coste inferior y altamente automatizados [64].



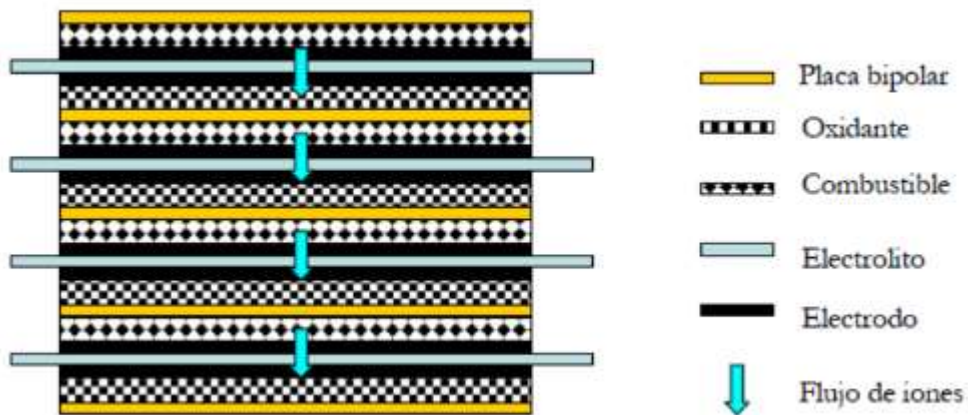
**Figura 23:** Esquema de un empaquetamiento de tres celdas unitarias [64].

### 7.4.5.1 Diseño del apilamiento

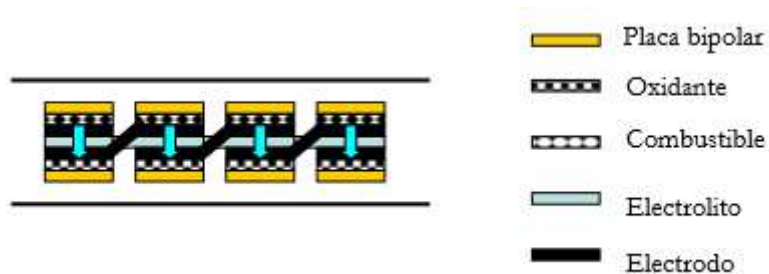
Como se ha analizado en el apartado anterior, las pilas de combustible se apilan entorno a las placas bipolares, es decir, la placa bipolar estará en contacto con el ánodo de una celda y el cátodo de la adyacente, conectando de este modo ambas celdas en serie. Además, esta configuración respecto a otras posibles, aporta en las DMFC pérdidas eléctricas mínimas.

Una configuración diferente al de la conexión vertical de las celdas unitarias puede ser la conexión lateral. La principal diferencia es que la configuración lateral es adecuada para sistemas que demandan una gran cantidad de potencia, mientras que la lateral –también llamada horizontal- es más apropiada para aplicaciones portátiles [33].

Las siguientes imágenes (24) y (25) muestran una configuración vertical y una lateral:



**Figura 24:** Interconexión vertical de celdas utilizando el método de unión de las placas bipolares [33].

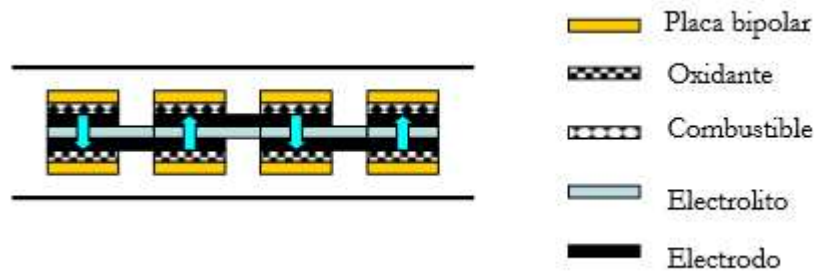


**Figura 25:** Interconexión lateral de bandas entre celdas adyacentes [33].

La figura (25) muestra una configuración lateral o de “bandas”, en la que el cátodo de una célula está conectado eléctricamente con el ánodo de la siguiente, rodeando o atravesando el electrolito. Esta configuración tiene un tamaño menor al apilamiento vertical, pero el principal inconveniente de esta disposición está en la conexión. Si la interconexión se realiza rodeando el electrolito, necesitará usar conductores más largos, y por tanto, aumentarían las pérdidas resistivas. Aunque las pérdidas por conducción eléctrica son mucho menores, y por ello pueden despreciarse frente a las pérdidas iónicas, esto no es aplicable en las pilas de baja densidad de potencia, y como esta configuración tiene un uso portátil, en este caso no son despreciables. Por tanto, un aumento en la longitud de los conductores reduce drásticamente la flexibilidad del sistema.

De la misma forma, se puede realizar la conexión a través de la membrana. El principal problema es, las grandes pérdidas que se pueden producir por la fuga de combustible.

Para solventar esto y también los problemas de integridad estructural, causados en parte por el aumento del volumen de la membrana cuando esta se humedece. Se ha desarrollado por ello un sistema en zig-zag (imagen 26), en el que la orientación de cada célula se invierte en orden par, es decir, el ánodo de la primera célula se conecta al ánodo de la segunda, con lo que dicha célula tiene que invertir su orientación con el fin de que la conexión eléctrica se realice en el mismo nivel.



**Figura 26:** Interconexión lateral en Zig-Zag. La principal diferencia con la interconexión de bandas es que no se necesita atravesar la membrana, puesto que se realizan al mismo nivel [33].

Para poder desarrollar un sistema electroquímico de generación de potencia, es vital tener en cuenta varios factores y limitaciones para que el funcionamiento sea el adecuado. Estos son los siguientes:

- Peso, volumen y tamaño.
- Costes
- Gestión del agua y humidificación.
- Temperatura de operación.
- Tipo de pila y almacenamiento.
- Presiones parciales del oxidante y del combustible.

Estas limitaciones, como en cualquier diseño de ingeniería, posteriormente se traducen en requerimientos reales.

• **Dimensionado del apilamiento**

Para poder llevar a cabo el diseño de un apilamiento, es importante tener en cuenta varios parámetros, la tensión de celda, la corriente que atraviesa y también la potencia máxima de salida.

APLICACIÓN	POTENCIA MÁXIMA REQUERIDA	TENSIÓN REQUERIDA	POTENCIA MEDIA
Teléfono móvil	1.2 a 3 W	1.2 a 4.2 V	1.7 W
Portátil	40 W	8 a 12.5 V	15 W
Moto Eléctrica	6 a 7.8 kW	35 a 51 V	1.2 kW
Automóvil	120 kW	255 a 285 V	50 a 85 kW
Generadores de emergencia	5 kW	24 a 30 V	1.26 kW
Generación estacionaria	10 500 kW	12 a 480 V	5 kW

**Tabla 3:** Ejemplos de uso de potencia de dispositivos cotidianos [32].

Analizando la tabla (3), según la aplicación a la que va destinado nuestro apilamiento debemos determinar la potencia máxima y tensión requeridas para lograr un diseño adecuado. Sin embargo, los requerimientos de tensión, corriente y potencia se dimensionan utilizando las leyes básicas de electricidad.

Por ejemplo, la potencia que será capaz de suministrar la pila es directamente proporcional a la corriente que atraviesa el apilamiento y a su tensión:

$$W_{pc} = V_{ap} \cdot I \quad (7.8)$$

En el diseño de apilamientos, es muy común utilizar el término densidad de corriente en lugar de corriente:

$$I = j \cdot A_{cell} \quad (7.9)$$

Para hablar del potencial de la celda, primero se debe introducir la curva de polarización, que como se vió anteriormente en el apartado “funcionamiento de una pila de combustible” es única para cada pila y se obtiene de forma experimental, en la curva se representa el potencial respecto a la densidad de carga. Por tanto, se debe expresar el potencial de una celda en función de la densidad de carga:

$$V_{cell} = f(j) \quad (7.10)$$

Es por ello que el diseñador de una pila de combustible necesita determinar la densidad de potencia que tiene que ser capaz de generar un sistema, en condiciones de máxima carga, sin que este genere ningún tipo de problema. Así por ejemplo, si se requiere diseñar una pila para una aplicación portátil, la eficiencia debe ser máxima y la densidad de potencia por unidad de área debe ser elevada. Una densidad de potencia elevada resulta en menores tensiones, y por tanto, menor tamaño del apilamiento, que se traduce en menor coste.

Por ello optimizar los recursos en la fabricación de una pila de combustible es vital, es decir, reducir las pérdidas generadas en la celda, para que a mayor densidad de corriente se mantenga estable el potencial generado, por eso se seleccionarán con cuidado el número de celdas.

- **Número de Celdas**

Entonces, como se acaba de explicar, el número de celdas está relacionado con la tensión máxima que requiere el sistema, y en un apilamiento el potencial será la suma de los potenciales de cada celda, es por esto que las celdas se colocan en serie, para obtener una mayor tensión de salida.

$$A_{ap} = \sum_{i=1}^N V_i = V_{cell} \cdot N \quad (7.11)$$

Donde:

- $V_{cell}$  es el voltaje de celda.
- $N$  es le número de celdas.

Para poder determinar la corriente final del apilamiento, cada celda de combustible debe tener un área idéntico y determinada previamente. Si la finalidad de la pila es obtener una

mayor tensión se conectarán las celdas en serie, y si lo que se busca es una mayor corriente, se optará por un sistema en paralelo.

## 8. Principios que guían el funcionamiento de una pila de combustible

A continuación, tras haber explicado los diferentes componentes y especificaciones básicas de las pilas de combustible, vamos a analizar las herramientas que más tarde serán necesarias para desarrollar y analizar una pila de combustible del tipo DMFC.

Para ello, es importante que se comience con los principios termodinámicos, que indicarán el funcionamiento ideal de una pila, es decir, el máximo trabajo y voltaje que se puede extraer de esta. Seguidamente, se explicará cómo se lleva a cabo la reacción y se estudiará su velocidad... en el apartado de cinética de la reacción. Por último, se dará a conocer el transporte de masa y las pérdidas que se pueden generar debido a este fenómeno.

### 8.1. Principios Termodinámicos

Se denomina Termodinámica al estudio de la transformación energética desde un estado hasta otro. Ya que las pilas de combustible son sistemas de conversión de energía, la termodinámica de las pilas de combustible es esencial para poder entender la conversión de energía química en energía eléctrica.

Para las pilas de combustible, la termodinámica puede predecir si una pila de combustible será energéticamente espontánea. Además, estos principios termodinámicos limitan el potencial eléctrico máximo que puede producir una pila de combustible.

Nuestros conocimientos termodinámicos se basan en la experiencia, no es ningún secreto que se desconoce el significado de elementos básicos de la termodinámica. Por ejemplo, como dijo el ganador del premio nobel Richard Feynman “Es importante darse cuenta que en la física moderna de hoy en día, no tenemos conocimiento de lo que es la energía.”[33] Desconocemos también conceptos como entalpía y energía libre. Asumimos que la energía ni se crea ni se destruye (primera ley de la termodinámica) solo porque encaja con todo lo experimentado durante nuestra existencia.

- **Primera ley de la termodinámica:**

También conocida como ley de la conservación de la energía --la energía ni se crea ni se destruye—como expresa la siguiente ecuación (8.1):

$$d(\text{Energía})_{\text{univ}} = d(\text{Energía})_{\text{sistema}} + d(\text{Energía})_{\text{alrededores}} = 0 \quad (8.1)$$

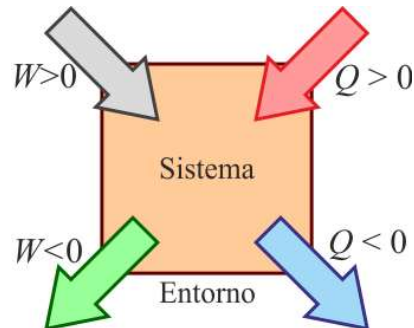
Visto de otra forma, esta ecuación indica que cualquier cambio energético de un sistema se debe totalmente de la energía transferida a los alrededores:

$$d(\text{Energía})_{\text{sistema}} = -d(\text{Energía})_{\text{alrededores}} \quad (8.2)$$

Hay dos formas de que la energía sea transferida desde un sistema cerrado a sus alrededores, a través del Calor (Q) o bien a través del trabajo (W). Esto permite rescribir la ecuación de la primera ley de la termodinámica de una manera más conocida:

$$dU = dQ - dW \quad (8.3)$$

Esta expresión indica que el cambio en la energía interna de un sistema ( $U$ ) debe ser igual al calor transferido al sistema ( $dQ$ ) menos el trabajo realizado por el sistema ( $dW$ ). Sustituyendo en la ecuación (8.2)  $dU$  por  $d(\text{Energía})_{\text{sistema}}$ , si se selecciona un adecuado sistema de referencia (figura 27), entonces, todos los cambios energéticos del sistema se manifiesta como cambios de energía interna.



**Figura 27:** Sistema de signos utilizados en Termodinámica [54].

Por ahora, se asumirá que solo trabajo mecánico es realizado por el sistema. Este trabajo se consigue a través de la expansión de un sistema en contra de una presión:

$$(dW)_{mec} = p \cdot dV \quad (8.4)$$

Donde “ $p$ ” es la presión y “ $dV$ ” es la variación del volumen. Cuando se habla de la termodinámica aplicada a la pila de combustible, también es importante tener en cuenta el trabajo eléctrico realizado por nuestro sistema. Por tanto, la ecuación (8.4) queda de la siguiente forma:

$$dU = dQ - (p \cdot dV + dW_{eléctrico}) \quad (8.5)$$

Siendo “ $dW_{eléctrico}$ ” el trabajo eléctrico realizado por el sistema.

**Nota sobre calor y trabajo:** En comparación con la energía interna, el trabajo y calor no son propiedades de la materia, o del sistema en sí. Representan un flujo de energía, en otras palabras, el tránsito de la energía entre sustancias o cuerpos. En el caso del trabajo, está energía se consigue por la aplicación de una fuerza a lo largo de una distancia. Por otro lado, respecto al calor, es la transferencia de energía debido al cambio de temperatura entre dos sustancias.

Debido a repercusiones de la segunda ley (que veremos a continuación), al trabajo se le conoce como el donante universal. Debido a que, la energía en forma de trabajo, se puede convertir en cualquier otra forma de energía al 100% de rendimiento teórico. Al contrario que el calor, que es el receptor universal, ya que cualquier forma de energía puede ser disipada en forma de calor, pero el calor nunca se puede convertir al 100% en trabajo [33].

Esto muestra una de las principales diferencias entre las pilas de combustible y los motores de combustión interna. Estos últimos, queman el combustible para producir calor y utilizan parte de este calor para generar trabajo. Como primero convierte la energía en calor, los motores de combustión destruyen parte del “trabajo potencial” que puede generar un



combustible. Esta destrucción es conocida como “thermal bottleneck” o cuello de botella térmico, debido a que las pilas de combustible se saltan este paso, evitan la pérdida de trabajo.

- **Segunda ley de la termodinámica:**

La segunda ley introduce el concepto de entropía. La entropía viene determinada por el número de posibles microestados a los que el sistema puede acceder, es decir, el número de maneras de configurar un sistema [1]. Por esta razón, la entropía se puede entender como el grado de “desorden” de un sistema, entonces, un aumento de entropía implica un aumento de formas de configurar un sistema. Para un sistema aislado (el caso más simple):

$$S = k \cdot \log(\Omega) \quad (8.6)$$

Donde “S” es la entropía total del sistema, “k” es la constante de Boltzmann’s, y “Ω” indica el número de microestados a los que el sistema puede acceder.

Excepto para sistemas muy simples, es imposible calcular el valor de la entropía con exactitud. En lugar de esto, el valor de la entropía se deduce basándonos en como la transferencia de calor provoca un cambio en la entropía del sistema. Para una transferencia de calor reversible a presión constante, la entropía de un sistema cambiará según la ecuación (8.7):

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (8.7)$$

Donde “dS” es el cambio de la entropía del sistema asociada a una transferencia de calor “dQ<sub>rev</sub>” a una temperatura constante “T”. En otras palabras, verter energía, incluyendo calor, en un sistema provoca que la entropía de este aumente. Esencialmente, al otorgar a un sistema energía adicional, habilita a este a que acceda a nuevos microestados, aumentando por tanto la entropía.

Para una transferencia de calor irreversible, la entropía será incluso mayor que la dada por la ecuación (8.7). Este es el concepto clave de la segunda ley de la termodinámica.

La entropía de un sistema y de sus alrededores debe aumentar o al menos ser cero para cualquier proceso:

$$dS_{univ} \geq 0 \quad (8.8)$$

Esta ecuación, junto con la primera ley, permite separar procesos termodinámicamente “espontáneos” de procesos “no espontáneos”.

- **Potenciales Termodinámicos:**

Basándonos en la primera y segunda ley, se puede obtener una serie de “reglas” para especificar como la energía se puede transferir de una forma a otra [49]. Ya se conoce uno de estos potenciales, la energía interna, si se combinan la ecuación (8.3) con la (8.7) se

obtiene una ecuación para la energía interna basada en la variación de dos variables independientes, la entropía “S” y el volumen “V” (por ahora no se tendrá en cuenta el trabajo eléctrico):

$$dU = TdS - pdV \quad (8.9)$$

Recopilando, “ $TdS$ ” representa la transferencia de calor reversible y “ $pdV$ ” es el trabajo mecánico. Por tanto, como se ha mencionado previamente queda claro que se puede definir la energía interna en función del volumen y la entropía:

$$U = U(S, V) \quad (8.10)$$

Además, es sencillo obtener relaciones de interés al derivar, y ver como las variables dependientes “ $T$ ” y “ $p$ ” están relacionadas con la variación de las variables independientes:

$$\left(\frac{dU}{dS}\right)_V = T \quad (8.11)$$

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_S = -p \quad (8.12)$$

Desafortunadamente, tanto el volumen como la entropía no son fáciles de medir en la mayoría de los experimentos. Por tanto, se necesita un nuevo potencial termodinámico, que sea equivalente a “ $U$ ”, pero que dependa de variables que sean más fáciles de medir. Utilizando la transformada de Legendre, convertir y conseguir nuestro objetivo resulta relativamente sencillo.

Primero se debe definir nuestro nuevo potencial termodinámico que dependa de dos variables dependientes  $G(T, p)$ , ahora se transformará de la siguiente forma:

$$G = U - \left(\frac{dU}{dS}\right)_V S - \left(\frac{dU}{dV}\right)_S V \quad (8.13)$$

Utilizando las ecuaciones (8.11) y (8.12) y sustituyendo en la ecuación (8.13):

$$G = U - TS + pV \quad (8.14)$$

Esta función se conoce como la energía libre de Gibbs, para demostrar que en efecto “ $G$ ” es función de la temperatura y presión. La variación de “ $G$ ” (matemáticamente  $dG$ ) será:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (8.15)$$

Utilizando la ecuación (8.9), se obtiene:

$$(8.16)$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

La energía libre de Gibbs no es más que una descripción termodinámica de un sistema dependiendo de la temperatura y presión, en vez de la entropía y volumen. También será útil obtener un potencial que dependa de la entropía y de la presión. Como “ $U$ ” es función de “ $S$ ” y “ $V$ ”. Para obtener uno que dependa de “ $S$ ” y de “ $p$ ”, basta con transformar “ $U$ ” con respecto a “ $V$ ”. Análogamente a la ecuación (8.13) se define nuestro nuevo potencial  $H$  como:

$$H = U - \left(\frac{dU}{dV}\right)_S V \quad (8.17)$$

Sabiendo la relación que nos proporciona la ecuación (8.12), resulta:

$$H = U + pV \quad (8.18)$$

Donde “ $H$ ” es la entalpía. Derivando, se puede mostrar cómo “ $H$ ” es función de “ $S$ ” y de “ $p$ ”:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (8.19)$$

Utilizando una vez más la ecuación (8.9):

$$dH = TdS + Vdp \quad (8.20)$$

Hasta ahora, se han definido tres potenciales:  $U(S, V)$ ,  $H(S, p)$  and  $G(T, p)$ . Definiendo un cuarto y último potencial que depende de la temperatura y el volumen,  $F(T, V)$ , se completa la simetría:

$$F = U - TS \quad (8.21)$$

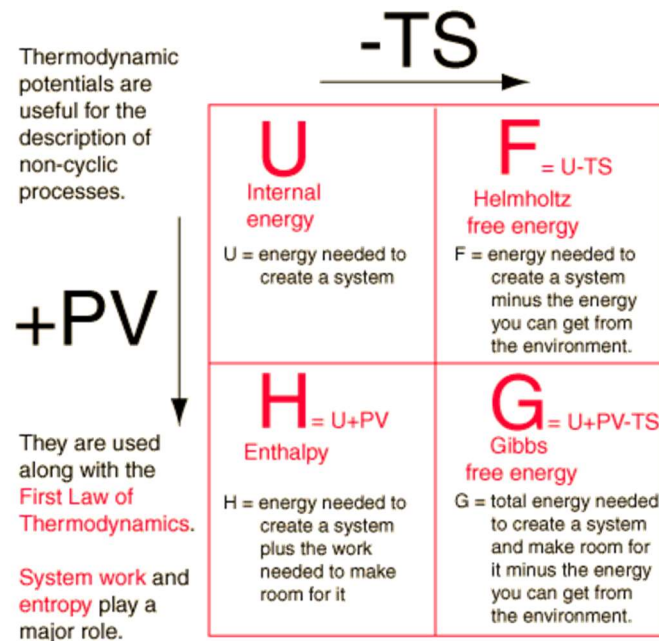
Donde “ $F$ ” es la energía libre de Helmholtz, y donde su variación viene dada por:

$$dF = -SdT - pdV \quad (8.22)$$

En la siguiente figura (26) se muestran los cuatro potenciales. Este diagrama, originalmente propuesto por Schroeder [1], ayuda a ver las relaciones presentes entre los cuatro potenciales termodinámicos [33]. Además, los cuatro potenciales los podemos definir brevemente de la siguiente forma, siguiendo las ecuaciones obtenidas anteriormente:

1. **Energía interna (U):** Energía necesaria para crear un sistema en ausencia de cambios de temperatura o volumen.
2. **Entalpía (H):** Energía necesaria para crear un sistema más el trabajo realizado para crear espacio para este (desde volumen cero), también se puede expresar como la cantidad de energía que un sistema intercambia con su entorno.

3. **Energía libre de Helmholtz (F):** Energía necesaria para crear un sistema menos la energía que podemos obtener del entorno debido a una reacción espontánea de intercambio de calor (a temperatura constante).
4. **Energía libre de Gibbs (G):** Energía necesaria para crear un sistema y hacer espacio para él menos la energía que puedes obtener del entorno debido al intercambio de calor. En otras palabras, G representa la energía neta para crear un sistema a una temperatura de los alrededores constante y desde un volumen inicial despreciable después de haber restado lo que el entorno ha suministrado automáticamente.



**Figura 28:** Resumen de los cuatro potenciales termodinámicos propuesto por Schroeder [1].

### 8.1.1 Poder calorífico de un combustible: entalpía de reacción

Ahora que se han revisado los conceptos generales de termodinámica, se puede aplicar a las pilas de combustible. Recordando, que el objetivo de una pila de combustible no es otro que extraer la energía interna de un combustible y convertirla en otros tipos más útiles de energía. Como se verá en esta sección, la energía calorífica máxima que se puede extraer de un combustible viene dada por la entalpía de reacción para un proceso a presión constante.

Utilizando la ecuación (8.20) y sabiendo que la derivada de una constante es cero, queda la siguiente expresión:

$$dH = TdS \tag{8.23}$$

Donde “dH” es igual al calor transferido (dQ) en un proceso reversible. Por esta razón, se puede pensar en entalpía como una medida del poder calorífico de un sistema a presión constante. En otras palabras, para una reacción a presión constante, la variación de entalpía expresa la cantidad de calor que se puede tomar de la reacción.

$$dH = TdS = dU + dW \tag{8.24}$$

Expresando “ $dH$ ” en términos de “ $dU$ ” se observa que el calor obtenido de una reacción se debe a cambios en la energía interna del sistema, después de contabilizar la energía que se transforma en trabajo. La variación de la energía interna se debe principalmente a la reconfiguración de los enlaces químicos. Por ejemplo, al quemar Hidrógeno se libera calor debido a la reconfiguración de los enlaces moleculares, por ello el agua (producto) permanece a una energía interna menor que los reactivos (hidrógeno y oxígeno).

- **Calculo de Entalpía de reacción:**

Es sencillo calcularla considerando la diferencia de entalpía de enlace entre los reactivos y los productos, ya que la entalpía de reacción está asociada principalmente, con la reconfiguración de enlaces químicos durante la reacción.

Normalmente, los resultados obtenidos utilizando entalpías de enlace son rudimentarios y poco exactos, es por ello, que se utiliza con mucha frecuencia la entalpía de formación, en concreto, la variación de la entalpía de formación de los reactivos y productos. Dada la siguiente reacción:

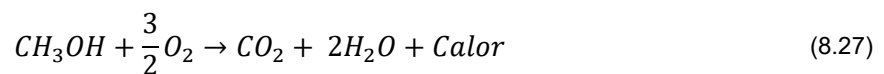


Donde A y B son los reactivos, M y N son los productos y a, b, m, n representan el número de moles de A, B, M y N, respectivamente; la entalpía de reacción se puede calcular como:

$$\Delta h_{reac}^0 = [m\Delta h_f^0(M) + \Delta h_f^0(N)] - [a\Delta h_f^0(A) + b\Delta h_f^0(B)] \quad (8.26)$$

Así pues, la entalpía de reacción ( $\Delta h_{reac}^0$ ) viene dada por la diferencia de entalpía de formación de los productos menos la de los reactivos.

Por ejemplo, en el caso de una pila DMFC, la reacción es la siguiente:



Previamente se aprendió que el calor o entalpía de una reacción química, es la diferencia entre los productos y los reactivos. Ya que el calor de formación del agua es -286 kJ/mol, del CO<sub>2</sub> -393.52 kJ/mol y del metanol -238.4 kJ/mol, a 25°C, mientras que del oxígeno es, por definición, igual a 0, queda la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \Delta h_{reacc}^0 &= 2\Delta h_f^0(H_2O) + \Delta h_f^0(CO_2) - \left[ \Delta h_f^0(CH_3OH) + \frac{3}{2}\Delta h_f^0(O_2) \right] \\ &= -2 \cdot 286 - 393.52 + 238.4 = -727.12 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (8.28)$$

Por convenio, que la entalpía sea menor que cero quiere decir que la reacción libera energía. Además, “h” es en base molar, es decir, la entalpia por mol.

El cambio de entalpía asociado a una reacción de combustión, recibe el nombre de Calor de Combustión, aunque en el caso de la combustión del hidrógeno se denomina Poder Calorífico del Hidrógeno. Este Poder Calorífico representa la máxima cantidad de energía que se puede extraer de la combustión de 1 mol de hidrógeno. Según las condiciones en las que se dé la reacción se puede hablar de poder calorífico superior (HHV) o poder calorífico inferior (LHV). Cuando se trata de pilas de combustible, se utilizará siempre el superior para cálculos relacionados con la eficiencia, ya que se utiliza como medida de la energía entrante, es decir, viene a ser la cantidad máxima de energía que podemos extraer de nuestro combustible [33].

$$\varepsilon_{termo} = \frac{\Delta g}{\Delta h_{HHV}} \quad (8.29)$$

### 8.1.2 Trabajo potencial o trabajo útil de un combustible: Energía libre de Gibbs

Recopilando de lo anteriormente dicho, la energía libre de Gibbs se considera la energía neta necesaria para crear un sistema y el espacio para este, menos la energía recibida de los alrededores debido a intercambio de calor espontáneo.

Así pues, “G” representa la energía que se debe aportar para crear el sistema, por ello, también representa la máxima energía que se puede obtener “de vuelta” del sistema. Por tanto, la energía libre de Gibbs representa el potencial energético extraíble o “work potential”, en inglés, es decir, el trabajo útil que se puede obtener de nuestro combustible.

- **Cálculo de la energía libre de Gibbs:**

De la definición de “G” se puede obtener la ecuación para calcular la energía libre de Gibbs directamente de la entalpía y entropía molar. Es aparente que G contiene a la entalpía H, y como  $H = U + pV$  y además  $G = U - TS + pV$ , reescribiendo la ecuación de la energía libre de Gibbs como:

$$G = H - TS \quad (8.30)$$

Derivando la ecuación y manteniendo la temperatura constante (proceso isotérmico) y reescribiendo en relación a las cantidades molares tendremos:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (8.31)$$

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s \quad (8.32)$$

Por tanto, para una reacción isotérmica, se puede computar “ $\Delta g$ ” en términos de “ $\Delta h$ ” y “ $\Delta s$ ”. Asumiendo un proceso isotérmico, es decir, que la temperatura permanecerá constante durante la reacción. Aunque, también se puede usar la ecuación anterior (8.32) para calcular valores de  $\Delta g$  para diferentes temperaturas.

- **Relación de la energía libre de Gibbs y el trabajo eléctrico:**

Ahora que ya se ha calculado la energía libre de Gibbs, determinar el trabajo que puede llegar a desarrollar nuestro combustible será el siguiente paso, es decir, determinar su “work potential”. Para pilas de combustible, lo que de verdad interesa es el trabajo eléctrico. Encontrar la cantidad máxima de trabajo eléctrico que se puede extraer de una reacción en una pila de combustible.

Recordando, se definió la variación en la energía de Gibbs utilizando la siguiente ecuación:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (8.33)$$

Como ya se ha realizado en ocasiones anteriores, se sustituirá “ $dU$ ” por su expresión correspondiente basada en la primera ley de la termodinámica, en la que ahora sí incluimos el trabajo eléctrico así como el mecánico:

$$dU = TdS - dW = TdS - (pdV + dW_{elec}) \quad (8.34)$$

$$dG = -SdT + Vdp - dW_{elec} \quad (8.35)$$

Para un proceso isobárico e isoterma, es decir, a presión y temperatura constantes ( $dT=dp=0$ ), y la expresión queda reducida a:

$$dG = -dW_{elec} \quad (8.36)$$

Se concluye que, el máximo trabajo eléctrico que un sistema nos puede proporcionar a temperatura y presión constantes viene dado por la variación negativa en la energía libre de Gibbs. Utilizando la energía libre de Gibbs en base molar, reescribimos la ecuación como:

$$W_{elec} = -\Delta g_{reacc} \quad (8.37)$$

Otra vez, recordemos que la suposición de presión y temperatura constante no es tan restrictiva como parece. La única limitación es que la temperatura y presión no varían durante el proceso de reacción (proceso de gran celeridad), como las pilas de combustible normalmente operan a presión y temperatura constante, esta suposición es razonable. Como se verá más adelante en la parte práctica, antes de poder tomar datos de voltaje o intensidad, debemos esperar a que la temperatura se estabilice. Cabe destacar que la expresión de arriba es válida para cualquier temperatura y presión, mientras estas no cambien durante la reacción [14].

- **Relación entre la energía libre de Gibbs y la espontaneidad de la reacción:**

Además de determinar la máxima cantidad de trabajo eléctrico que se puede extraer de una reacción, la energía libre de Gibbs es muy útil para determinar la espontaneidad de una reacción. Obviamente, si “ $\Delta G$ ” es cero, ningún trabajo eléctrico puede ser extraído de la

reacción. Peor aún, si “ $\Delta G$ ” es mayor que cero, el trabajo se debe realizar para que ocurra la reacción. Por tanto, el signo de “ $\Delta G$ ” nos indica si una reacción será o no espontánea:

$\Delta G > 0$  No espontánea (energéticamente desfavorable)

$\Delta G = 0$  Equilibrio

$\Delta G < 0$  Espontánea (energéticamente favorable)

Una reacción espontánea es energéticamente favorable, es como tirarse por una cuesta en bicicleta, no hace falta pedalear. Pero, aunque una reacción sea espontánea, esto no asegura que la reacción vaya a ocurrir, ni tampoco lo rápido que una reacción ocurrirá. Muchas reacciones espontáneas no se llevan a cabo debido a la existencia de barreras cinéticas. Estas barreras y fenómenos se estudiarán más adelante en el apartado de cinética de las pilas de combustible.

- **Relación entre la energía libre de Gibbs y el Voltaje:**

El potencial de un sistema para producir trabajo eléctrico se mide con el voltaje, también llamado potencial o potencial eléctrico. El trabajo eléctrico para mover una carga  $Q$ , medido en culombios, a través de un potencial eléctrico  $E$  medido en voltios es:

$$W_{elec} = EQ \quad (8.38)$$

Si se asume que la carga es transportada por electrones:

$$Q = nF \quad (8.39)$$

Donde,  $n$  es el número de moles de electrones transferidos y  $F$  es la constante de Faraday: combinando estas dos ecuaciones con la obtenida en el apartado “relación entre la energía libre de gibbs y el trabajo eléctrico”, queda [14]:

$$\Delta g = -nFE \quad (8.40)$$

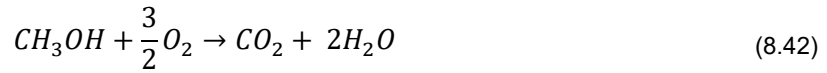
**[Nota:** la cantidad “ $nF$ ” expresa uno de los principales aspectos de la electroquímica: la cantidad transferida de electrones, en forma de corriente eléctrica, entre las especies químicas que reaccionan. Por ejemplo, en la reacción de una pila  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{O}_2$ , 6 moles de electrones son transferidos por cada mol de  $\text{CH}_3\text{OH}$  que reacciona ( $n=6$  en una pila DMFC). Para convertir esta cantidad molar en cantidad de carga, debemos multiplicar “ $n$ ” por el número de Avogadro ( $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  *electrones/moles*) y luego multiplicar la por la carga del electrón “ $q$ ”.

$$Q = nN_Aq = nF \quad (8.41)$$



Es decir, lo que se conoce como constante de Faraday, es en realidad la cantidad de electrones por la carga.][14].

En consecuencia, la energía libre de Gibbs también determina la magnitud de voltaje reversible (reversible voltage) para una reacción química. Por ejemplo, en una pila de metanol y oxígeno (DMFC), la reacción



Tiene una energía libre de Gibbs de -727.12 kJ/mol en condiciones estándar, suponiendo que se obtiene agua líquida como producto [33]. El voltaje reversible o potencial generado por esta pila en condiciones estándar es

$$E^0 = -\frac{\Delta g_{reacc}^0}{nF} \quad (8.43)$$

Donde  $E^0$  es el voltaje reversible en condiciones estándar y  $\Delta g_{reacc}^0$  es la energía libre de la reacción en condiciones estándar.

A STP (steady temperature and pressure), es decir, en condiciones estándar, la termodinámica indica que el máximo voltaje que podemos obtener de una pila de metanol-oxígeno es 1.214 V. Si se requieren 10V, se tendrá que llevar a cabo un empaquetamiento.

- **Potencial de electrodo estándar: estimando el voltaje reversible**

Aunque ya se ha visto como calcular el potencial de una celda a través de la ecuación (8.43), muchos de los potenciales de celda de muchas reacciones bajo condiciones estándar ya han sido calculados. Muchas veces resulta más simple calcular el potencial de electrodo a través de tablas. Las tablas sobre el potencial de electrodo estándar comparan el voltaje reversible en condiciones estándar de varias semireacciones electroquímicas con respecto a la reducción del hidrógeno (ya que para esta último, se define su potencial de electrodo como cero).

Para ilustrar el concepto de potencial de electrodo, una pequeña lista se muestra en la siguiente tabla (4).

Reacción en el electrodo	$E^0$ (V)
$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$	-0.440
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow CHOOH_{aq}$	-0.196
$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	0.000
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$	0.03
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.229

**Tabla 4:** Potenciales estándar de algunas semireacciones [33].

Para hallar el voltaje en condiciones estándar producido por un sistema electroquímico completo, simplemente sumamos todos los potenciales en el circuito:

$$E_{cell}^0 = \sum E_{semirreac}^0 \quad (8.44)$$

Cabe aclarar algunos conceptos respecto a los potenciales de electrodo:

1. Los valores de  $E^0$  son independientes de la cantidad que tengamos. Por ejemplo si tenemos  $\frac{1}{2}$  de Oxígeno, su potencial NO lo multiplicamos por esa cantidad.
2. Cuando se cambia el sentido de la reacción también se cambia el signo de  $E^0$ , es decir, si en vez de reducirse se oxida, se modifica el signo.
3. Como una reacción electroquímica está compuesta por dos semirreacciones, una de oxidación y la otra de reducción, para saber cuál es la que se reduce, se compara el “tamaño” de los potenciales, es decir, la que tenga mayor potencial ocurrirá como está escrita y a la otra se le cambia el signo (ya que las reacciones vienen como semirreacciones de reducción en las tablas).

### 8.1.3 Prediciendo el voltaje reversible de una pila bajo condiciones no estándar

Los valores estándar, como su propio nombre indica solo son útiles bajo estas condiciones. Pero las pilas de combustible operan bajo condiciones que difieren en gran medida con las estándar. Por ejemplo, las pilas de combustible utilizadas en automóviles, operan normalmente a una presión de entre 3 y 5 atm, y la mayoría sufre variaciones de concentración de los reactivos.

Primero se explorará la influencia que tiene la temperatura en una pila de combustible, y más tarde la presión. Por último, las contribuciones debidas a los cambios de concentraciones de las distintas especies de reactivos, que resultaran en la formación de las ecuaciones de Nernst. Al final, tendremos las herramientas necesarias para predecir el voltaje reversible de una pila de combustible bajo cualquier condición.

- **Variación del Voltaje con la Temperatura**

Para entender como el voltaje varia con la temperatura, se debe volver a nuestra expresión de la energía libre e Gibbs:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (8.45)$$

Obteniendo:

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S \quad (8.46)$$

En base molar se puede expresar de la siguiente forma:

$$\left(\frac{d(\Delta g)}{dT}\right)_p = -\Delta s \quad (8.47)$$

Previamente se ha obtenido una relación entre la energía libre de Gibbs y el voltaje de una pila de combustible (8.40):

$$\Delta g = -nFE \quad (8.40)$$

Combinando estas dos últimas ecuaciones, se expresa la variación de voltaje en función de la temperatura:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = \frac{\Delta s}{nF} \quad (8.48)$$

Se define  $E_T$  como el voltaje de una celda a una temperatura cualquiera. A presión constante, se calculará  $E_T$  como sigue [33]:

$$E_T = E^0 + \frac{\Delta s}{nF}(T - T_0) \quad (8.49)$$

Generalmente, se asume que  $\Delta s$  es independiente de la temperatura. Si se necesitara un valor más aproximado, se puede calcular integrando la capacidad calorífica en función de la temperatura que depende de  $\Delta s$ .

Como indica la ecuación anterior (8.49), si  $\Delta s$  para una reacción química es positiva, entonces  $E_T$  aumentará en función de la temperatura. Pero si  $\Delta s$  es menor que cero, entonces disminuirá. Para la mayoría de reacciones en las pilas de combustible  $\Delta s$  es menor que cero. Por tanto, el voltaje reversible o voltaje de una celda tiende a disminuir con el aumento de temperatura.

¿Quiere decir que entonces las pilas de combustible deberían operar a la mínima temperatura posible? No, ya que como más adelante se estudiará en el apartado de cinética de una pila de combustible, las pérdidas cinéticas disminuyen cuando aumenta la temperatura. Es por eso que el rendimiento real de una pila de combustible tiende a aumentar cuando aumenta la temperatura, aunque el voltaje reversible termodinámico se reduzca.

- **Variación de Voltaje respecto a la Presión:**

Al igual que con la temperatura, los efectos de la presión se pueden calcular fácilmente utilizando la expresión de la energía libre de gibbs:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (8.50)$$

Al igual que anteriormente, se obtiene:

$$\left(\frac{dG}{dp}\right)_T = V \quad (8.51)$$

Si se reescribe en una base molar, se convierte en:

$$\left(\frac{d(\Delta g)}{dp}\right)_T = \Delta v \quad (8.52)$$

Utilizando la misma relación de la energía libre de Gibbs con el voltaje reversible:

$$\Delta g = -nFE \quad (8.40)$$

Sustituyendo en la ecuación previa (8.52) permite expresar la variación del voltaje de la celda en función de la presión:

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta v}{nF} \quad (8.53)$$

En otras palabras, la variación del voltaje de la celda en función de la presión está relacionado con el cambio de volumen. Si el cambio de volumen es negativo, si menos moles de gas se generan respecto a los que se consumen en la reacción, por ejemplo, entonces el voltaje de la celda aumentará con un aumento de presión. Esto es un ejemplo del principio de Le Chatelier; aumentar la presión de un sistema favorece la dirección de la reacción que libera estrés del sistema.

Normalmente, solo los gases producen un apreciable cambio de volumen. Si se asume que se puede aplicar la ley de los gases ideales, se reescribirá la ecuación anterior como:

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta n_g RT}{nFp} \quad (8.54)$$

Donde  $\Delta n_g$  representa la variación total de moles de gas en la reacción. Considerando  $n_p$  como el número de moles de los productos y  $n_r$  como el de los reactivos. Por tanto, la variación de los moles será  $\Delta n_g = n_p - n_r$ .

- **Variación del Voltaje con la Concentración: Nernst equation**

Para poder entender como varía el voltaje con la concentración, se introduce un nuevo concepto, el potencial químico que mide como la energía libre de Gibbs de un sistema cambia con la composición química de este. A cada elemento químico del sistema se le asigna un potencial químico. Oficialmente

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \quad j \neq i \quad (8.55)$$

Donde  $\mu_i^\alpha$  es el potencial químico de la especie "i" en la fase "α" y  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$  expresa cuanto cambia la energía libre de Gibbs para un aumento infinitesimal en la cantidad o concentración de la especie i (mientras la temperatura, presión, y la cantidad de las demás especies químicas permanecen constantes). Cuando cambia la concentración de nuestra especie química en una pila de combustible, se está cambiando también la energía libre del sistema. Este cambio de la energía libre cambia el voltaje de la pila de combustible.

El potencial químico está directamente relacionado con la concentración a través de la actividad "a":

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (8.56)$$

Donde  $\mu_i^0$  es el potencial químico de referencia de la especie "i" en condiciones estándar y " $a_i$ " es la actividad de la especie "i". La actividad de una especie depende de su naturaleza química [33]:

1. Para un gas ideal,  $a_i = p_i/p^0$ , donde " $p_i$ " es la presión parcial del gas y " $p^0$ " es la presión estándar (1 atm). Por ejemplo, la actividad del oxígeno en aire a 1 atm es 0.21. Pero la actividad del oxígeno en aire presurizado a 2 atm será 0.42. Es por eso que se puede escribir la actividad de un gas ideal como su presión parcial sin unidades,  $a_i = p_i$ .
2. Para un gas no ideal,  $a_i = \gamma_i(p_i/p^0)$ , donde " $\gamma_i$ " es un coeficiente de actividad que nos distancia del caso ideal ( $0 < \gamma_i < 1$ )
3. Para una disolución diluida ideal,  $a_i = c_i/c^0$ , donde " $c_i$ " es la concentración molar de la especie química y " $c^0$ " es la concentración estándar (1M= 1mol/L).
4. Para disoluciones no ideales,  $a_i = \gamma_i(c_i/c^0)$ ,. Se utiliza un coeficiente cuyo valor se encuentra entre 0 y 1.
5. Para componentes puros,  $a_i = 1$ , por ejemplo, la actividad de platino en un electrodo es 1, y normalmente la actividad de agua líquida también se considera 1.

Combinando las dos ecuaciones anteriores (8.55) y (8.56), es posible calcular cambios en la energía libre de gibbs para un sistema con "i" especies químicas a través de la siguiente expresión:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) dn_i \quad (8.57)$$

Considerando la siguiente reacción arbitraria, en base molar de la especie A:



Donde A y B son los reactivos, M y N los productos, y 1, b, m y n representan el número de moles de A, B, M y N, respectivamente. En una base molar para la especie A,  $\Delta g$  para la reacción se puede calcular utilizando los potenciales químicos de las distintas especies que participan en la reacción (asumiendo una sola fase):

$$\Delta g = (m\mu_M^0 + n\mu_N^0) - (\mu_A^0 + \mu_B^0) + RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^1 a_B^b} \quad (8.59)$$

Reconociendo que los potenciales químicos estándares representan la energía libre de gibbs en condiciones estándar, se puede simplificar la ecuación de la siguiente forma:

$$\Delta g = \Delta g^0 + RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^1 a_B^b} \quad (8.60)$$

Esta ecuación, conocida como ecuación isotérmica de Van't Hoff, indica cómo la energía libre de Gibbs varía como una función de las actividades (de las concentraciones o presiones de los gases) de los reactivos y productos.

De relaciones termodinámicas previas, se debe obtener una relación entre la energía libre de Gibbs y el voltaje reversible de una celda, que ya se dedujeron anteriormente:

$$\Delta g = -nFE \quad (8.40)$$

Combinando estas dos últimas ecuaciones (8.40) y (8.60) se puede apreciar la relación entre el voltaje y la actividad química:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^1 a_B^b} \quad (8.61)$$

Para un sistema con un número arbitrario de productos y reactivos, la ecuación se puede escribir de forma general como sigue [33]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{productos}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reactivos}}^{v_i}} \quad (8.62)$$

Siempre tener cuidado de elevar la actividad a su correspondiente coeficiente estequiométrico ( $v_i$ ).

Este resultado es conocido como la ecuación de Nernst. Esta ecuación describe como varían las tensiones (o voltajes) de las celdas electroquímicas en función de la concentración de las especies, la presión de los gases, etc. Esta ecuación es la piedra angular de la termodinámica de las pilas de combustible.

Como ejemplo, tomando la reacción de una pila DMFC:



Escribimos la ecuación de Nernst para esta reacción como:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_2O}^1 a_{CO_2}^1}{a_{CH_3OH}^1 a_{O_2}^{3/2}} \quad (8.64)$$

Siguiendo el proceso previo, se sustituye las actividades del hidrógeno y oxígeno por su presión parcial sin unidades ( $a_{H_2} = p_{H_2}$ ,  $a_{O_2} = p_{O_2}$ ). Si la pila de combustible opera a una temperatura menor de 100°C, se produce agua en estado líquido, y como se ha mencionado antes, la actividad de agua líquida es aproximadamente la unidad. Esto queda:

$$E = E^0 - \frac{RT}{6F} \ln \frac{p_{CO_2}^1}{p_{CH_3OH}^1 p_{O_2}^{3/2}} \quad (8.65)$$

De esta ecuación, es aparente que presurizar el combustible para aumentar las presiones parciales de los gases reactivos aumentará el voltaje final. No obstante, como los términos de presión están dentro de un logaritmo neperiano, las mejoras en el voltaje son muy pequeñas. Por ejemplo, operando a temperatura ambiente (298.15K) con una presión parcial de metanol de 3 atm, de aire de 5 atm (el aire está compuesto por un 21% de oxígeno) y de dióxido de carbono de 1atm, la termodinámica indica que se obtendrá un voltaje de celda de 1.219 V [33]:

$$E = 1.214 - \frac{(8.314)(298.15)}{6(96485)} \ln \frac{1}{(3)(5 * 0.21)^2} = 1.219V \quad (8.66)$$

No es un cambio lo suficientemente grande, teniendo en cuenta el trabajo necesario para presurizar los gases. Desde un punto de vista termodinámico, no merece la pena; sin embargo, como se analizará en el apartado “cinética de la pila de combustible”, hay razones cinéticas para presurizar una pila de combustible.

#### 8.1.4 Conceptos importantes sobre la termodinámica de una pila:

El principal objetivo de este apartado ha sido entender los límites teóricos en el comportamiento de una pila de combustible aplicando los principios termodinámicos. Los conceptos claves explicados en este tema han sido los siguientes:

- La termodinámica proporciona los límites teóricos de una pila, es decir, el comportamiento ideal de una pila de combustible.
- El poder calorífico de un combustible viene dado por el calor de combustión de este, o en otras palabras, por su entalpía de reacción.
- No todo el poder calorífico de un combustible se puede utilizar para obtener trabajo útil. El trabajo útil que se puede extraer viene dado por la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ .
- La energía eléctrica solo se puede extraer de una reacción espontánea. La magnitud de  $\Delta G$  nos da la cantidad de energía que está disponible para realizar trabajo eléctrico. Además, el signo de  $\Delta G$  nos indica si se puede o no realizar trabajo eléctrico, y el “tamaño” de  $\Delta G$  indica la cantidad de trabajo eléctrico que es aplicable.
- El voltaje o voltaje reversible de una pila de combustible,  $E$ , está relacionada con la energía libre de Gibbs en base molar a través de la expresión:  $\Delta g = -nFE$ .
- $\Delta G$  cambia con la cantidad que reacciona mientras  $\Delta g$  y  $E$  no varían.
- $E$  varía con la temperatura según  $\frac{dE}{dT} = \Delta s/nF$ . Para las pilas de combustible,  $\Delta s$  es normalmente negativa, por lo tanto el voltaje de la pila tiende a disminuir con el aumento de temperatura.  $E$  varía con la presión según:  $\frac{dE}{dp} = -\frac{\Delta n_g RT}{nFp} = -\Delta v/nF$ .
- La ecuación de Nernst describe como varía  $E$  con la actividad de los reactivos/productos:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{productos}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reactivos}}^{v_i}}$$

- i) La ecuación de Nernst incluye intrínsecamente los efectos de presión en el voltaje de la celda, pero no indica completamente los efectos de la temperatura.
- j) El rendimiento ideal es  $\eta_{thermo} = \Delta g / \Delta h_{HHV}$
- k) El rendimiento real de una pila siempre es menor que el ideal. Las principales razones son pérdidas cinéticas y pérdidas de transporte de masa.

## 8.2. Cinética de reacción de una pila de combustible

Habiendo aprendido lo que es idealmente posible con pilas de combustible en el capítulo anterior, ahora entramos en la parte “práctica”. Este tema explica el como ocurre la reacción en una pila de combustible.

### 8.2.1 Introducción a la cinética del electrodo

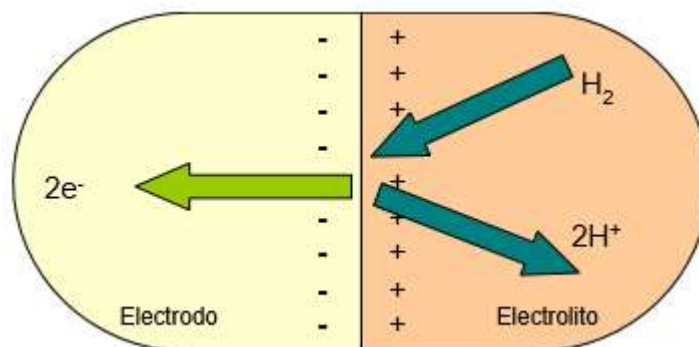
En esta sección se discuten unos conceptos básicos sobre sistemas electroquímicos que normalmente causan confusión.

Todas las reacciones electroquímicas involucran la transferencia de carga (electrones) entre el electrodo y una especie química. Esto distingue reacciones electroquímicas de reacciones químicas. En reacciones químicas, la transferencia de carga ocurre directamente entre dos especies químicas sin la liberación de electrones.

Como la electroquímica trata con la transferencia de carga, los procesos electroquímicos son necesariamente heterogéneos. Estas reacciones, como la HOR (hydrogen oxidation reaction),



Solo puede tener lugar en la intercara entre un electrodo y un electrolito. En la figura (29), es obvio que el hidrógeno gaseoso y los protones no pueden existir dentro del electrodo, mientras que los electrones no pueden existir en el electrolito [14]. Por ello, la reacción entre el hidrógeno, los protones y electrones tiene que ocurrir donde el electrolito y el electrodo se tocan. Esto ocurre igualmente para las pilas DMFC, aunque a diferencia de una pila PEMFC se liberan  $6H^+$  y  $6e^-$ .



**Figura 29:** Esquema que muestra la heterogeneidad de las reacciones electroquímicas. La reacción solo puede tener lugar en la intercara entre electrolito y electrodo [14].



Los electrones se generan y consumen en las reacciones electroquímicas, la corriente “*i*” que se libera en la reacción es una medida directa de la velocidad de la reacción electroquímica. La unidad de la corriente son los amperios, un amperio es un culombio entre segundo (C/s). Por lo que, utilizando la ley de Faraday [32]:

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (8.68)$$

Donde Q es la carga (C) y t es el tiempo. Por ello, la intensidad expresa el ratio de carga transferida, es decir, viene a ser una medida de la velocidad con la que se produce la reacción. Si cada reacción electroquímica resulta en la transferencia de “n” electrones, entonces:

$$i = nF \frac{dN}{dt} \quad (8.69)$$

Donde dN/dt es la velocidad de la reacción electroquímica (mol/s) y F es la constante de Faraday, que es necesaria para convertir los moles de electrones en carga en culombios.

Integrando la ecuación de corriente, se obtiene otra relación que establece que la cantidad de electricidad producida, medida en función de una carga Q en culombios, es proporcional al número de moles de material procesado en la reacción correspondiente.

$$\int_0^i idt = Q = nFN \quad (8.70)$$

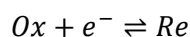
Por otro lado, las reacciones electroquímicas solo ocurren en la superficie de contacto entre el electrodo y electrolito, la corriente producida es directamente proporcional al área de esta superficie de contacto. Por tanto, duplicando el área de la superficie disponible para que ocurra la reacción duplicamos también la velocidad de la reacción [25]. Resulta útil utilizar densidades de corriente (corriente por unidad de área), la densidad de corriente “*j*” se mide en amperios por centímetros cuadrados (A/cm<sup>2</sup>)[32]:

$$j = \frac{i}{A} \quad (8.71)$$

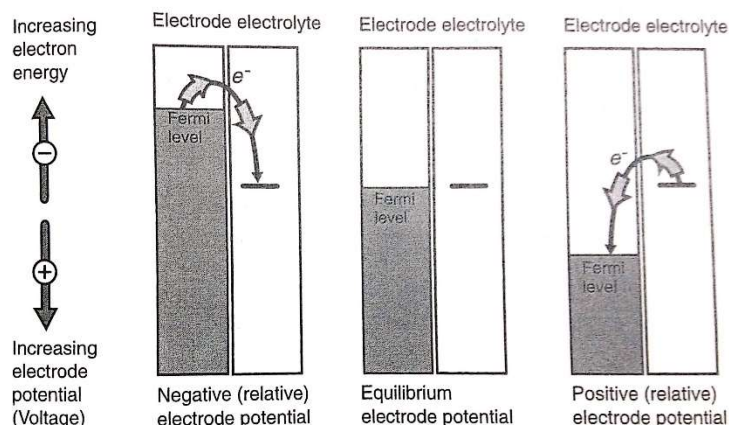
Donde A es el área. De la misma manera que la densidad de corriente, la velocidad de una reacción química también se pueden expresar con respecto al área.

$$v = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (8.72)$$

El potencial (voltaje) es una medida de la energía del electrón. De acuerdo con la teoría de bandas, la energía del electrón en un metal se mide a través de los niveles de Fermi. Mediante el control del potencial del electrodo, controlamos la energía del electrón en un sistema electroquímico (nivel de Fermi), influenciando la dirección de la reacción. Por ejemplo, considerando una reacción electroquímica general que ocurre en un electrodo entre el elemento que se oxida (Ox) y el que se reduce (Re) en forma de especie química:



(8.73)



**Figura 30:** El potencial del electrodo puede ser manipulado para que ocurra la reducción (izqda.) o la oxidación (dcha.). La imagen del medio corresponde al equilibrio entre oxidación y reducción [33].

Si se logra hacer que el potencial del electrodo sea un poco más negativo que el potencial de equilibrio, la reacción estará sesgada hacia la formación de Re (izquierda). Mientras que si hacemos el potencial un poco más positivo, lo estará hacia la formación de Ox (derecha). Así se puede controlar la dirección de la reacción, algo fundamental en electroquímica. Más adelante se explica con profundidad este principio, para relacionar la velocidad de reacción con el voltaje de la celda.

Debería ser obvio que la velocidad de una reacción electroquímica, o de cualquier reacción, tiene un valor finito. Esto significa que la corriente producida por una reacción electroquímica está limitada. La velocidad de reacción es finita aunque la reacción sea energéticamente favorable, porque una barrera energética (conocida como energía de activación) impide la transformación de reactivos en productos. Como muestra la siguiente figura (31), para poder convertir estos reactivos en productos, primero deben pasar la energía de activación. La probabilidad de que los reactivos puedan pasar esta barrera determina la velocidad de reacción.



**Figura 31:** Una barrera de activación impide la conversión de los reactivos en productos. Debido a esta barrera, la velocidad de reacción se ve limitada [54].

### 8.2.2 Energía de activación determina la Velocidad de reacción

Solo las especies que estén en estado de activación pueden someterse a la transición de reactivos a productos. Por consiguiente, la velocidad de conversión de reactivos a productos depende de la probabilidad de que un reactivo se encuentre en estado de activación. Aunque

está más allá del alcance de este trabajo, la mecánica estadística argumenta que la probabilidad de encontrar una especie química en la zona de activación es exponencialmente dependiente del tamaño de la barrera de activación:

$$P_{act} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (8.74)$$

Donde  $P_{act}$  es la probabilidad de encontrar un reactivo en la zona de activación,  $\Delta G$  es el tamaño de la barrera energética entre los reactivos y el estado de activación, es decir, la energía de activación ( $E_{act}$ ) en la imagen anterior (31),  $R$  es la constante del gas y  $T$  es la temperatura (K). Empezando con esta probabilidad, podemos describir la velocidad de reacción como un proceso estadístico que involucra a todos los reactivos disponibles que pueden participar en la reacción (por unidad de área), la probabilidad de encontrar esos reactivos en la región de activación y la frecuencia con la que esos reactivos se transforman en productos:

$$v_d = c_R * f_d * P_{act} = c_R * f_d * e^{-\frac{\Delta G_d}{RT}} \quad (8.75)$$

Donde  $v_d$  es la velocidad de reacción en la dirección reactivos-productos,  $c_R$  es la concentración superficial de las especies reactantes ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ ) y  $f_d$  frecuencia en la que los reactivos “caen” a productos, “decay rate” (en inglés). Esta frecuencia o ratio viene dado por el tiempo de vida de las especies activadas y la posibilidad de que se conviertan en productos en vez de volver a ser reactivos. (Una especie en el punto de activación puede “caer” hacia ambos lados).

$$f_d = \frac{P_{a \rightarrow p}}{\tau_a} \quad (8.76)$$

$P_{a \rightarrow p}$  es la probabilidad de que en el punto de activación o en el estado activo, la especie química se transforme en producto y  $\tau_a$  es el tiempo de vida de este estado activo. Cabe saber que el “decay rate” de reactivos a productos, es igual que el de productos a reactivos ( $f_d = f_i$ ).

Para simplificar, normalmente se asume que la probabilidad de conversión a reactivos o a productos es [25]:

$$P_{a \rightarrow p} = P_{a \rightarrow r} = \frac{1}{2} \quad (8.77)$$

Además,  $\tau_a$  se puede aproximar como  $h/2kT$ , donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $h$  es la constante de Planck. En este caso, se reescribe la primera expresión (8.76) como:

$$f_d = f_i = \frac{kT}{h} \quad (8.78)$$

Combinando esta última ecuación, con la expresión de la velocidad de una reacción:

$$v_d = c_R \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_d}{(RT)}} \quad (8.79)$$

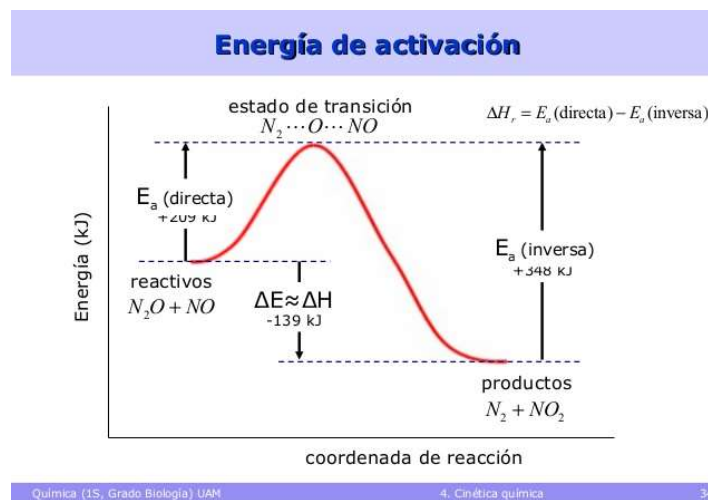
Cuando evaluamos la velocidad total de la reacción, se debe considerar la de la reacción directa (de reactivos a productos) y la inversa (de productos a reactivos).

$$v = v_d - v_i \quad (8.80)$$

Siendo  $v_d$  la velocidad de la reacción directa y  $v_i$  la velocidad de la reacción inversa y  $v$  la velocidad neta de la reacción.

En general, las velocidades de las reacciones directas e inversas pueden no ser iguales. Normalmente la barrera energética o energía de activación de la reacción directa es menor que la de la reacción inversa ( $\Delta G_d < \Delta G_i$ ).

$$v = c_R \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_d}{(RT)}} - c_P \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_i}{(RT)}} \quad (8.81)$$



**Figura 32:** Energía de activación de la reacción directa y de la reacción inversa.

Si analizamos la figura (32) anterior, se puede obtener una relación entre la energía libre total de la reacción y las energías de activación de la reacción directa e inversa, esta relación viene dada por la expresión:

$$\Delta G_{reacc} = \Delta G_d - \Delta G_i \quad (8.82)$$

Por tanto, se reescribe la ecuación de la velocidad neta de la reacción en función de la energía de activación de la reacción directa:

$$v = c_R \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_d}{(RT)}} - c_P \frac{kT}{h} e^{-\frac{(\Delta G_d - \Delta G_{reacc})}{(RT)}} = c_R f_d e^{-\frac{\Delta G_d}{(RT)}} - c_P f_i e^{-\frac{(\Delta G_d - \Delta G_{reacc})}{(RT)}} \quad (8.83)$$

Esta ecuación indica que la velocidad neta de reacción viene dada por las velocidades de las reacciones directa e inversa, y a su vez estas depende exponencialmente de la energía de activación.

### 8.2.3 Corriente de intercambio cuando la reacción se encuentra en equilibrio

La velocidad de reacción y la densidad de corriente están estrechamente relacionadas; si por ejemplo la reacción que tiene lugar en el cátodo de una pila DMFC:



Con una densidad de corriente cero, se podría llegar a pensar que no se está produciendo ningún tipo de actividad en el electrodo. Esto no es del todo cierto, ya que la reacción si se está produciendo. El problema es que la reacción inversa también se está llevando a cabo, y en este caso, a una misma velocidad que la directa, pero con sentido opuesto. Por lo tanto existe un equilibrio:



Por tanto, existe un ir y venir de los electrones desde y hasta el electrodo, esta densidad de corriente se denomina también corriente de intercambio.

Recopilando, la densidad de corriente “j” y la velocidad de reacción “v” están relacionadas a través de la ecuación (8.72):

$$j = nFv \quad (8.72)$$

Por ello, reescribiendo las densidades de corriente de la reacción directa y de la reacción inversa [33]:

$$j_d = nF c_R f_d e^{-\frac{\Delta G_d}{RT}} \quad (8.86)$$

$$j_i = nF c_P f_i e^{-\frac{(\Delta G_d - \Delta G_{reac})}{RT}} \quad (8.87)$$

En circunstancias de equilibrio termodinámico reconocer que las densidades de corriente de la reacción directa e inversa deben ser iguales, para que la densidad de corriente neta sea cero ( $j = 0$ ). En otras palabras:

$$j_d = j_i = j_0 \text{ (en equilibrio)} \quad (8.88)$$

Llamaremos  $j_0$  a la densidad de corriente de intercambio para la reacción. A pesar de que en equilibrio la velocidad neta de la reacción es cero ( $v = 0$ ), ambas reacciones, tanto la inversa como la directa tienen lugar a una velocidad caracterizada por  $j_0$ , a esto se le conoce como equilibrio dinámico.

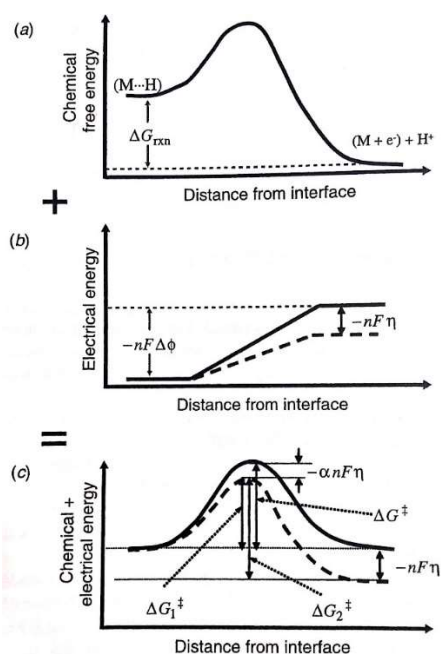
## 8.2.4 Relación de la corriente y voltaje: Ecuación de Butler-Volmer

Una propiedad fundamental de las reacciones electroquímicas es la habilidad de manipular el “tamaño” (magnitud) de la energía de activación alterando el potencial o voltaje de la celda. Como las especies con carga se ven involucradas o bien como reactivos o como productos en una reacción electroquímica y la energía libre de estos es sensible al voltaje de celda. Por tanto, alterando el voltaje se puede cambiar la energía libre de estas especies, cambiando el tamaño de la barrera de activación.

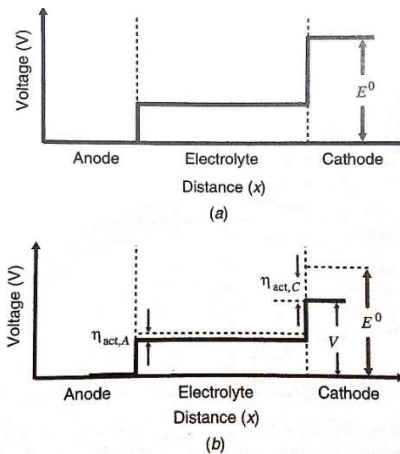
La figura (33) ilustra esta idea. Si se omite el beneficio debido al potencial de Galvani a lo largo de la reacción en la intercara electrodo-electrolito, se puede alterar el voltaje de polarización para favorecer la reacción directa y por tanto a la velocidad de esta. Sacrificando parte del voltaje termodinámico disponible, produciendo una corriente desde nuestra pila de combustible. Los potenciales de Galvani en el ánodo y el cátodo deben ser reducidos, no necesariamente en igual medida, para poder extraer una corriente de la pila de combustible. La figura (34) muestra como reduciendo el potencial de Galvani de ánodo y cátodo se obtiene un potencial (voltaje) neto menor.

Como muestra la figura (33.c), disminuyendo el potencial de Galvani una cantidad  $\eta$  se reduce la barrera de activación directa ( $\Delta G_d < \Delta G$ ) y aumenta la de la inversa ( $\Delta G_i < \Delta G$ ), esto es lo que se conoce como pérdida por activación. Una inspección más minuciosa de esta figura muestra que la barrera de activación directa se reduce una cantidad  $\alpha nF\eta$ , mientras que la inversa aumenta  $(1 - \alpha)nF\eta$ .

El valor de  $\alpha$  depende en la simetría de la barrera de activación, se denomina coeficiente de transferencia y expresa como el cambio en el potencial eléctrico (E) a lo largo de la reacción en la intercara cambia la magnitud de la barrera directa respecto a la inversa. Este valor siempre está entre 0 y 1 [25]. Para reacciones simétricas,  $\alpha = 0.5$ . Para la mayoría de reacciones electroquímicas  $\alpha$  varía de 0.2 a 0.5 [14].



**Figura 33:** Si el potencial de Galvani a lo largo de la intercara se reduce, la energía libre de la reacción directa se verá favorecida por encima de la inversa. Mientras que la energía química (a) del sistema es la misma que al principio, cambiando el potencial eléctrico (b) y aumenta el balance de la energía de activación entre la reacción directa e inversa (c) [33].



**Figura 34:** Extraer una corriente neta de una pila de combustible requiere un sacrificio de potencial catódico y anódico [33].

En equilibrio, las densidades de corriente de las reacciones directa e inversa vienen dadas por  $j_0$ . Cuando no estemos en equilibrio se reescriben las densidades de corriente teniendo en cuenta los cambios en las barreras directa e inversa:

$$j_d = j_0 e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \quad (8.89)$$

$$j_i = j_0 e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \quad (8.90)$$

Consecuentemente, la densidad de corriente neta será:

$$j = j_0 \left( e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right) \quad (8.91)$$

Aunque no parezca obvio, esta ecuación asume que la concentración de reactivos y productos en el electrodo no se ven afectados por la velocidad neta de la reacción. (Recordando que  $j_0$  depende de  $c_R$  y  $c_P$ ; ver ecuaciones (8.86) y (8.87)) Pero en realidad, la velocidad neta afectará a las concentraciones superficiales de los reactivos y productos. Por ello, se puede explícitamente reflejar la dependencia de la concentración de la densidad de corriente de intercambio en nuestra ecuación:

$$j = j_0^0 \left( \frac{c_R}{c_R^0} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - \frac{c_P}{c_P^0} e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right) \quad (8.92)$$

Donde:

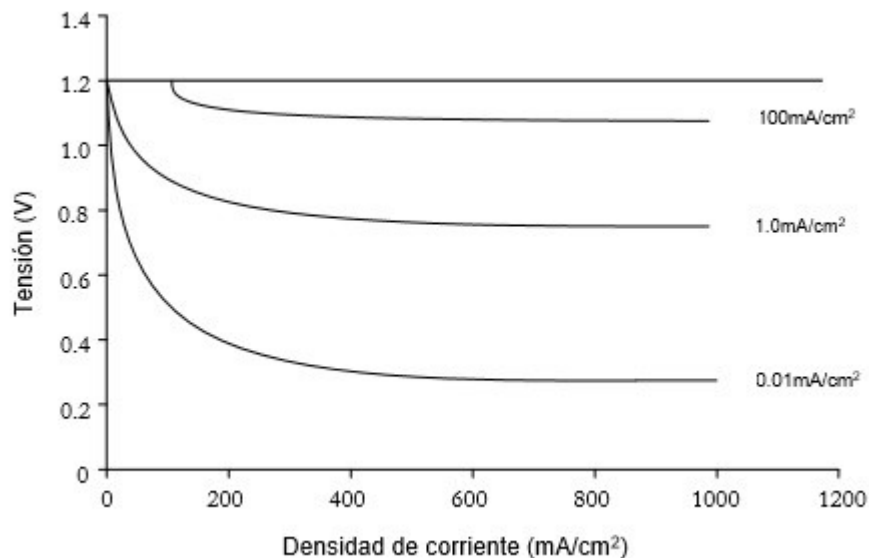
- $\eta$  es la pérdida de voltaje, se puede expresar como  $(E - E_r)$ , donde  $E_r$  es el potencial reversible o de equilibrio, que para una pila de combustible toma el valor de 0 V en el ánodo y 1.219 V en el cátodo, y  $E$  es el potencial en el electrodo.
- $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica

- $c_R, c_P$  son las concentraciones superficiales de las especies reactantes
- $j_0^0$  es la densidad de corriente en una concentración estándar (o de referencia) de especies reactantes ( $c_R^0, c_P^0$ )

Esta ecuación se conoce como la ecuación de Butles-Volmer, y se considera la piedra angular de la cinética electroquímica. Se utiliza para describir como la corriente y voltaje están relacionados en un sistema electroquímico. Básicamente establece que la corriente producida en una reacción electroquímica aumenta exponencialmente con la sobretensión de activación [25][33].

La sobretensión de activación es una etiqueta que se le pone a  $\eta$ , reconociendo que  $\eta$  representa el voltaje sacrificado (perdido) para sobreponerse a la barrera de activación asociada con la reacción electroquímica. (Normalmente escribiremos  $\eta$  como  $\eta_{act}$ ). Por tanto, la ecuación de Butler-Volmer indica que si se quiere obtener más electricidad (corriente) de nuestra pila de combustible, se debe pagar un precio en términos de pérdida de voltaje [14].

La siguiente figura (35) muestra el funcionamiento de la ecuación de Butler-Volmer:



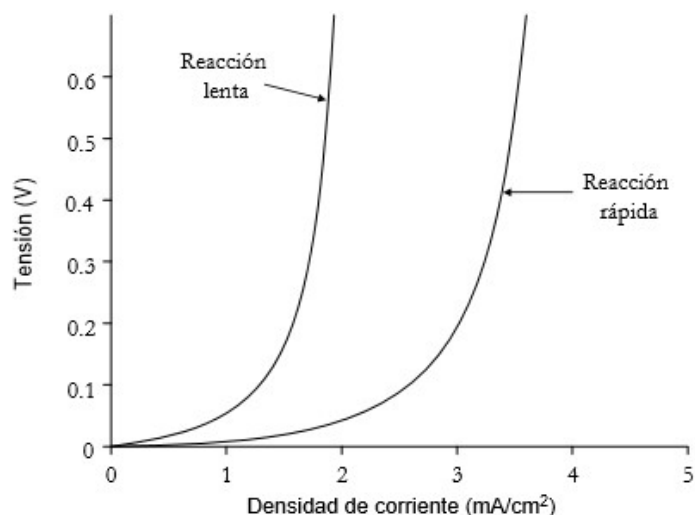
**Figura 35:** Gráfica de la tensión de celda frente a la densidad de corriente, asumiendo solamente pérdidas por activación en los electrodos para tres valores distintos de  $j$  [14].

La ecuación de Butler-Volmer se puede aplicar a todas las reacciones químicas que ocurren en un paso “single-step” o a las que ocurren en varios pero donde uno de los pasos es mucho más lento que el resto, puesto que como ya se sabe, la velocidad de una reacción estará limitada por la velocidad de su paso más lento. Pero para “multi-step” donde cada uno tiene aproximadamente la misma velocidad, modificaciones en la ecuación de Butler-Volmer son necesarias, aunque esto está más allá de nuestras capacidades. Aún para estas últimas, podemos utilizar la ecuación actual como una primera aproximación.

### 8.2.5 Corriente de intercambio y Electrocatálisis: Como mejorar el rendimiento cinético

Una vez que se ha explicado los conceptos de la cinética de la reacción y por qué ocurren las pérdidas de activación. Se buscaran formas de mejorar el rendimiento de una pila de combustible para luego poder utilizarlos en el desarrollo de la pila DMFC.





**Figura 36:** Diagrama de Tafel para una reacción electroquímica lenta y otra rápida [14].

Visto todo lo anterior y coincidiendo con la anterior figura, queda claro que para aumentar el rendimiento cinético de nuestra pila de combustible, se aumentará  $j_0$ . Recopilando  $j_0$  representa el ratio de intercambio entre los reactivos y productos durante el equilibrio, se puede definir utilizando tanto la reacción directa como la inversa. Por simplicidad, tomamos la reacción directa (incluyendo los efectos de la concentración superficial):

$$j_0 = nF c_R f_d e^{-\frac{\Delta G_d}{RT}} \quad (8.93)$$

Examinando la ecuación, nos queda claro que algunos términos no son modificables, estos son:  $n, F, R$  y  $f_d$  (*no lo suficiente*). Por tanto, solo hay tres formas de poder aumentar la densidad de corriente en equilibrio, de hecho, hay cuatro, aunque este último método no se puede observar con la ecuación previa [25]:

- Aumentar la concentración de los reactivos  $c_R$ .
- Disminuir la barrera de activación  $\Delta G_1$ .
- Aumentar la temperatura  $T$ .
- Aumentar el número de posibles lugares de reacción (por ejemplo, utilizando un material más áspero que provoque que haya más puntos en contacto, aumentando así el número total de reacciones), en otras palabras, aumentar el área efectiva de contacto del electrodo.

A continuación se explican los distintos métodos.

- **Aumentar la concentración superficial de los reactivos:**

En el capítulo anterior, se llegó a la conclusión de que el beneficio termodinámico por aumentar la concentración de los reactivos es mínimo, debido a la forma logarítmica de la ecuación de Nernst. En cambio, el beneficio cinético por aumentar la concentración de los reactivos es significativo, con un impacto lineal en vez de logarítmico.

Al utilizar pilas con unas condiciones de operación de presión altas, se puede aumentar la concentración superficial de los reactivos, aumentando así la eficiencia cinética, el problema es que las pérdidas también aumentan significativamente.

En pilas de combustible reales, la concentración de los reactantes afecta generalmente al trabajo, debido a varias razones.

La primera, muchas pilas utilizan aire en vez de oxígeno puro en el cátodo, debido a que el aire está compuesto por 21% de oxígeno, las pérdidas serán 5x mayores utilizando aire en vez de oxígeno puro.

Segundo, la concentración de los reactantes tiende a disminuir en el electrodo cuando opera en régimen de alta densidad de corriente (como se mostrará en el apartado de transporte de masa). Esencialmente, los reactantes están siendo consumidos en el electrodo más rápido de lo que se reponen, esta interacción entre cinética y transporte de masa es la clave de las pérdidas por concentración que se estudiarán más adelante [25].

- **Disminuir la barrera de activación:**

Una disminución de la barrera de activación representa la influencia del catalizador en la superficie del electrodo, un catalizador es aquel que disminuye considerablemente el punto de activación aumentando así la velocidad de la reacción sin variar la concentración.

Los catalizadores más utilizados son los del grupo del platino (Pt, Pd, Ir y Rh).

Debemos ser conscientes que una variación de la barrera de activación, también modifica  $\alpha$ , ya que se basa en la simetría de la energía libre [25]. La ecuación de Butler-Volmer predice que si aumenta  $\alpha$  también lo hará la densidad de corriente. Por ello, catalizadores con un  $\alpha$  alto se elegirán frente a catalizadores con bajo  $\alpha$ .

- **Aumentar la temperatura:**

Según la ecuación (8.93) un aumento de la temperatura también resultará en un aumento de la densidad de corriente. Al aumentar la temperatura de la reacción, aumentará la energía térmica disponible en el sistema; todas las partículas del sistema se moverán y vibrarán con mayor intensidad.

El mayor nivel de actividad térmica aumenta la probabilidad de que un determinado reactivo tenga la energía suficiente para alcanzar el punto de activación, aumentando la velocidad de la reacción. Al igual que con la barrera de activación, aumentar la temperatura tiene un efecto exponencial en la densidad de corriente.

En la práctica, es un poco más complicado que lo descrito anteriormente.

Con altos niveles sobre potenciales, aumentar la temperatura puede disminuir la densidad de corriente [25]. Ya que al, contrario que con la densidad de corriente, aumentar la temperatura reduce el sobre potencial de activación. Por tanto, a niveles de sobre potencial lo suficientemente altos, este efecto contrarresta la ganancia en densidad de corriente. En concreto, para sobre potenciales superiores a  $\Delta G_d/\alpha nF$ , aumentar la temperatura ya no es de ayuda.

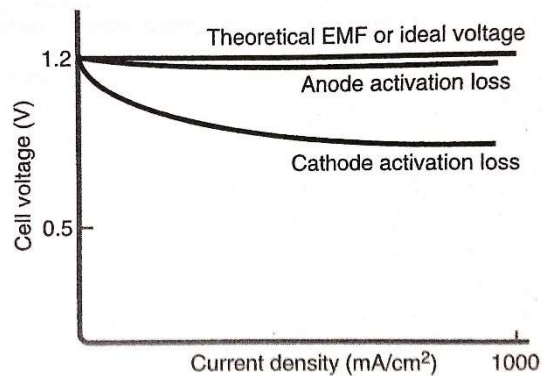
- **Aumentar el área efectiva de contacto del electrodo:**

Aunque no se deduce directamente de la ecuación (8.93), el cuarto método para aumentar la densidad de corriente es aumentar el área de contacto para así aumentar el número de reacciones totales. Recordando, la densidad de corriente representa la densidad por unidad de área. Si el área de un electrodo es extremadamente áspera (desigual), el área superficial real del electrodo puede ser mucho mayor que el área geométrica.

### 8.2.6 Ecuaciones de Tafel

Con la ecuación de Butler-Volmer, para que se lleve a cabo una reacción electroquímica, es necesario que exista una cierta diferencia de tensión desde el equilibrio. Esta diferencia de tensión o polarización está directamente relacionada con la lentitud de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos, ligada, a su vez, con la barrera de activación que tienen que superar todas las reacciones para iniciarse.

Las pérdidas por activación se producen tanto en el ánodo como en el cátodo, pero la reducción del oxígeno requiere superar unas barreras más elevadas y, por lo tanto, se trata de una reacción mucho más lenta que la oxidación del metanol. Por ello, la reacción de reducción del oxígeno es la única que se considera para calcular la polarización de activación. La siguiente figura (37) muestra las pérdidas tanto en el ánodo como en el cátodo:



**Figura 37:** Contribuciones del ánodo y cátodo a las pérdidas por activación [33].

Todo esto se determina con la ecuación de Tafel, el cual, en 1905 tras una serie de resultados experimentales, llegó a la conclusión de que las sobre tensiones en la superficie de un electrodo siguen un patrón general, es decir, eran unas leyes empíricas basadas en la observación; y no fue hasta más tarde donde la teoría cinética proporcionó una explicación teórica para estas ecuaciones. Estas ecuaciones son previas a la ecuación de Butler-Volmer, es decir, las ecuaciones de Tafel sirvieron para desarrollar la de Butler-Volmer.

Las ecuaciones de Tafel son unas aproximaciones realizadas para valores pequeños y grandes de la pérdida de activación ( $\eta_{act}$ ), pero la aproximación para pequeños valores no es muy útil para realizar ningún cálculo debido a los errores experimentales como corrientes impuras, pérdidas óhmicas y efectos del transporte de masa, que hacen difícil medir valores de densidad de corriente. Por ello, normalmente valores de densidad de corriente se extraen de valores altos del sobre potencial [33].

- Cuando  $\eta_{act}$  es grande (más de 50 mV a 25°C), el segundo término de la ecuación de Butler-Volmer es despreciable. En otras palabras, la reacción directa domina:

$$j = j_0 e^{\frac{\alpha n F \eta_{act}}{RT}} \quad (8.94)$$

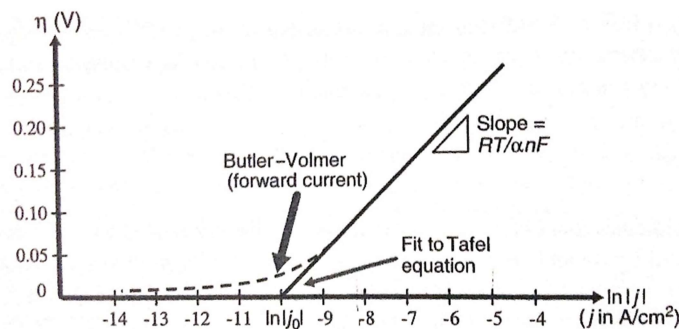
Resolviendo para  $\eta_{act}$ :

$$\eta_{act} = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln(j_0) + \frac{RT}{\alpha nF} \ln(j) = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (8.95)$$

Por tanto una representación de  $\eta_{act}$  contra  $\ln j$  resultaría en una línea recta. Se puede determinar  $j_0, \alpha$  ajustando la línea de  $\eta_{act}$  versus  $\ln j$  o  $\log j$ . Para ello, generalizaremos la ecuación anterior:

$$\eta_{act} = a + b \log j \quad (8.96)$$

Esto es lo que se conoce como la ecuación de Tafel, y  $b$  se conoce como la pendiente de Tafel.



**Figura 38:** Gráfica que muestra la pendiente de Tafel para una reacción hipotética. Se observa como se desvía la ecuación de Tafel de la de Butler-Volmer para pequeñas densidades de corriente [33].

### 8.3. Transporte de carga en una pila de combustible

El capítulo anterior trataba sobre uno de los pilares de la generación de electricidad en reacciones electroquímicas, la producción y consumo de carga mediante semirreacciones. En este capítulo también se tratará un tema de vital importancia, el transporte de carga desde el electrodo donde se produce, hasta el electrodo en el que se consumen; en otras palabras, “cierra el circuito” de un sistema electroquímico.

Utilizando lo aprendido hasta ahora, se sabe que hay dos tipos principales de especies con cargas: electrones e iones. Como ambas están involucradas en una reacción electroquímica, ambas deben ser transportadas. El transporte de electrones e iones es totalmente distinto, en parte debido a la diferencia de masa. En la mayoría de las pilas de combustible, el transporte de iones es mucho más complicado que el de electrones; por ello centraremos los esfuerzos principalmente en la conductividad iónica.

La resistencia al transporte de carga resulta en una pérdida de voltaje, y como esta pérdida de voltaje obedece a la ley de Ohm, se denomina pérdida óhmica o pérdidas resistivas.

Para poder hablar de pérdida de voltaje primero se debe introducir una serie de términos y ecuaciones que más adelante se usarán para determinar las pérdidas óhmicas.

Primero, la cantidad de carga que fluye a través de un material se denomina “flujo” y se denota con el símbolo “ $J$ ”. Flujo de carga es un tipo especial de flujo que mide la cantidad de carga que atraviesa un material por unidad de área y tiempo. Las unidades más típicas son  $C/cm^2 \cdot s$ . Con estas unidades se aprecia que el flujo de carga es similar a densidad de carga.

Para denotar que el flujo de carga representa una densidad de corriente y que tiene distintas unidades al flujo molar, se le otorga el símbolo "j".

$$j = z_i F J \quad (8.97)$$

La cantidad  $z_i F$  es necesaria para convertir de un flujo molar  $J$  a un flujo de carga  $j$ , donde  $z_i$  es el número de carga del elemento transportado (Por ejemplo es +1 para  $\text{Na}^+$ ) y  $F$  es la constante de Faraday.

En cualquier material, una fuerza debe estar actuando para que los elementos transportadores (los electrones e iones móviles en un material, por ejemplo) de carga se desplacen. Si no hay ninguna fuerza en estos elementos, no hay razón por la que se deban mover, la ecuación que gobierna el transporte de carga (en una dimensión) es

$$J_i = \sum_k M_{ik} F_k \quad (8.98)$$

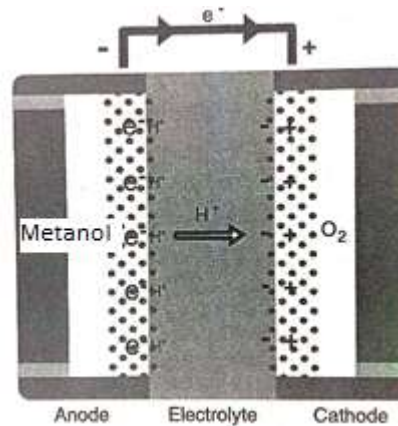
Donde:

- $J_i$  representa el flujo de la especie  $i$ .
- $F_k$  representa las  $k$  diferentes fuerzas que actúan sobre  $i$ .
- $M_{ik}$  son los coeficientes de acoplamiento entre la fuerza y el flujo.

Los coeficientes de acoplamiento son una propiedad tanto de la especie en movimiento como del material por el que se mueve o fluye esta especie. Esta ecuación general es válida para cualquier tipo de transporte (ya sea de masa, de carga, etc.).

En las pilas de combustible hay tres fuerzas principales que dan lugar al transporte de carga: Fuerzas eléctricas (como las representadas por una diferencia o gradiente de potencial  $dV/dx$ ), fuerzas químicas (como las representadas por un gradiente de potencial químico  $d\mu/dx$ ) y fuerzas mecánicas (debidas a un gradiente o diferencia de presión  $dP/dx$ ) [33].

Como ejemplo, consideren la pila DMFC que se muestra en la siguiente figura (39). Mientras el metanol reacciona en la pila, protones y electrones se acumulan en el ánodo y a su vez se consumen protones y electrones en el cátodo. La producción/consumo de electrones en los dos electrodos tiene como consecuencia la aparición de un gradiente o diferencia de potencial que guía el transporte de electrones desde el ánodo hasta el cátodo a través de un circuito externo. En el electrolito, la acumulación y consumo de protones crea tanto un gradiente de voltaje como uno de concentración.



**Figura 39:** Esquema transversal de la acumulación de protones y electrones en el ánodo y la reducción de los mismos pero en el cátodo [33].

En los electrodos metálicos, solo un gradiente de voltaje guía el transporte de los electrones. No obstante, en el electrolito, tanto un gradiente de concentración (potencial químico) como uno de voltaje (potencial eléctrico) guían el transporte de protones. En prácticamente todas las situaciones, la fuerza eléctrica domina en el transporte de iones, es decir, el efecto eléctrico de los protones que se acumulan/vacían es más importante que el efecto químico. A continuación se lleva a cabo una pequeña comparación entre los efectos de ambos:

$$j_c = zFD \frac{dc}{dx} = zFD \frac{c_0}{L} \quad (8.99)$$

$$j_v = \sigma \frac{dV}{dx} = \left( \frac{c(zF)^2 D}{RT} \right) \frac{V}{L} \quad (8.100)$$

Donde:

- $j_c$  es el flujo de carga debido al gradiente de concentración
- $j_v$  es el flujo de carga debido a la diferencia de voltaje
- $D$  es la difusividad y  $\sigma$  es la conductividad
- $L$  es el grosor del material
- $c_0$  es "bulk concentration" (concentración total) de protones

Igualando y despejando en función de  $V$  (el voltaje requerido para producir un transporte de carga equivalente):

$$V = \frac{RT}{zF} \quad (8.101)$$

Por tanto, en condiciones estándar y para una  $z=1$ , el valor del voltaje necesario a lo largo del grosor del material para producir una fuerza de transporte equivalente a la máxima fuerza de transporte química (debida a la concentración) es de 25.7mV. Es por ello, que las fuerzas eléctricas gobiernan en el transporte de carga y no las fuerzas químicas.

A continuación se adjunta una tabla que sirve con resumen de los procesos de transporte relevantes en el transporte de carga:

Proceso de Transporte	“Driving” force	Coefficiente de acoplamiento	Ecuación
Conducción	Gradiente de potencial eléctrico, $\frac{dV}{dx}$	Conductividad $\sigma$	$J = \frac{\sigma}{ z_i F} \frac{dV}{dx}$
Difusión	Gradiente de concentración, $\frac{dc}{dx}$	Difusividad D	$J = -D \frac{dc}{dx}$
Convección	Gradiente de presión, $\frac{dp}{dx}$	Viscosidad $\mu$	$J = \frac{Gc}{\mu} \frac{dp}{dx}$

**Tabla 5:** Diferentes modos de transporte y fuerzas que los producen [33].

Para el caso donde el transporte de carga está dominado por fuerzas eléctricas, se reescribe la ecuación como:

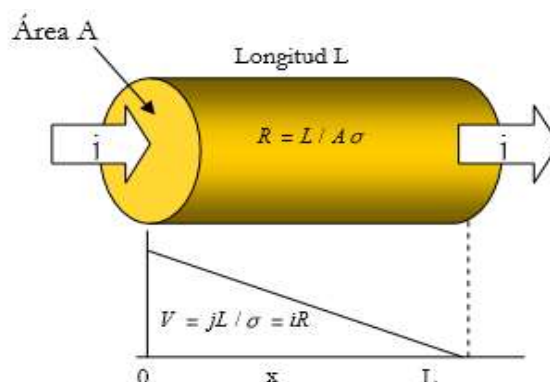
$$j = \sigma \frac{dV}{dx} \quad (8.102)$$

Donde  $j$  representa el flujo de carga (no un flujo molar),  $\frac{dV}{dx}$  es el campo eléctrico que provoca el transporte de carga y  $\sigma$  es la conductividad, que mide la propensión o inclinación de un material a permitir flujo de carga en respuesta a un campo eléctrico.

### 8.3.1 Transporte de carga resulta en pérdida de voltaje

El transporte de carga es un fenómeno que describe el modo en que las cargas eléctricas se desplazan a través de una pila de combustible. Por desgracia, no se trata de un proceso exento de pérdidas, estas pérdidas aparecen por imperfecciones en los materiales conductores que llevan asociadas ciertas resistencias intrínsecas al flujo de las cargas.

Como ya se estudió antes, los dos tipos de cargas principales que participan en este proceso son los electrones y los iones hidrógeno, cuyo movimiento a través de la pila va directamente relacionado a lo que se conoce como polarización resistiva. Estas pilas pueden minimizarse utilizando una membrana lo más fina posible, así como materiales de elevada conductividad y conexiones de baja resistencia.



**Figura 40:** Transporte de carga a lo largo de un conductor uniforme de sección A, longitud L y conductividad (sigma) [33].

Vease el conductor uniforme de la figura superior (40), este conductor tiene un área transversal constante  $A$  y una longitud  $L$ . Aplicando este ejemplo a nuestra ecuación de transporte de carga:

$$j = \sigma \frac{V}{L} \quad (8.103)$$

Resolviendo en función de  $V$ :

$$V = j \left( \frac{L}{\sigma} \right) \quad (8.104)$$

Se observa que esta ecuación es similar a la ley e ohm:  $V = iR$ . De hecho, como el flujo de carga (densidad de corriente) y la intensidad de corriente  $i$  están relacionadas con la expresión (8.71) podemos reescribir la ecuación (8.104) como:

$$i = jA \quad (8.71)$$

$$V = i \left( \frac{L}{A\sigma} \right) = iR \quad (8.105)$$

Donde  $L/A\sigma$  es la resistencia  $R$  del conductor. El voltaje  $V$  de esta ecuación representa el voltaje que se debe aplicar a fin de transportar la carga a un ratio dado por  $i$ . Por tanto, este voltaje representa una pérdida, es el voltaje gastado o sacrificado para poder llevar a cabo el transporte de carga. Esta pérdida de carga aparece por la resistencia intrínseca de nuestro conductor hacia el transporte de carga, como encarna:

$$\sigma = 1/\rho \quad (8.106)$$

Donde  $\rho$  es la resistividad del material.

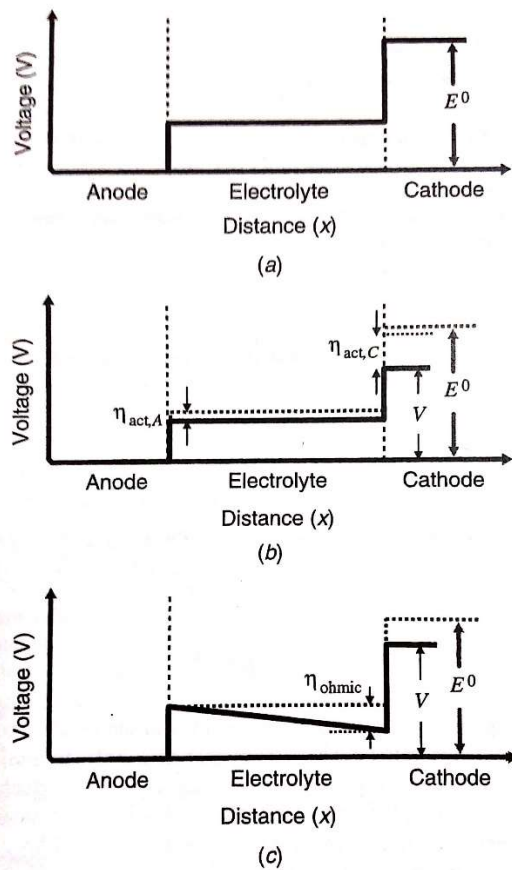
Como hicimos en el capítulo anterior, utilizamos el símbolo  $\eta$  para denotar la pérdida, por tanto la pérdida resistiva u Óhmica será:

$$\eta_{ohm} = iR_{ohm} = i(R_{electron} + R_{ion}) = i(R_{e^-} + R_{H^+}) \quad (8.107)$$

Como la resistencia de los iones al transporte de carga suele ser mayor que la de los electrones, la resistencia debida al ion de hidrógeno suele dominar.

Es importante saber que aunque el voltaje total de la celda aumenta del ánodo al cátodo, el voltaje entre la parte anódica del electrolito y la catódica debe disminuir, para que así aparezca un gradiente de voltaje y como consecuencia se produzca el transporte de carga [33]. Esto se muestra en la siguiente figura (41):





**Figura 41:** (a) Hipotético perfil de voltaje de una pila de combustible termodinámicamente en equilibrio. (b) Efecto de las pérdidas de activación del ánodo y cátodo sobre el voltaje ideal. (c) Efecto de las pérdidas óhmicas en la pila de combustible [33].

### 8.3.2 Características de la resistencia de transporte de carga

Como indica la ecuación (8.107), el transporte de carga hace que el voltaje decrezca linealmente con el aumento de corriente.

La resistencia en las pilas de combustible tiene varias propiedades importantes.

La primera, es geoméricamente dependiente, como la ecuación (8.105) muestra claramente, la resistencia varía con el área. La resistencia también varía con el grosor, es por ello que el electrolito se hace lo más fino posible.

Adicionalmente, las resistencias de una pila de combustible son aditivas; pérdidas resistivas que ocurren en diferentes lugares de una pila se pueden sumar (como si estuvieran en serie).

Por último, el componente iónico del electrolito domina en las resistencias de la pila, para ello, desarrollo de mejores conductores iónicos es clave para aumentar el rendimiento de la pila.

- **Resistencia varía con el Área:**

Ya que las pilas de combustible se comparan generalmente en función del área utilizando densidad de corriente en vez de corriente, es generalmente necesario utilizar un área normalizada para tratar las pérdidas óhmicas. Esta área normalizada, también conocida como ASR (area-specific resistance) se mide en  $\Omega \cdot cm^2$  [33]. Utilizando ASR, las pérdidas resistivas se pueden calcular como:

$$\eta_{ohmic} = j(ASR_{ohmic}) = j(A_{fuel\ cell}R_{ohmic}) \quad (8.108)$$

Debido a que una pila grande tiene un área mucho mayor para que la atraviese la corriente su resistencia es mucho menor que la de una pila pequeña, pero si multiplicamos la resistencia por el área, obtendremos la ASR, y los valores serán más similares.

- **Resistencia varia con el Grosor:**

Si nos referimos a la ecuación (8.105), también es aparente que la resistencia se escala también con el grosor del conductor además de con el área transversal. Si normalizamos utilizando ASR:

$$ASR = \frac{L}{\sigma} \quad (8.109)$$

Cuanto más fino sea el conductor, menor será la resistencia. Por tanto, el objetivo es reducir el recorrido de los iones entre el ánodo y el cátodo. Aunque reducir el grosor del electrolito aumente el rendimiento de la pila de combustible, hay una serie de restricciones prácticas que limitan el tamaño mínimo del electrolito. Las más importantes son:

- a) **Integridad mecánica.** Para electrolitos sólidos, la membrana no puede ser tan fina que pueda romperse, ya que puede resultar en error catastrófico el mezclar el combustible con el oxidante.
- b) **No uniformes.** Si el grosor de la membrana varía mucho a lo largo de la pila, en las zonas más finas se concentrarán más iones y puede aumentar el deterioro de la membrana.
- c) **Fuel crossover.** Mientras se reduce el grosor del electrolito, el “crossover” de reactantes puede aumentar, creando corrientes parasitarias que aumentan las pérdidas considerablemente cuando la demanda de corriente es pequeña, se denomina efecto crossover.
- d) **Resistencia de contacto.** Parte de la resistencia del electrolito está asociada con la intercara electrodo-electrolito. Esta resistencia es independiente del grosor del electrolito.
- e) **Ruptura dieléctrica.** Último límite físico para el grosor del electrolito y viene dado por las propiedades de ruptura dieléctrica del electrolito. Este límite se alcanza cuando el electrolito es tan fino que el campo eléctrico a través de la membrana excede el campo de ruptura dieléctrico del material.

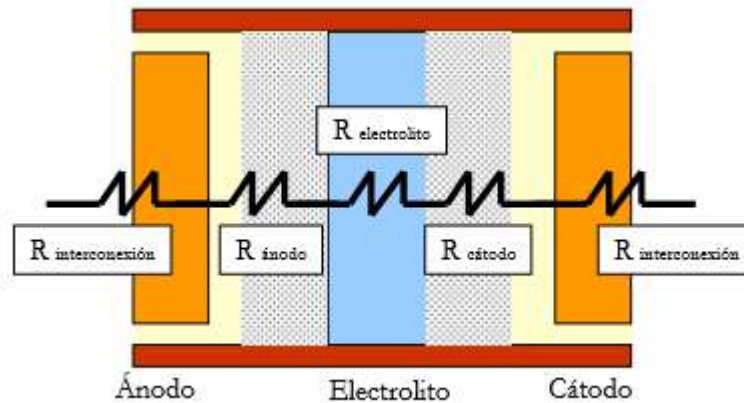
Juntando todas las limitaciones anteriores, obtenemos un grosor de entre 10 y 100  $\mu m$  según el material del que este hecho el electrolito.

- **Las resistencias de las pilas de combustible son aditivas**

Como muestra la figura (42) conceptualmente, la resistencia total que presenta una pila de combustible es en verdad una combinación de las resistencias en los distintos componentes de la pila.

Dependiendo en la precisión que sea necesaria, es posible asignar resistencias individuales a las interconexiones eléctricas, ánodo-electrodo, cátodo-electrodo, ánodo-capa catalítica, etc. Es posible atribuir resistencias de contacto asociadas a las intercara entre las distintas capas (layers) de la pila de combustible.

Como la corriente creada debe fluir en serie a través de la pila de combustible, la resistencia total de la pila es simplemente la suma de las resistencias de cada región. Desafortunadamente, en la práctica resulta muy difícil distinguir entre todas las fuentes de pérdidas resistivas.



**Figura 41:** La resistencia Óhmica total que presenta una célula de una pila de combustible al paso de la corriente, es en realidad suma de las resistencias que ofrecen cada uno de los componentes del apilamiento. Como las conexiones son en serie, la resistencia total de la pila es suma lineal de las resistencia [46].

Variaciones en las resistencias de contacto, procesos de ensamblaje y las condiciones de operación, hacen que sea difícil predecir la resistencia total de la pila de combustible. Estos factores hacen que resulte complicado la caracterización de una pila, y enfatizan la necesidad de caracterización de una pila in situ. Aún con todas estas dificultades prácticas, se sabe que la resistencia del electrolito es la que domina en el cómputo global de resistencias, es decir, es la mayor.

- **Resistencia iónica (electrolito) es la dominante**

Pilas de combustible bien diseñadas tienen un ASR total de alrededor  $0.05-0.10 \Omega \cdot cm^2$ , y la resistencia del electrolito supone la gran parte de esta. Si el grosor del electrolito no se puede reducir, reducir las pérdidas óhmicas depende en encontrar excelentes conductores iónicos (con una alta conductividad  $\sigma$ ). Desafortunadamente, desarrollar buenos conductores iónicos es un desafío, los tres electrolitos más utilizados son: acuosos, polímeros y cerámicos (a continuación los electrolitos poliméricos, ya que el que hemos utilizado (Nafion) para nuestra DMFC es de ese tipo). Los mecanismos de conductividad y las propiedades de los materiales de estos tres electrolitos son bastante diferentes.

Pero, antes de hablar de los tres tipos de electrolitos debemos entender el concepto de conductividad.

### 8.3.3 Conductividad

La conductividad cuantifica la habilidad de un material para permitir el flujo de carga bajo un campo eléctrico, en otras palabras, es una medida de lo bien que se acomoda un material al transporte de carga. La conductividad de un material se ve afectada por dos factores principales: el número de portadores de carga disponibles para ser transportados y la movilidad de estos en el material. La siguiente ecuación define  $\sigma$  en función de ambos factores:

$$\sigma_i = (|z_i|F)c_i u_i \quad (8.110)$$

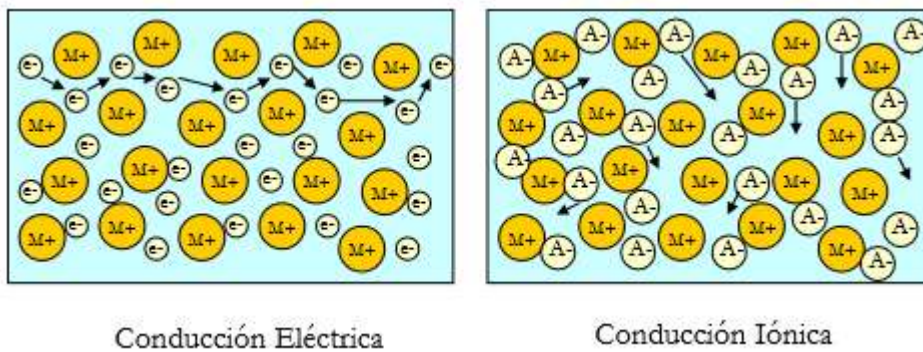
Donde:

- $c_i$  representa la concentración molar de los portadores de carga (número de portadores disponibles por unidad de volumen)
- $u_i$  es la movilidad de los portadores de carga en el material
- La cantidad  $|z_i|F$  es necesaria para convertir de unidades molares a culombios. El valor absoluto nos asegura que la conductividad será siempre positiva.

Debido a que los mecanismos de conducción iónica y de electrones son muy diferentes, se explicarán sus diferencias y cómo se comportan en el material.

- **Conductividad Iónica versus Eléctrica**

Diferencias en la naturaleza fundamental de electrones e iones nos llevan a diferencias en los mecanismos de conducción. La siguiente imagen muestra las diferencias entre la conducción eléctrica y la iónica.



**Figura 42:** Esquema del Funcionamiento de la conducción eléctrica y la conducción iónica. Los electrones se mueven “empujándose” unos a otros a través de todo el material, mientras que los iones se mueven ocupando espacios [33].

La imagen de la izquierda ilustra la libertad de movimiento de los electrones en un conductor metálico. En este modelo, los electrones de valencia asociados con los átomos de metal se desprenden de la estructura y son libres para moverse. En contraste, la imagen de la derecha ilustra el modelo de “salto” (hopping en inglés) de los iones en un material conductor. La estructura cristalina de este conductor consiste tanto de iones positivos como negativos, los cuales se encuentran fijos en sus respectivas posiciones cristalográficas. Ocasionalmente, defectos como la ausencia de átomos (vacantes) o el exceso de átomos (intersticial) ocurren en el material, y el transporte de carga se logra con el “salto” de estos defectos en el material [33].

La diferencia estructural entre ambos tipos de conductores junto con las diferencias en el transporte de carga de iones y electrones, produce estas grandes diferencias en la movilidad y concentración de los portadores de carga. Las principales diferencias de los conductores las explicamos a continuación.

Para un conductor de electrones simple, como un metal, el modelo de Drude predice que la movilidad de los electrones libres en el metal estará limitada por “scattering” (dispersión) [33]:

$$u = \frac{q\tau}{m} \quad (8.111)$$

Donde:

- $\tau$  el tiempo entre los eventos de dispersión
- $m$  es la masa del electrón ( $9.11 \times 10^{-31}$  kg)
- $q$  es la carga unitaria del electrón ( $1.68 \times 10^{-19}$  C)

Introduciendo los resultados de la movilidad de electrones (8.111) en la expresión de la conductividad (8.110):

$$\sigma = \frac{|z_e|Fc_e q\tau}{m} \quad (8.112)$$

La concentración del portador de carga en el material se puede calcular a través de la densidad de electrones libres. En general, cada átomo metálico contribuirá con un electrón.

Sin embargo, para los iones, la movilidad en el material es dependiente del ratio en el que los iones pueden "saltar" de posición a posición en la estructura. Este "ratio de salto", así como la velocidad de reacción del capítulo anterior, se activa exponencialmente. La efectividad del proceso de salto se caracteriza con la difusividad (D) del material:

$$D = D_0 e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (8.113)$$

Donde:

- $D_0$  es una constante que refleja la frecuencia con la que se intenta saltar.
- $\Delta G$  es la barrera de activación del proceso de salto.
- R, T son la constante del gas y la temperatura a la que se encuentra, respectivamente.

La movilidad general de los iones en un electrolito sólido viene dada por la expresión:

$$u = \frac{|z_i|FD}{RT} \quad (8.114)$$

Insertando la ecuación de movilidad en la de conductividad:

$$\sigma = \frac{c(z_i F)^2 D}{RT} \quad (8.115)$$

La concentración del portador de carga en un electrolito está controlado por la densidad de defectos, la mayoría de los electrolitos conducen vía vacantes, estas se introducen intencionadamente en la estructura gracias al "doping".

Si comparamos las ecuaciones de la conductividad en metales y electrolitos veremos que los valores que se obtienen en un electrolito son menores que para un metal. Como ya hemos

mencionado previamente, el transporte de iones es mucho más complicado que el de electrones. Por tanto, es vital centrarse en encontrar mejores electrolitos, y para ello se explicarán los tipos de electrolitos, en concreto, los poliméricos.

- **Conductividad iónica en polímeros**

En general, el transporte iónico en polímeros sigue la relación exponencial descrita en las ecuaciones (8.113) y (8.115). Si juntamos ambas ecuaciones, se obtiene:

$$\sigma T = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (8.116)$$

Donde:

- $\sigma_0$  representa la conductividad referencia.
- $E_a$  representa la energía de activación (eV/mol) ( $E_a = \Delta G/F$ )

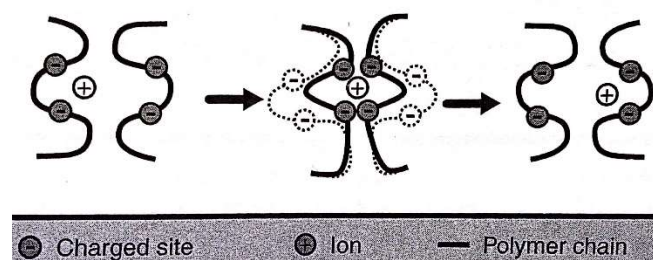
Como indica esta ecuación, la conductividad aumenta exponencialmente aumentando la temperatura. Gran parte de los polímeros obedecen este modelo.

Para que un polímero sea un buen conductor iónico, debería, como mínimo, tener las siguientes propiedades estructurales:

- Presencia de cargas fijas
- Presencia de volumen libre, es decir, vacantes libres.

Las cargas fijas deberían ser opuestas a las de los iones en movimiento (si el ion es +, la carga fija -), asegurando así que se mantiene el balance de carga a lo largo del polímero. Las cargas fijas se convierten en centros donde los iones en movimiento pueden ser aceptados o soltados. En una estructura polimérica, maximizar la concentración de cargas fijas es crítico para asegurar una alta conductividad. No obstante, la adición excesiva de cadenas cargadas iónicamente puede degradar la estabilidad mecánica del polímero, haciendo que sea no apto para uso en pilas de combustible.

Las vacantes libres se correlacionan con la organización espacial del polímero. En general, un polímero típico tiene una estructura que no es completamente densa. Pequeñas estructuras porosas (o espacios libres) casi siempre existirán. Este espacio libre aumenta la habilidad de los iones para moverse a lo largo del polímero. Aumentando el volumen libre en un polímero, aumenta el rango de pequeñas vibraciones estructurales, estas pueden resultar en transferencia física de iones de un lugar a otro del polímero (ver figura 43).

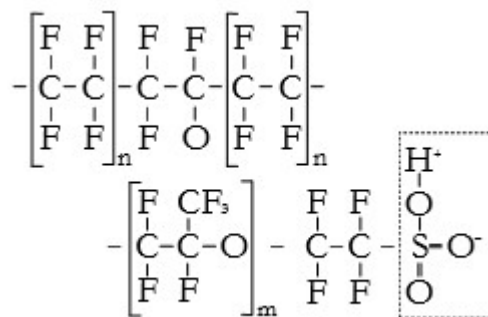


**Figura 43:** Esquema del transporte de iones entre cadenas de polímeros. Pequeños segmentos del polímero pueden vibrar en el espacio libre, induciendo el transporte de iones de un lugar a otro [33].

Debido a los efectos producidos por las vacantes libres, las membranas poliméricas exhiben una conductividad iónica bastante alta comparada con las de otros materiales, como los cerámicos. Además también produce otro efecto (conocido como “vehicle mechanism”), en este mecanismo, los iones hidrógeno se mueven a través del polímero conducidos por una sustancia o especie, en nuestro caso, esta sustancia será el agua.

Los iones hidrógeno se mueven mucho más fácilmente a través del polímero cuando hay presencia de humedad, ya que éstos se amarran a las moléculas de agua y se desplazan junto con ellas. Por lo tanto, no es difícil imaginar que la cantidad de agua contenida en la membrana polimérica de una pila DMFC es fundamental para lograr que funcione correctamente.

El Nafión (PTFE), exhibe una alta conductividad de iones hidrógeno debido al “vehicle mechanism”. Como ya se vio previamente en este trabajo, el Nafión (cuya estructura se muestra en la figura 44) es el electrolito más popular e importante utilizado en pilas DMFC, a continuación se revisan sus propiedades.



**Figura 44:** Estructura del Nafion, derivado del PTFE [46].

El Nafión además de por Teflón está compuesto por ácido sulfónico ( $SO_3^-H^+$ ), el Teflón proporciona resistencia mecánica mientras que las cadenas de ácido sulfónico proporcionan centros de carga para el transporte del ion hidrógeno. La figura (44) ilustra la estructura microscópica del Nafión:

En presencia de agua, los iones hidrógeno en los poros forman ion hidronio ( $H_3O^+$ ) y se desprenden de las cadenas sulfanadas. Cuando existe suficiente agua en los poros, el ion hidronio puede transportar en la fase acuosa. Por ello el Nafión presenta una alta conductividad iónica, pero para ello debe estar adecuadamente hidratado, no obstante, el Nafión absorbe grandes cantidades de agua, pudiendo llegar a aumentar su volumen en un 22% [32][33]. Ya que la conductividad y el contenido de agua están estrechamente relacionados, determinar el contenido de agua es esencial para el correcto funcionamiento de la membrana.

El contenido en agua del Nafión ( $\lambda$ ), se define como la relación entre el número de moléculas de agua y el número de cargas  $SO_3^-H^+$ , y puede determinarse utilizando la humedad relativa del vapor de agua en condiciones de equilibrio ( $a_w$ ):

$$a_w = \frac{p_w}{p_{sat}} \quad (8.117)$$

Donde:

- $p_w$  es la presión parcial real el vapor de agua del sistema.
- $p_{sat}$  es la presión de saturación del vapor de agua a la temperatura de operación.

Cuando la presión parcial del vapor de agua  $p_w$  de un flujo de gas se acerca a la presión de saturación para una temperatura dada, el vapor de agua empezará a condensarse, generando gotas de agua. En otras palabras, se puede afirmar que la humedad relativa es del 100% cuando  $p_w = p_{sat}$  [25], donde  $p_{sat}$  es una función dependiente de la temperatura:

$$\log_{10} p_{sat} = -2.1794 + 0.02953T - 9.1837 * 10^{-5}T^2 + 1.4454 * 10^{-7}T^3 \quad (8.118)$$

Donde la presión de saturación  $p_{sat}$  viene dada en bares (1 bar = 100000 Pa) y la temperatura en grados centígrados.

Se han realizado experimentos que prueban que el término  $\lambda$  puede tomar valores que oscilan entre 0, cuando la membrana de Nafión está completamente deshidratada, y 22, cuando está saturada. Como hemos visto la presión de saturación depende fuertemente de la temperatura, y a su vez el término  $\lambda$  está estrechamente relacionado con  $p_{sat}$ , por lo que el contenido en agua depende fundamentalmente de la temperatura de operación [33]. Se puede expresar mediante la siguiente ecuación, la relación entre el contenido en agua y la humedad relativa:

$$\lambda = \begin{cases} 0.0043 + 17.81a_w - 39.85a_w^2 + 36.0a_w^3 & \text{para } 0 < a_w < 1 \\ \lambda = 14 + 1.4(a_w - 1) & \text{para } 1 < a_w \leq 3 \end{cases} \quad (8.119)$$

$$(8.120)$$

Como se ha mencionado previamente, la conductividad y el contenido en agua están fuertemente relacionados en el Nafión, por tanto, la conductividad y la temperatura también lo están. En general, la conductividad iónica aumenta linealmente con el aumento del contenido en agua y exponencialmente con el aumento de la temperatura (como muestran los valores experimentales de las siguientes figuras) [32][40]:

$$\sigma(T, \lambda) = \sigma_{303K}(\lambda) e^{\left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right]} \quad (8.121)$$

Donde:

- $\sigma_{303K}(\lambda) = 0.005193\lambda - 0.00326$
- $\sigma$  es la conductividad iónica de la membrana (S/cm).
- $T$  es la temperatura en (K).

Si la conductividad del Nafión varía con el contenido de agua, es lógico pensar que la resistividad también lo hará. Por tanto, la resistencia total de una membrana la podemos calcular integrando la resistencia local de la membrana en función de su grosor ( $t_m$ ):

$$R_m = \int_0^{t_m} \rho(z) dz = \int_0^{t_m} \frac{dz}{\sigma[\lambda(z)]} \quad (8.122)$$



Donde:

- $t_m$  es el grosor de la membrana polimérica (cm).
- $\rho$  es la resistividad de la membrana polimérica.
- $\sigma$  es la conductividad de la membrana polimérica.

El contenido en agua varía a lo largo de la membrana de Nafión debido a varios factores. Lo más importante es el hecho de que los protones que viajan entre los poros del Nafión normalmente arrastran moléculas de agua con ellos. Este fenómeno se conoce como arrastre electro osmótico.

El grado en que este proceso se lleva a cabo se cuantifica utilizando el coeficiente de arrastre electro osmótico ( $n_{arr}$ ), que se define como el número de moléculas de agua que acompañan a los protones en movimiento ( $n_{arr} = n_{H_2O}/H^+$ ).

$$n_{arr} = n_{arr}^{sat} \frac{\lambda}{22} \quad \text{para } 0 \leq \lambda \leq 22 \quad (8.123)$$

Donde:

- $n_{arr}^{sat}$  es el arrastre electro osmótico en condiciones de saturación.
- $\lambda$  es el contenido en agua.

Obviamente, la cantidad de agua arrastrada por protón depende de la cantidad de agua existente en la membrana. Medidas experimentales indican que  $n_{arr} = 2.5 \pm 0.2$  entre 30 y 50°C en Nafión completamente hidratado, cuando  $\lambda = 22$  (saturación). Por tanto podemos considerar  $n_{drag}^{sat} \approx 2.5$  [32][40].

Conocimientos sobre el coeficiente de arrastre electro osmótico, permiten estimar el flujo de agua arrastrada desde el ánodo al cátodo cuando una densidad de corriente  $j$  fluye a través de la pila DMFC [32]:

$$J_{H_2O, arr} = 2n_{arr} \frac{j}{nF} \quad (8.124)$$

Donde:

- $J_{H_2O, arr}$  representa el flujo molar de agua arrastrada (mol/s·cm<sup>2</sup>).
- $j$  es la densidad de corriente que opera en la pila (A/cm<sup>2</sup>)
- $nF$  convierte la densidad de corriente en flujo de hidrógeno (flujo molar), la  $n$  convierte de flujo de metanol a flujo de protones.

En una pila DMFC, el arrastre electro osmótico mueve el agua desde el ánodo al cátodo; el agua entonces se acumula en el cátodo, pero cuando el cátodo se satura, una cierta cantidad de agua fluye hacia el ánodo a través de la membrana, produciendo lo que se conoce como difusión inversa o “back diffusion” en inglés. Este fenómeno ocurre porque la concentración de agua en el cátodo es muy superior a la del ánodo, debido además al hecho de que el agua se produce en el cátodo tras la reacción electroquímica. La difusión inversa contrarresta el arrastre electro osmótico. Conducido por el gradiente de concentración de agua

ánodo/cátodo, el flujo de difusión inversa de agua se puede determinar con la siguiente expresión:

$$J_{H_2O,inv} = -\frac{\rho_s}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad (8.125)$$

Donde:

- $\rho_s$  es la densidad en seco del Nafión ( $0.00197\text{kg/cm}^3$ ).
- $M_m$  es el peso equivalente del Nafión ( $1\text{kg/mol}$ ).
- $D_\lambda$  es la difusividad del agua en la membrana.
- $z$  es la dirección en la que se desplazan las moléculas de agua.

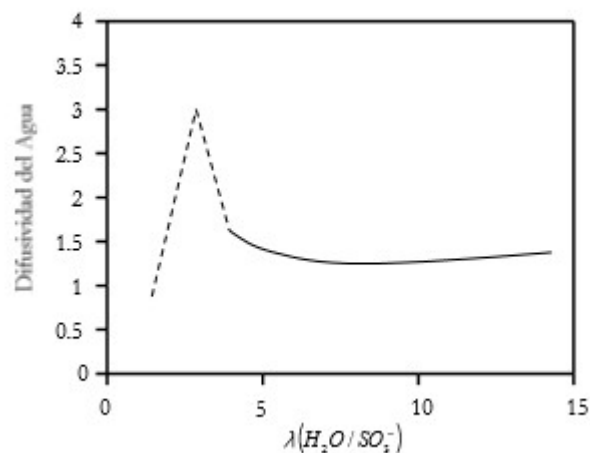
El flujo neto de agua a través de la membrana será la suma de los dos flujos de agua producidos por el arrastre electro osmótico y de difusión inversa (8.124) y (8.125), la expresión queda:

$$J_{H_2O} = 2n_{arr} \frac{j}{nF} - \frac{\rho_s}{M_m} D_\lambda(\lambda) \frac{d\lambda}{dz} = 2n_{arr}^{sat} \frac{j}{nF} \frac{\lambda}{22} - \frac{\rho_s}{M_m} D_\lambda(\lambda) \frac{d\lambda}{dz} \quad (8.126)$$

El término  $D_\lambda(\lambda)$  enfatiza la fuerte dependencia que tiene el contenido en agua de la membrana sobre la difusividad de esta. Experimentalmente, mediante técnicas de resonancia magnética, esta dependencia se ha medido como [40]:

$$D_\lambda = e^{2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)} \times (2.563 - 0.33\lambda + 0.0264\lambda^2 - 0.000671\lambda^3) \cdot 10^{-6} \text{ para } \lambda > 4 \quad (8.127)$$

La parte exponencial describe la dependencia de la difusividad del Nafión respecto a la temperatura, mientras que el polinomio describe la dependencia respecto del contenido en agua [33][40]. De cualquier modo, el comportamiento de la difusividad del agua en Nafión, en función del contenido de agua, se puede observar en la siguiente gráfica (45).



**Figura 45:** Representación gráfica de la difusividad del agua en Nafión,  $D_\lambda$ , frente al contenido total de agua  $\lambda$ , medido a 303 K [33].

Una vez obtenidas las condiciones límite en la ecuación (8.119-8.120), se puede resolver la relación (8.126), que representa la cantidad total de agua de agua que atraviesa la

membrana polimérica. En esta ecuación habrá dos incógnitas,  $J_{H_2O}$  y  $\lambda$ . Por convenio se establece que  $J_{H_2O} = \alpha(i/n)$ , donde  $\alpha$  es una incógnita que representa la relación entre los flujos de hidrógeno y agua en el interior de la membrana polimérica.

$$\frac{d\lambda}{dz} = (2n_{arr}^{sat} \frac{\lambda}{22} - \alpha) \frac{jM_m}{nF\rho_s D\lambda} \quad (8.128)$$

Resolviendo se obtiene la expresión:

$$\lambda(z) = \frac{11\alpha}{n_{arr}^{sat}} + C e^{\left[ \frac{jM_m n_{arr}^{sat}}{22F\rho_s D\lambda} \right]} \quad (8.129)$$

En la ecuación previa, el término C representa una constante que se obtiene a partir de las condiciones de funcionamiento.

#### 8.4. Transporte de masa en una pila de combustible

Se ha explicado en el funcionamiento básico de una pila de combustible, que para producir electricidad, se debe suministrar combustible y un oxidante a la pila. Al mismo tiempo, los productos resultantes de las reacciones químicas deben removerse para evitar el colapso del sistema. Este proceso de suministro de reactivos y extracción de productos se conoce como transporte de masa.

Como tal, este proceso lleva asociadas unas pérdidas que se conocen como pérdidas por transporte de masa. Básicamente, cuando se conecta una pila y ésta demanda mucha potencia, es necesario suministrar más cantidad de reactivos para satisfacer las necesidades. Si se produjera algún fallo, el sistema se volvería inestable hasta detenerse.

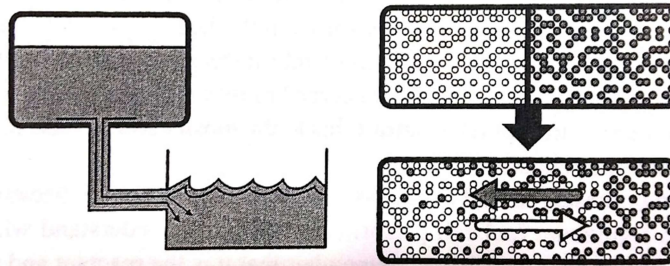
Por tanto, se puede definir las pérdidas por transporte de masa como las pérdidas asociadas a la incapacidad de la pila de combustible de para suministrar la potencia requerida, todo ello relacionado con posibles fallos en los sistemas de suministro de reactivos.

Para comprender correctamente los fundamentos de las pérdidas por transporte de masa, es conveniente señalar que el transporte de masa de las distintas especies se realiza de diferente manera en los electrodos y en los canales de flujo. La diferencia de tamaño produce diferencias en el mecanismo de transporte, por ejemplo, en los canales de flujo, las dimensiones suelen ser medidas en centímetros y milímetros, mientras que la porosidad de los electrodos se mide en micras. Por ello, el flujo de los gases reactivos en los canales de flujo está dominado por la convección, mientras que a una escala microscópica domina la difusión en los poros de los electrodos [33].

Es importante comprender la diferencia entre convección y difusión:

- Convección: movimiento de un volumen determinado de fluido bajo la acción de fuerzas mecánicas.
- Difusión: movimiento de distintas especies debido a un gradiente o diferencia de concentración.

La figura (46) ilustra las diferencias entre estos dos mecanismos de transporte de masa.

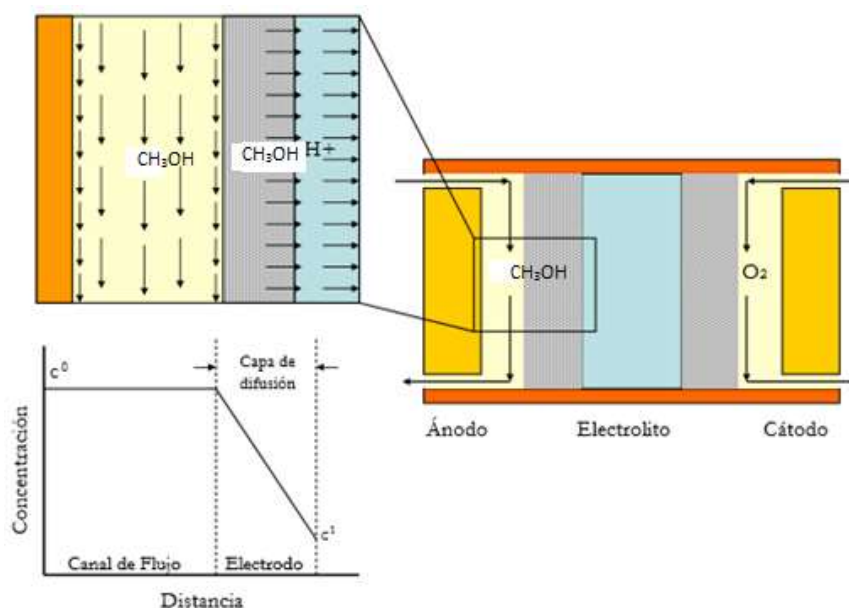


**Figura 46:** Convección frente a difusión. Izquierda, el transporte convectivo de un fluido mueve material desde la parte superior a la inferior del tanque. Derecha, un gradiente de concentración entre las partículas produce un transporte por difusión [33].

Por tanto, en convección aparecen unas fuerzas mecánicas responsables del transporte de masa en los canales de flujo. Estas fuerzas mecánicas que desplazan el volumen de fluido son aquellas impuestas por el usuario, que fuerzan al combustible y al oxidante a desplazarse a una determinada velocidad a través de las placas de difusión mediante aumentos de presión. La presión necesaria para desplazar una cierta cantidad de combustible u oxidante a través de los canales de flujo se puede calcular utilizando la dinámica de fluidos. En general, un aumento de la presión favorece el transporte de reactivos y la eliminación de productos, aunque una presión demasiado elevada puede acarrear varios problemas.

Por otro lado, los gradientes de concentración que dominan el transporte de masa en los electrodos aparecen debido al consumo y producción de metanol y oxígeno (en las pilas DMFC) en la capa catalítica. Las variaciones de concentración provocan cambios en las fuerzas de difusión responsables del transporte.

Como muestra la figura (47), el ánodo de una pila de combustible operando a una alta densidad de corriente consume vorazmente las moléculas de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Esto conduce a un agotamiento de metanol en los alrededores de la capa catalítica, extendiéndose al electrodo. El gradiente de concentración resultante proporciona las fuerzas para el transporte de metanol desde el electrodo a las zonas de reacción [4].



**Figura 47:** Esquema del suministro de reactivos a través de las capas de difusión en una pila DMFC [33].

Si se observa la línea que divide el flujo por convección del flujo dominado por difusión, es decir, la frontera entre el electrodo y los canales de flujo. En los canales, la convección sirve para mantener los gases bien mezclados, para que no aparezcan gradientes de concentración. Sin embargo, debido a efectos de rozamiento, la velocidad de este flujo de gases se aproxima a cero a medida que se aproxima a la frontera electrodo-canales de flujo (la velocidad se representa con el tamaño de las flechas). En ausencia de mezclado por convección, aparecen gradientes de concentración con el gas estancado (fruto de la reacción) en el electrodo. Se forma por tanto una región denominada capa de difusión.

Se van a separar las pérdidas en el electrodo y en los canales de flujo, para poder explicar adecuadamente los mecanismos que gobiernan el transporte de masa en cada elemento de la pila de combustible.

### 8.4.1 Transporte en el electrodo: Transporte por difusión

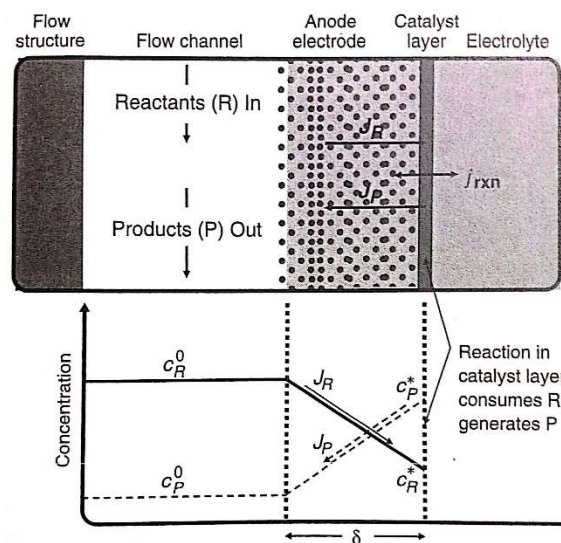
Técnicamente, el transporte de masa ocurre en la capa de difusión, pero se asume que el grosor del electrodo coincide con el grosor de la capa de difusión.

Anteriormente se explicó que una reacción electroquímica en un lado del electrodo y mezclado por convección en el otro producen gradientes de presión, y como consecuencia, la aparición de transporte por difusión en el electrodo. La siguiente figura muestra cómo tras la reacción electroquímica se consumen los reactivos (y se acumulan los productos) en la capa del catalizador. En otras palabras:

$$c_R^* < c_R^0 \quad y \quad c_P^* > c_P^0 \quad (8.130)$$

Donde:

- $c_R^*, c_P^*$  representan las concentraciones de los reactivos y productos en la capa del catalizador, respectivamente.
- $c_R^0, c_P^0$  representan las concentraciones iniciales en los canales de flujo, de los reactivos y productos respectivamente.



**Figura 48:** Esquema del Transporte de masa en el electrodo de una pila de combustible DMFC [33].

Esta reducción de los reactivos, junto con la acumulación de productos, afecta de dos formas al rendimiento de nuestra pila de combustible:

- a) **Pérdidas de Nernst:** el voltaje reversible de la pila disminuirá como predice la ecuación de Nernst, ya que la concentración de reactivos en la capa catalítica disminuye respecto a la concentración de los canales de flujo.
- b) **Pérdidas de Reacción:** las pérdidas por activación aumentaran por la misma razón que disminuye el voltaje reversible.

La combinación de estas dos pérdidas es lo que se conoce como pérdidas por transporte de masa o pérdidas por concentración. Por tanto, se debe conocer cuánto difieren las concentraciones, es lógico pensar que el transporte por difusión dependerá entonces de las propiedades físicas y químicas de las especies que intervienen en las reacciones.

Si se consideran los reactantes "i" y "j", la difusión de la primera especie a través de la segunda no solo depende de las propiedades de ésta, sino también de las propiedades de la segunda. Por este motivo, se introduce el coeficiente de difusión binaria  $D_{ij}$ , donde "i" es la especie que se difunde, y "j" la especie a través de la que ocurre la difusión. Para un sistema de dos gases, el coeficiente de difusión binaria, depende en gran medida de la temperatura, presión y masa molecular de ambas especies. Para presiones bajas, se puede obtener una expresión de la difusividad nominal gracias a la teoría cinética de los gases [4][33]:

$$p \cdot D_{ij} = a \left( \frac{T}{\sqrt{T_{ci}T_{cj}}} \right)^b (p_{ci}p_{cj})^{1/3} (T_{ci}T_{cj})^{5/12} \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \quad (8.131)$$

Donde:

- $p$  es la presión total (atm).
- $D_{ij}$  es el coeficiente de difusión binaria (cm<sup>2</sup>/s).
- $T$  es la temperatura (K)-
- $M_i$  y  $M_j$  son las masas molares de las distintas especies (g/mol).
- $T_{ci}, T_{cj}, p_{ci}, p_{cj}$  son las temperaturas (K) y presiones críticas (Pa) para las distintas especies.
- Donde  $a = 2.745 \cdot 10^{-4}$  y  $b = 1.823$  son constantes.

Por otro lado, las estructuras porosas tienden a dificultar el flujo continuo de los gases reactantes. Para poder realizar un modelado fiable, el flujo de difusión se debe corregir para tener en cuenta los efectos de las estructuras porosas, utilizando un parámetro conocido como difusividad efectiva [33]:

$$D_{ij}^{ef} = \varepsilon^{1.5} D_{ij} \quad (8.132)$$

Donde  $\varepsilon$  representa la porosidad de la estructura. Es una relación del espacio vacío respecto al volumen total de la estructura. Normalmente, la porosidad de los electrodos de una pila de combustible ronda el 40%.

Algunas veces, la ecuación (8.132) se modifica para expresarla en términos de la tortuosidad, un escalar representado por  $\tau$ , cuyo valor varía entre 1.5 y 10. Es la impedancia adicional que aparece debido al material con el que se fabrican los electrodos, y al intrincado de los canales de flujo [19].

$$D_{ij}^{ef} = \varepsilon^\tau D_{ij} \quad (8.133)$$

Para calcular el flujo de difusión, se utiliza la ecuación que aparece en la tabla (5) del anterior capítulo, así el transporte por difusión se puede describir como:

$$J_{dif} = -D \frac{dc}{dx} \quad (8.134)$$

Resolviendo en términos de las concentraciones de reactantes, y sustituyendo por la difusividad efectiva:

$$J_{dif} = -D^{ef} \frac{c_R^* - c_R^0}{\delta} \quad (8.135)$$

Donde  $\delta$  es el grosor del electrodo (capa de difusión). La ecuación puede resolverse para la concentración de reactantes en la capa del catalizador. Para ello, primero se pasa de flujo molar a flujo (multiplicando por  $nF$ ) como ya se hizo en ocasiones previas, y luego se resuelve:

$$j = -nFD^{ef} \frac{c_R^* - c_R^0}{\delta} \quad (8.136)$$

$$c_R^* = c_R^0 - \frac{j\delta}{nFD^{ef}} \quad (8.137)$$

Esta ecuación expresa que la concentración de reactivos en la capa del catalizador ( $c_R^*$ ) es menor que la concentración inicial en el canal de flujo ( $c_R^0$ ) y que esa cantidad depende del flujo de corriente, del grosor del electrodo y de la difusividad efectiva. Por tanto, cuanto mayor sea la densidad de corriente, mayor será la pérdida de concentración. Sin embargo, estas pérdidas pueden mitigarse reduciendo el grosor de la capa de difusión o aumentando la difusividad efectiva [33].

Resulta interesante considerar la situación en la que la concentración de los reactivos en la capa del catalizador sea cero. Este representa el caso límite para el transporte de masa. La pila nunca podrá soportar una densidad de corriente mayor a la que causa que la concentración de los reactivos disminuya hasta cero. Se denomina a esto, densidad de corriente límite de la pila de combustible ( $j_L$ ), y se calcula utilizando la ecuación (8.136) haciendo que  $c_R^* = 0$ :

$$j_L = nFD^{ef} \frac{c_R^0}{\delta} \quad (8.138)$$

Para aumentar la densidad de corriente límite en las pilas de combustible, se siguen dos estrategias en el diseño de las pilas:

- a) Asegurar un alto  $c_R^0$  (mediante el diseño de buenos canales de flujo que distribuyan igualmente los reactivos).
- b) Asegurar que  $D^{ef}$  sea grande y que  $\delta$  sea lo más pequeña posible (cuidadosamente optimizando las condiciones de operación de la pila, la estructura del electrodo y el grosor de la capa de difusión).

Mientras la densidad de corriente límite define el límite máximo de transporte de masa en una pila de combustible, pérdidas por concentración también ocurren a menores densidades de corriente. Como se ha visto previamente, las diferencias de concentración en la capa del catalizador afectan al rendimiento de dos formas:

- **La concentración afecta el voltaje de Nernst.**

La primera forma en la que la concentración afecta al rendimiento es a través de la ecuación de Nernst. Esto se debe a que el voltaje reversible real de una pila de combustible viene determinado por las concentraciones de reactivos y productos en el lugar donde ocurre la reacción, y no en las entradas (inlets) de combustible y oxidante [33].

Recopilando la ecuación de Nernst (8.62):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{productos}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reactivos}}^{v_i}} \quad (8.62)$$

Lo que se quiere calcular es la pérdida de voltaje debido al consumo de los reactivos en la capa de catalizador ( $\eta_{conc}$ ), en otras palabras, calcular cuánto varía el potencial de Nernst cuando se usa  $c_R^*$  en vez de  $c_R^0$ :

$$\eta_{conc} = E_{Nernst}^0 - E_{Nernst}^* = \left( E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{c_R^0} \right) - \left( E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{c_R^*} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_R^0}{c_R^*} \quad (8.139)$$

Recordar que  $c_R^0$  puede ser expresado en términos de la densidad de corriente límite (8.138) y a su vez,  $c_R^*$  se puede describir en función de la ecuación de difusividad (8.137):

$$\frac{j_L \delta}{nFD^{ef}} = c_R^0 \quad (8.140)$$

$$c_R^* = c_R^0 - \frac{j\delta}{nFD^{ef}} = \frac{j_L \delta}{nFD^{ef}} - \frac{j\delta}{nFD^{ef}} = \frac{\delta}{nFD^{ef}} (j_L - j) \quad (8.141)$$

Por tanto, el ratio será:

$$\frac{c_R^*}{c_R^0} = \frac{\frac{j_L \delta}{nFD^{ef}}}{\frac{j_L \delta}{nFD^{ef}} - \frac{j\delta}{nFD^{ef}}} = \frac{j_L}{j_L - j} \quad (8.142)$$

Sustituyendo este resultado en la expresión para  $\eta_{conc}$ , se obtiene el resultado final, las pérdidas por concentración debidas a la ecuación de Nernst:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{j_L}{j_L - j} \quad (8.143)$$

Para  $j \ll j_L$ , esta expresión implica que las pérdidas por concentración  $\eta_{conc}$  serán mínimas; sin embargo, a medida que  $j$  tiende a  $j_L$ ,  $\eta_{conc}$  aumenta drásticamente.



- **Concentración afecta a la cinética de la reacción**

Debido a que la cinética de la reacción también depende de la concentración de los reactivos, recopilando del capítulo anterior, la cinética de reacción se puede describir con la ecuación de Butler-Volmer (8.92):

$$j = j_0^0 \left( \frac{c_R}{c_R^0} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - \frac{c_P}{c_P^0} e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right) \quad (8.92)$$

Donde  $c_R$  y  $c_P$  son concentraciones arbitrarias de reactivos y productos respectivamente,  $j_0^0$  se mide en la concentración referencia de reactivos  $c_R^0$  y productos  $c_P^0$ .

Interesa en primer lugar la región de alta densidad de corriente, ya que es el lugar donde los efectos de la concentración son más significativos. Con altas densidades de corriente, el segundo término de la ecuación pasa a ser despreciable, obteniendo:

$$j = j_0^0 \frac{c_R}{c_R^0} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \quad (8.144)$$

Reescribiendo en términos de sobrepotencial de activación queda:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j c_R^0}{j_0^0 c_R} \quad (8.145)$$

En la sección anterior se vio que el objetivo es calcular la variación de voltaje debido al consumo de reactantes en la capa de catalizador. En otras palabras, calcular cuánto varía el sobrepotencial de activación.

$$\eta_{conc} = \eta_{act}^* - \eta_{act}^0 = \left( \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j c_R^0}{j_0^0 c_R^*} \right) - \left( \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{1}{c_R^0} \right) = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{c_R^0}{c_R^*} \quad (8.146)$$

Siguiendo el mismo procedimiento resulta en:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j_L}{j_L - j} \quad (8.147)$$

El resultado difiere de nuestra ecuación previa para las pérdidas por concentración, solo por un factor  $\alpha$ . Ya que los dos efectos son virtualmente idénticos, generalizando las pérdidas por transporte de masa de la siguiente forma:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{n F} \ln \frac{j_L}{j_L - j} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j_L}{j_L - j} = \frac{RT}{n F} \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \ln \frac{j_L}{j_L - j} \quad (8.148)$$

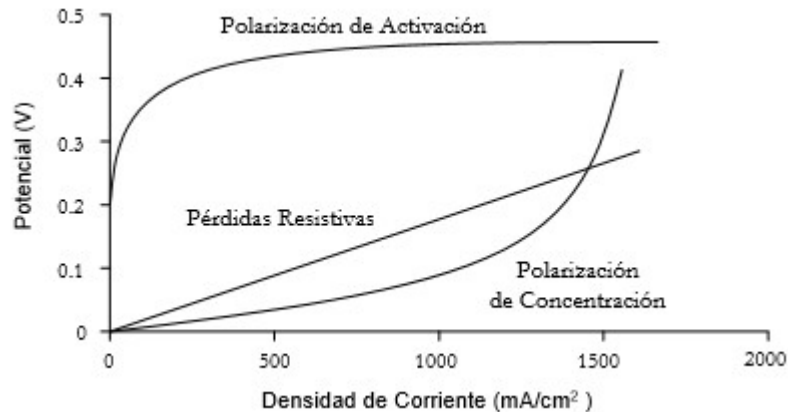
Escrito de forma general esto se convierte en:

$$\eta_{conc} = c \ln \frac{j_L}{j_L - j} \quad (8.149)$$

## 8.5. Sumatorio de polarizaciones

Una vez estudiados los tres tipos de pérdidas que intervienen en el funcionamiento de una pila de combustible, podemos realizar una gráfica que representa la proporción que existe entre ellas.

Como muestra la siguiente figura (49), las pérdidas por activación es la que más influye en la pérdida de potencial para cualquier densidad de corriente.



**Figura 49:** Pérdidas de Tensión en una Pila de Combustible [35].

Como se viene estudiando en estos apartados previos, la polarización de activación y la de concentración se dan a ambos lados de la pila de combustible, tanto en el ánodo como en el cátodo, por lo que utilizando la siguiente expresión, se pueden describir las pérdidas en una pila de combustible, como sumatorio de todas las pérdidas:

$$V_{cell} = E - (\eta_{act} + \eta_{conc})_{ánodo} - (\eta_{act} + \eta_{conc})_{cátodo} - \eta_{ohm} \quad (8.150)$$

Si ahora se introducen las ecuaciones relativas a los distintos tipos de polarizaciones vistos, se obtiene la relación entre la tensión de celda y la densidad de corriente, es decir, la tensión final real de salida de una pila:

$$E_{cell} = E - \frac{RT}{nF} \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \ln \frac{j_{L,a}}{j_{L,a} - j} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{j}{j_{0,a}}\right) - \frac{RT}{nF} \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \ln \frac{j_{L,c}}{j_{L,c} - j} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{j}{j_{0,c}}\right) - j(R_e + R_{H+}) \quad (8.151)$$

Donde:

- $E$  es la tensión reversible (tensión termodinámica) de celda, es decir, la tensión ideal (V).
- $R$  es la constante de los gases (8.314 J/mol·K).
- $R_e$  y  $R_{H+}$  son las resistencias por las que pasan los electrones y los iones hidrógeno, es decir, las resistencias del circuito externo e interno respectivamente ( $\Omega$ ). La resistencia del circuito externo es mucho menor que la del interno.

- $T$  es la temperatura de funcionamiento (K).
- $F$  es la constante de Faraday (96485 C/electrón-mol).
- $j$  es la densidad de corriente demanda, sumatorio de la densidad de corriente externa y la de crossover.
- $j_{L,a}$  y  $j_{L,c}$  representan la densidad de corriente límite del ánodo y cátodo respectivamente.
- $j_{0,a}$  y  $j_{0,c}$  representan la densidad de corriente de intercambio en el ánodo y cátodo respectivamente.
- $n$  es el número de electrones que intervienen en cada reacción.
- $\alpha$  es el coeficiente de transferencia (mide la simetría de la reacción), toma valores entre 0.5 y 1.

En la mayoría de casos prácticos solo se considera las pérdidas de activación del cátodo, ya que la reacción de reducción del oxígeno es unas diez veces más lenta que la de oxidación.

Considerando un planteamiento similar en lo que se refiere a pérdidas por concentración, ya que la distribución de la densidad de corriente para ambos lados de una pila de combustible nunca es uniforme, por tanto, se considera una única densidad de corriente límite para todo el conjunto de la celda.

Dicho esto, la siguiente expresión es una buena aproximación para poder calcular el voltaje de una celda:

$$E_{cell} = E - \frac{RT}{nF} \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \ln \frac{j_L}{j_L - j} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left( \frac{j}{j_{0,c}} \right) - j R_{tot} \quad (8.152)$$

## 9. Diseño de una Pila de Combustible

En este capítulo se detalla el diseño de una pila de combustible. Para ello, se describen los pasos seguidos, así como la justificación de las elecciones de componentes y sistemas.

Anteriormente se han explicado los distintos componentes de una pila de combustible, y como las geometrías, materiales... afectan al comportamiento de la pila. El componente principal de una pila no es otro que la MEA, por tanto, este apartado, se centra en el diseño y creación de una MEA, pero también se explicarán los dimensionados del resto de componentes.

Por último, se desarrollará un modelo en 3D de cada componente, así como su ensamblaje final, para tener una visión más clara de estos.

### 9.1. Dimensionado General

En primer lugar, se determinarán los parámetros principales de una pila de combustible, estos son:

- a. Potencia Nominal  $\approx 0.5 \text{ W}$
- b. Intensidad máxima  $\approx 1 \text{ A}$
- c. Tensión reversible  $\approx 1.21 \text{ V}$

Como se ha estudiado en apartados previos, la tensión ideal termodinámica que se puede extraer de una pila de combustible es de aproximadamente 1.21 V. Mientras que la tensión a circuito abierto de la pila DMFC variará en función de las condiciones de operación.

Puesto que este trabajo centra parte de sus objetivos en analizar experimentalmente una pila tipo DMFC, se someterá a la pila a distintos valores de intensidad de corriente, para poder así elaborar la gráfica de funcionamiento. Por ello, muchos de los parámetros ya han sido previamente dimensionados.

Se define superficie activa, como la superficie de la membrana, no confundirla con la superficie total de la pila.

La superficie activa de la pila será:  $9 \text{ cm}^2$

### 9.2. Dimensionado de la MEA

Previamente se explicó que el término MEA hace referencia al ensamblaje de la membrana con ambos electrodos, que consta por tanto, de la membrana de intercambio de protones, las capas catalíticas o capas activas y las capas difusoras (GDL).

Se decide utilizar Nafión 115 para nuestra membrana, debido a su relación coste-calidad y a sus propiedades físicas (por ejemplo: su espesor es menor que el del Nafión 117, como consecuencia mejorará la eficiencia de nuestra pila) que son idóneas para la realización de este trabajo.

Algunas de las propiedades del Nafión 115 se muestran en la siguiente tabla:

Membrane Type	Typical Thickness (microns)	Basis Weight (g/m <sup>2</sup> )
N-115	127	250
N-117	183	360
N-1110	254	500

*Tabla 6: Propiedades del Nafion 115 frente a otros [63].*

Property	Typical Value
<b>Physical Properties</b>	
Tensile Modulus, MPa (kpsi)	
50% RH, 23 °C	249 (36)
water soaked, 23 °C	114 (16)
water soaked, 100 °C	64 (9.4)
Tensile Strength, maximum, MPa (kpsi)	
50% RH, 23 °C	43 (6.2) in MD, 32 (4.6) in TD
water soaked, 23 °C	34 (4.9) in MD, 26 (3.8) in TD
water soaked, 100 °C	25 (3.6) in MD, 24 (3.5) in TD
Elongation at Break, %	
50% RH, 23 °C	225 in MD, 310 in TD
water soaked, 23 °C	200 in MD, 275 in TD
water soaked, 100 °C	180 in MD, 240 in TD
Tear Resistance - Initial, g/mm	
50% RH, 23 °C	6000 in MD, TD
water soaked, 23 °C	3500 in MD, TD
water soaked, 100 °C	3000 in MD, TD
Tear Resistance <sup>3</sup> - Propagating, g/mm	
50% RH, 23 °C	>100 in MD, >150 in TD
water soaked, 23 °C	92 in MD, 104 in TD
water soaked, 100 °C	74 in MD, 85 in TD
Specific Gravity	1.98
<b>Other Properties</b>	
Conductivity, S/cm	0.10 min
Available Acid Capacity, meq/g	0.90 min
Total Acid Capacity, meq/g	0.95 to 1.01

**Tabla7:** *Propiedades Físicas del Nafión 115 [63].*

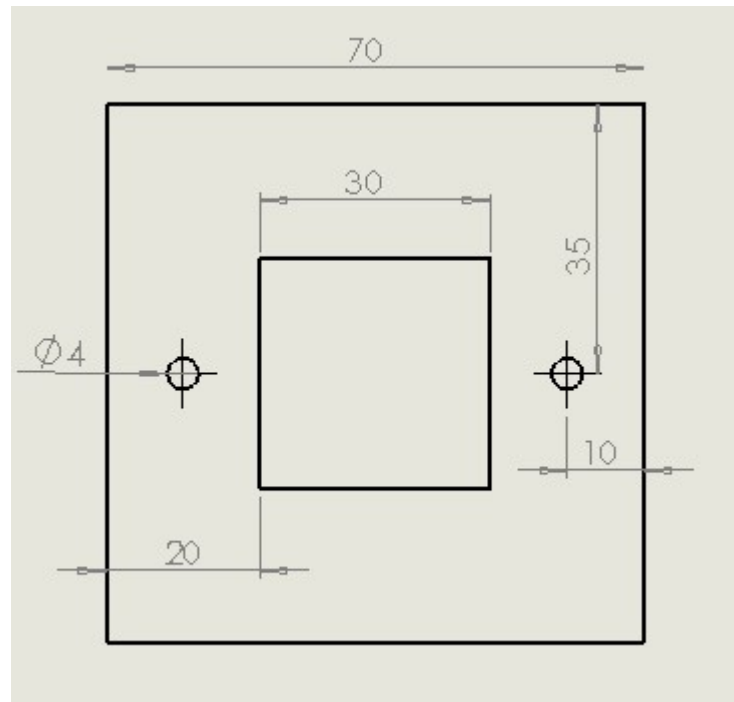
Se debe tener en cuenta que se aplicarán diferentes cantidades de platino en el cátodo y ánodo, debido principalmente a que la reducción del oxígeno que se produce en el cátodo es mucho más lenta que la oxidación del metanol en el ánodo y por ello necesitará más cantidad de catalizador.

Más adelante se explicará el proceso de creación de la capa de catalizador, así como los tratamientos pertinentes necesarios para obtener una membrana que funcione adecuadamente.

Las características de la MEA seleccionada son:

- Superficie activa:  $3 \cdot 3 = 9 \text{ cm}^2$
- Superficie total:  $7 \cdot 7 = 49 \text{ cm}^2$
- Carga de platino en el cátodo: 25.715 mg (Pt 70%)
- Carga de platino en el ánodo: 36 mg (Pt 50%)

A continuación se muestra una imagen (50) de la MEA:



**Figura 50:** Plano frontal con las medidas de la MEA fabricada para la DMFC. Las unidades están en mm.

### 9.3. Dimensionado de las Placas Bipolares

A continuación se seleccionarán el tipo de geometría y las dimensiones de las placas bipolares. Se ha explicado que las placas bipolares, son las encargadas de distribuir homogéneamente los gases reactantes (a través de los canales de flujo) por la superficie activa de la membrana. Por tanto, es lógico suponer que el área de los canales de flujo debe ser igual al área activa de la MEA, y para proporcionar solidez al ensamblaje, el área total de la MEA y de las placas difusoras debe ser igual.

Las características generales de la placa bipolar son por tanto:

- Superficie Total:  $49 \text{ cm}^2$
- Área de los canales de flujo:  $9 \text{ cm}^2$
- Material: Grafito.
- Espesor: 13mm

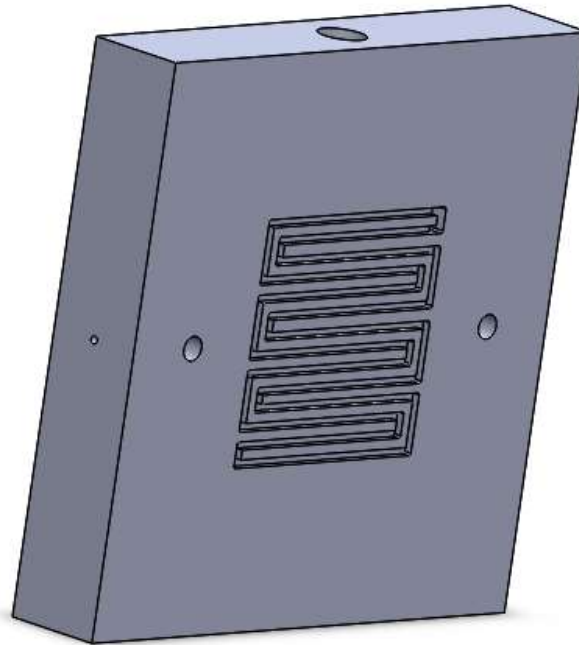
La topología de los canales de flujo es el diseño en serpentin, comúnmente el más utilizado debido a que los gradientes de presión que aparecen entre la entrada y la salida hace que sea más fácil extraer los productos.

Además, este diseño tiene un proceso de fabricación más simple, y cómo ya se ha explicado anteriormente, suele ser un proceso artesanal, por lo que la elección de un diseño simple reduce drásticamente los altos costes de producción que de por sí tienen las placas bipolares.

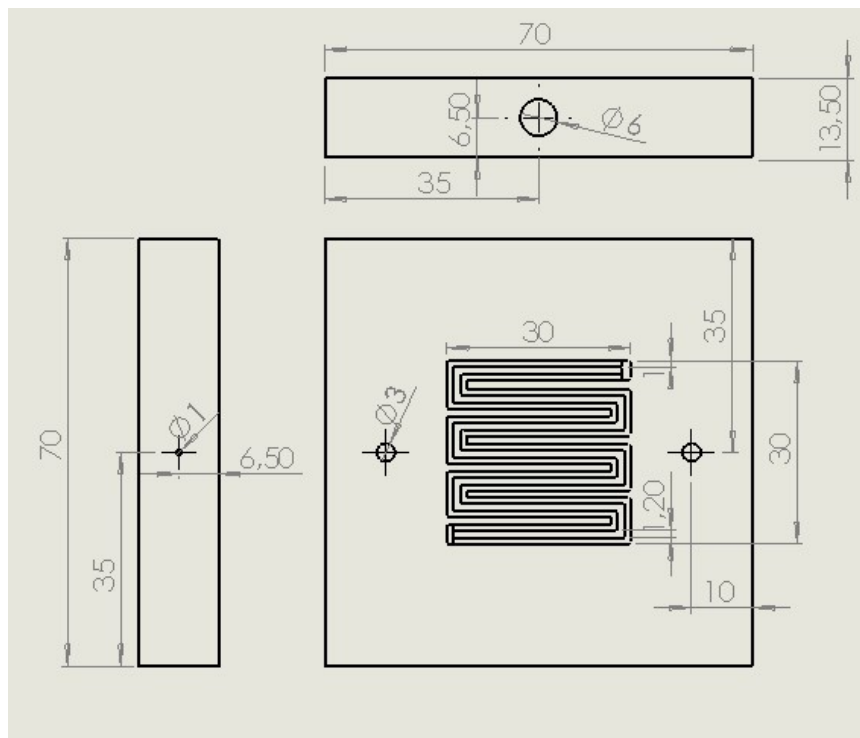
Las dimensiones de los canales serán:

- Profundidad: 1.5mm
- Ancho de los canales: 1mm

A continuación una imagen (51) en 3D de la placa bipolar, así como un plano (52) con las medidas de la placa y los canales.



**Figura 51:** Placa bipolar de la pila de combustible realizada en Solid Works.

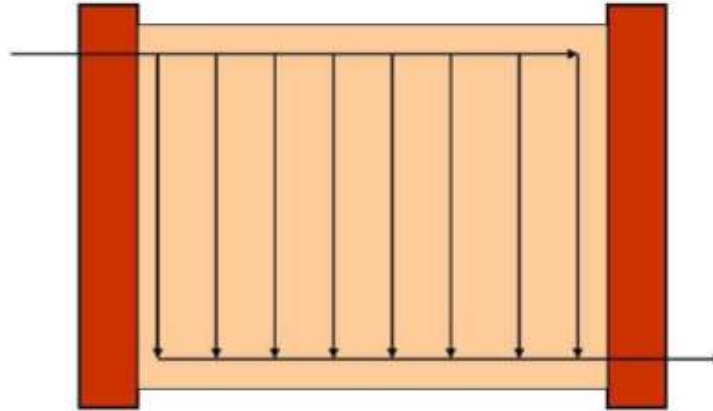


**Figura 52:** Plano frontal y lateral de la placa bipolar, las medidas están en mm.

Se puede observar que además las placas presentan unos agujeros en el lateral, estos se utilizarán para introducir los terminales de un calentador a la hora de realizar el proceso de activación de la pila de combustible.

Puesto que la pila analizada es una celda unitaria, no se necesita diseñar una placa con canales de flujo a ambos lados, además se hará uso de la misma topología para la distribución del hidrógeno en el ánodo y la del oxígeno en el cátodo.

Como se mostrará una vez ensamblada la pila y situada en la estación de análisis, la entrada del metanol por el ánodo será por la parte inferior al igual que la entrada de oxígeno por el cátodo, se puede ver de forma intuitiva que ambos circulan en mismo sentido, y por tanto siguen un flujo paralelo o en “Z”, como muestra la figura (53).



**Figura 53:** Flujo paralelo o en “Z” que presenta la pila de combustible [57].

Ya que se está hablando del flujo de fluidos a través de la pila, es de vital importancia evitar flujos no deseados, como se estudió en el apartado “componentes de una pila de combustible”, la utilización de sellos para evitar fugas es vital.

#### **9.4. Dimensionado de los Sellos**

Los sellos son importantes ya que aportan estanqueidad a la unión de la MEA con la placa bipolar y así evitar fugas de combustible. Por tanto, parece lógico que las dimensiones del sello se adecuen a la MEA y de la placa bipolar.

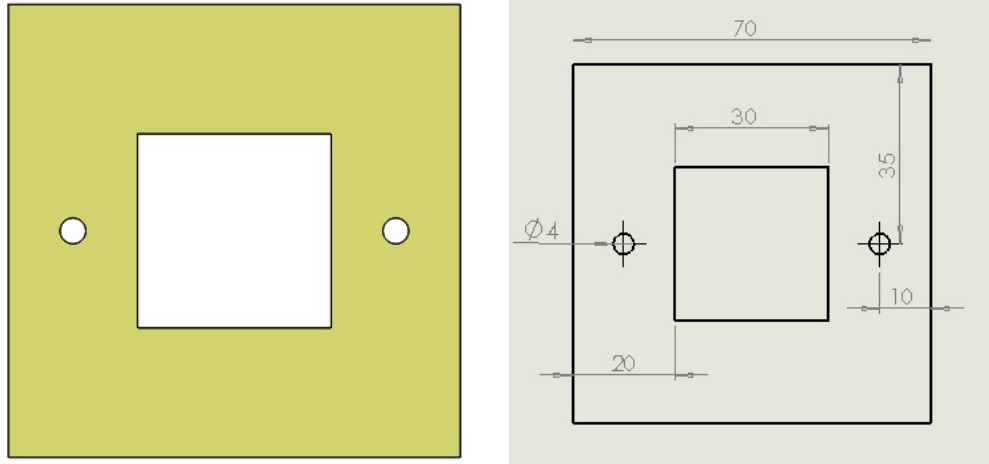
Se utiliza un sello de Teflón, que además aporta solidez estructural a la membrana, como ya se explicó anteriormente.

El sello presentará un agujero del tamaño de la superficie activa, para que se pueda producir el transporte de reactantes. Las dimensiones del sello serán:

- Área exterior:  $49\text{cm}^2$
- Área Interior:  $9\text{cm}^2$

Serán necesarios 2 sellos o juntas, uno a cada lado de la MEA. A continuación una imagen (56) de las medidas del sello y una imagen (55) 3D de éste.





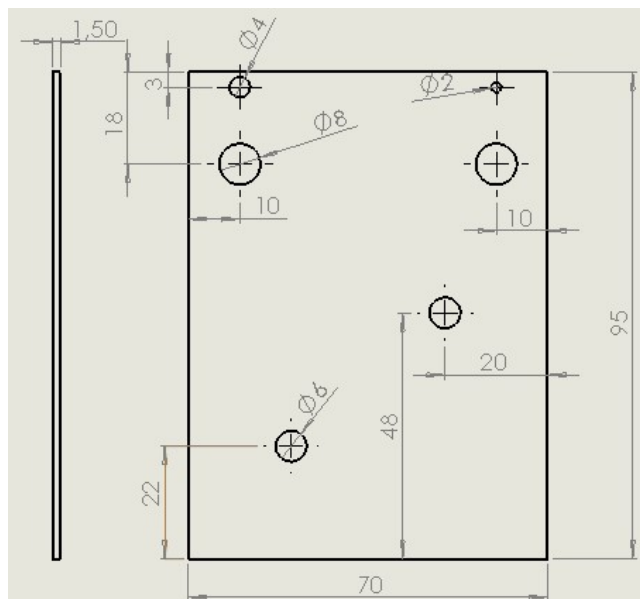
**Figura 55 y 56:** Imagen en 3D del sello utilizado en la pila DMFC junto con las medidas de este, se observa que las medidas coinciden con las de la MEA pues el sello se realiza para la estanqueidad de la superficie libre (Stotal-Sactiva).

### 9.5. Dimensionado de los Colectores de corriente.

Una vez que se han dimensionado la mayoría de los componentes de la pila de combustible, se precisa realizar el dimensionado de los electrodos que harán de colectores de corriente, de los electrones que viajan desde las placas bipolares.

Para poder analizar más adelante la corriente que circula en la pila, realizar dos agujeros en la parte superior de los electrodos para posteriormente conectar un voltímetro y medir las distintas diferencias de potencial.

Dos colectores de corriente; para anclarlos a la pila se realizan dos agujeros como muestra la figura (57), estos anclajes servirá como entrada y salida de reactivos y productos, optimizando así el uso de material, en los agujeros se insertan unos pequeños tubos a través de los cuales fluirán los gases, y estos a su vez mantendrán los electrodos en su sitio.

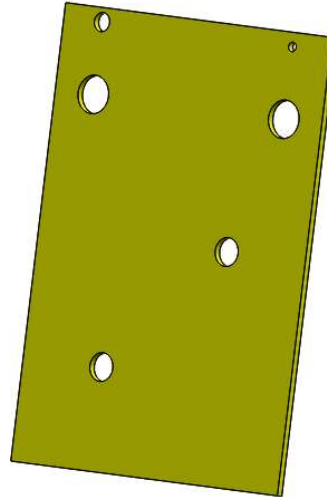


**Figura 57:** Medidas del electrodo de cobre. Los dos agujeros inferiores coinciden con los de la placa bipolar y posteriormente coincidirán con los de la placa base.

Dimensiones de los tubos:

- Longitud: 8mm (bipolar) + 1.5mm (electrodo) + 7.5mm (end plate)= 17 mm
- Diámetro exterior e interior:  $D_e = 6\text{ mm}$  y  $D_i = 4\text{ mm}$

A continuación una imagen (58) en 3D del electrodo empleado en la pila, el material utilizado es cobre.

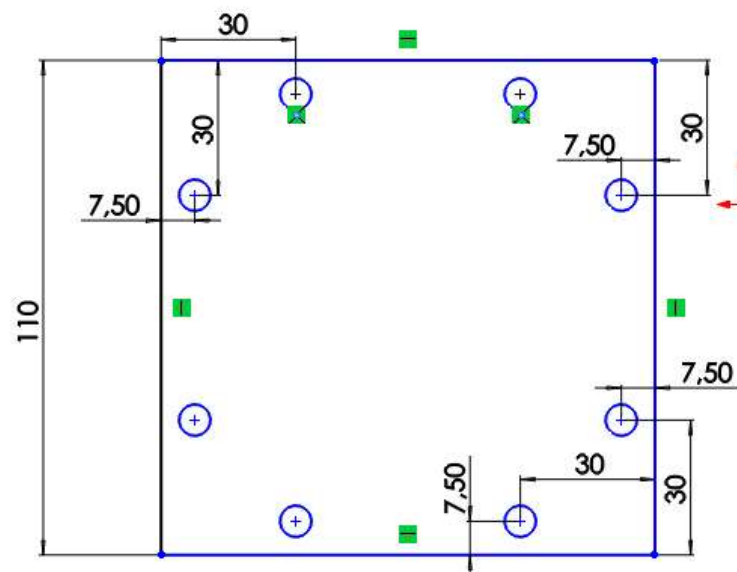


**Figura 58:** Imagen 3D del electrodo de cobre.

### 9.6. Dimensionado de las Tapas o “End Plates”

Ahora se procede a dimensionar las tapas, serán necesarias dos placas, una al inicio y otra al final de la placa de combustible. Estas servirán para unir todos los elementos de la pila mediante tornillos, por ello, tanto las placas como los tornillos soportan los esfuerzos generados y dan unidad a la estructura.

Otra de las funciones de las tapas, es que sirven de entrada y salida de reactivos y productos, respectivamente. Para poder desempeñar esta función, las placas presentan un orificio a cada lado, uno en la parte superior y otro en la parte inferior de las superficies laterales, como muestra la figura (60). Estos orificios se comunicarán con las placas bipolares, y se les fijará un racor que conecte los tubos con el suministro de combustible.



**Figura 59:** Imagen que muestra la plaba con las cotas de los agujeros para los tornillos.

En la figura anterior (59) se pueden observar las medidas de las placas, los agujeros que bordean el perímetro de las tapas son en los que se introducirán los tornillos.

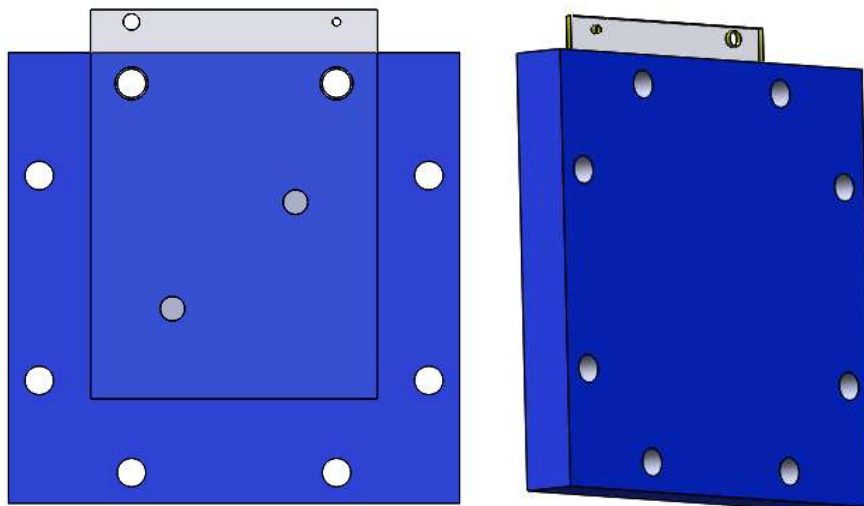
A continuación una vista lateral de la placa (60) para observar los agujeros por los que fluirán los gases reactantes:



**Figura 60:** Vista lateral de la tapa.

Se ha realizado un diseño único para las tapas, con la única diferencia que en una encajará el cátodo y en la otra el ánodo, se hace esta diferenciación ya que es crucial para el funcionamiento de la pila que los elementos que deben estar en contacto con el ánodo o que deban transmitir los gases a este estén en un mismo lado.

A continuación una imagen (61) 3D de los dos lados de una de las tapas.



**Figura 51:** Imagen 3D de ambos lados de los "end plates".

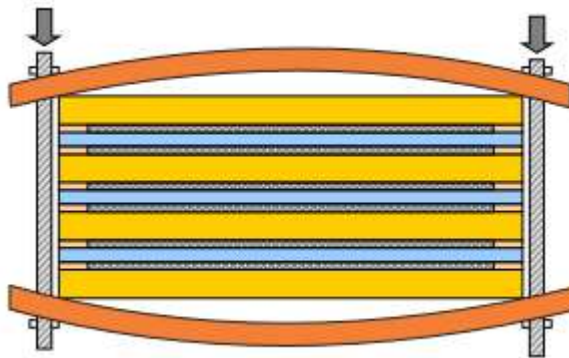
## 9.7. Sistemas de Fijación y par de apriete

Una vez se han dimensionado todos los elementos necesarios que componen la celda de combustible, se debe especificar los métodos de unión para ensamblar la pila.

Todos los componentes deben estar unidos con la suficiente fuerza de contacto para evitar la fuga de los gases, así como para minimizar la resistencia entre las capas.

Por tanto, un exceso de apriete puede ser tan perjudicial como un defecto, ya que si la celda unitaria se encuentra bajo una tensión de compresión demasiado grande, se pueden deformar las capas de apoyo y también las bipolares, produciendo drásticas pérdidas debido al transporte de masa, que se reflejarían en la curva de polarización del generador electroquímico.

La siguiente imagen (62) muestra la deformación de un apilamiento cualquiera debido a un excesivo apriete [34]:



**Figura 62:** Representación de la deformación debido a un apriete excesivo [54].

Como se ha explicado durante este trabajo, la mayoría de las pérdidas en una pila de combustible aparecen en las intercaras de dos componentes, es decir, entre las superficies de contacto de los componentes de la pila. Estas caídas se pueden calcular midiendo la resistencia eléctrica de todos los contactos entre las capas de la pila, y estas son muy dependientes de la fuerza de apriete que se aplique.

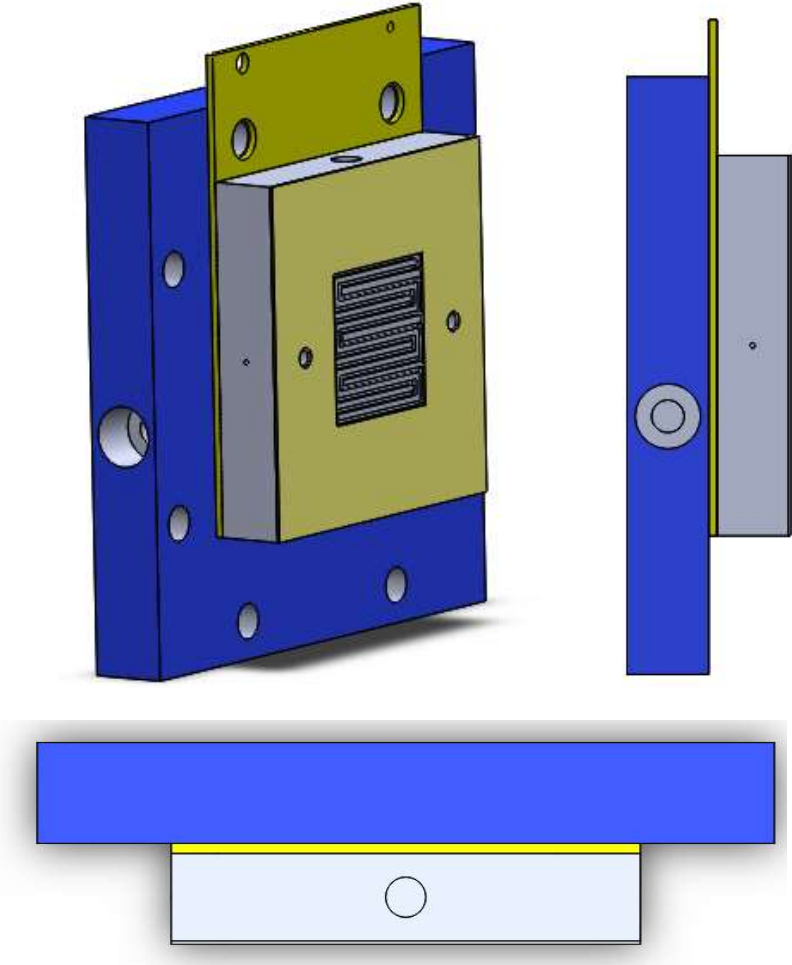
Queda claro, que es crucial realizar un apriete exacto. Debido a que cada fabricante recomienda distintos pares de apriete, se puede realizar una estimación utilizando la siguiente fórmula [25]:

$$T = \frac{F \cdot K_b \cdot D_b}{N_b}$$

Donde:

- T es el par de apriete (N·m).
- F es la fuerza de apriete del tornillo (N).
- $K_b$  es el coeficiente de fricción, varía entre 0.17 y 0.20 para tornillos lubricados o secos, respectivamente.
- $D_b$  es el diámetro nominal del tornillo (m).
- $N_b$  es el número de tornillos.

Se da por finalizado el dimensionado de la pila de combustible, a continuación se muestran una vista lateral del montaje de un lado de la pila, una superior y una en perspectiva (63):



**Figura 63:** Pila de combustible DMFC, vista superior (abajo), lateral (dcha.) y en perspectiva (izqda.)

## 10. Fabricación y Ensamblaje de la Pila de Combustible

Este apartado está destinado a explicar tanto los métodos y técnicas llevadas a cabo para la fabricación de los componentes y para ensamblar la pila, como los equipos y herramientas que se han utilizado para poder llevar a cabo esos procesos.

Uno de los aspectos destacables de este trabajo, es la elaboración y fabricación de la MEA, ya que normalmente debido a su alto coste (por el uso de platino) y laborioso proceso de creación, se descarta su fabricación y se compra directamente el conjunto.

### 10.1. Fabricación de la MEA

Como se ha ido explicando durante este trabajo, la MEA (membrane electrode assembly) es el conjunto formado por los electrodos, la membrana de intercambio protónico y las capas difusoras (gas diffusion layers).

Las pilas DMFC utilizan a menudo como electrolito un polímero sólido y electrodos porosos de carbono que contiene un catalizador de platino.

Necesitan oxígeno, metanol, del cual se extraen moléculas de hidrógeno y agua, y no requieren el uso de fluidos corrosivos (ácidos), que anteriormente se utilizaban en las membranas.

La opción más común es una membrana perfluorosulfanada, típicamente Nafión (marca registrada de Dupont).

En este apartado se explicarán las razones por las que se elige Nafión 115 para la membrana así como los cálculos realizados para saber la cantidad de capa de catalizador que se debe aplicar, todo ello junto con los procesos y métodos elaborados para la obtención de la MEA.

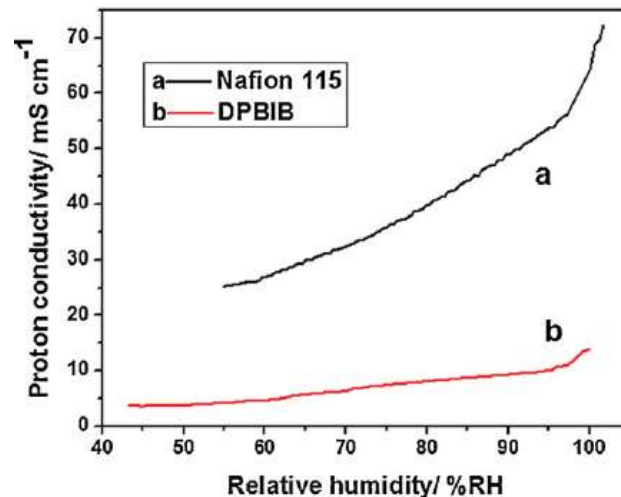
- **Razones para la elección de Nafión 115:**

Las membranas de Nafión están diseñadas para soportar altas temperaturas (150°C), aunque, generalmente operan a temperaturas de 60-80°C, esto provoca una reducción de los problemas de corrosión que aparecen a altas temperaturas, así como una reducción en el tiempo de activación de las pilas de combustible, que normalmente suele ser muy alto. Consecuentemente, se alargará la vida útil de la pila debido al menor desgaste de los componentes del sistema, pudiendo alcanzar una vida útil de aproximadamente 80.000 horas.

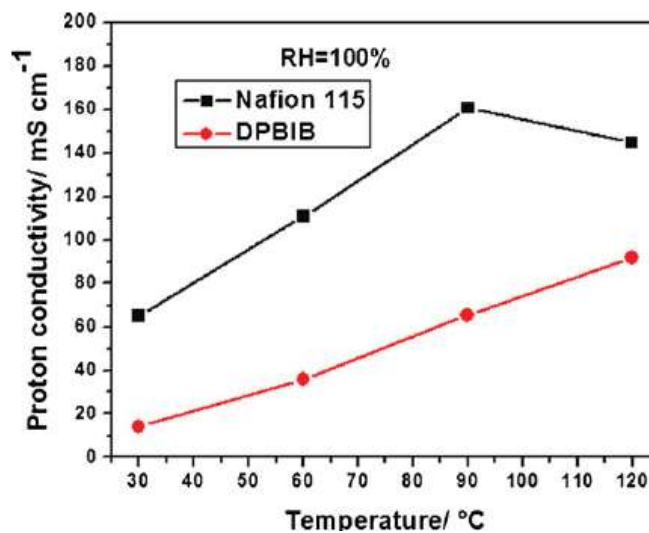
A pesar de su pequeño tamaño y ligereza, presentan una densidad energética muy elevada en comparación con otras membranas sólidas como por ejemplo, DPBIB (es una membrana polimérica dopada con ácido fosfórico).

El principal rasgo de una membrana, como se ha visto anteriormente, es que tenga una alta conductividad protónica para facilitar el transporte de masa de los iones hidrógeno reduciendo así las pérdidas y aumentando la eficiencia de la pila.

El Nafión además de una alta conductividad presenta una gran absorbitud de agua, haciendo más simple la hidratación. A continuación se muestran varias imágenes (64 y 65) que comparan la conductividad protónica de los dos tipos de membrana mencionados previamente.



**Figura 64:** Gráfica que muestra la conductividad protónica en función de la humedad de la membrana, es decir, el nivel de hidratación [62].



**Figura 65:** Gráfica que muestra la conductividad protónica en función de la temperatura de operación, para una membrana completamente hidratada [62].

Por último, se debe seleccionar una membrana lo más delgada posible, como se muestra en la tabla (5) el Nafión 115 presenta un espesor menor que el Nafión 117.

- **Proceso de elaboración de la capa de catalizador:**

Lo primero de todo, tras haber elegido el material de la membrana de intercambio de protones, se determina la cantidad de catalizador que se debe aplicar en la membrana; realizando los cálculos pertinentes.

Debe quedar claro que la cantidad aplicada en el ánodo es distinta de la cantidad aplicada en el cátodo, ya que como se ha explicado previamente, la reducción del oxígeno es diez veces más lenta y por tanto, se aplicará más cantidad de catalizador.

Como la gran mayoría de las pilas DMFC se ha decidido utilizar Platino como catalizador, a pesar de su alto coste es el mejor catalizador existente a día de hoy.

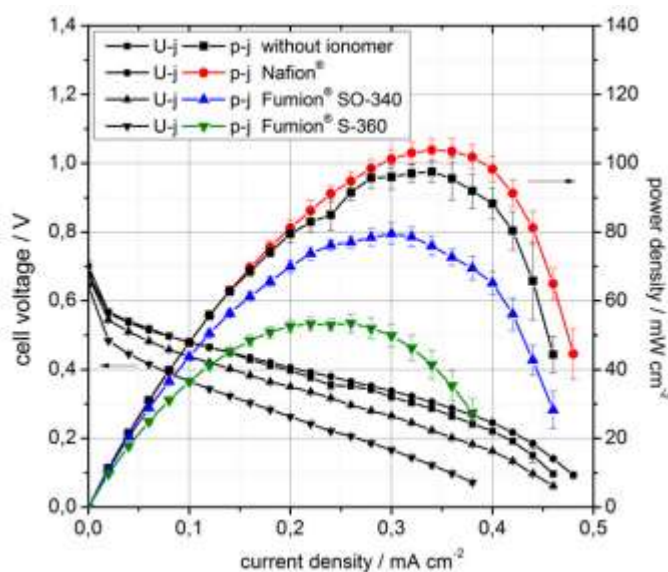
Se realizan cálculos distintos para ambos lados de la membrana, como muestra la siguiente tabla (8):

	<b>Ánodo</b>	<b>Cátodo</b>
Masa de la GDL	79.8mg	83.5mg
Area de la GDL	9cm <sup>2</sup>	9cm <sup>2</sup>
Masa de la membrana	18mg	18mg
Masa Total	79.8+18=97.8mg	83.5+18=101.5mg
<b>Proceso de Creación de la Capa de Catalizador</b>		
Pt (2mg/cm <sup>2</sup> )	50% Pt, 9 × 2 × 2 = 36mg	70% Pt, 9 × $\frac{100}{70}$ × 2 = 25.715mg
Ratio catalizador: Ionomer	Catalyst (Pt) : nafion solution = 3 : 1	
Masa de Nafión	36: x = 3:1 ∴ x = 12 mg 10% nafion liq, 12 × 10 = 120mg	25.715 : x = 3 : 1 ∴ x = 8.572 mg 10% nafion liq, 8.572 × 10 = 85.72mg
Factor de ajuste o pérdidas	3	3
Masa total de la capa de catalizador	(36+120) × 3 = 468mg	(25.715+85.72) × 3 = 334.305mg

**Tabla 8:** Cálculos realizados para establecer la cantidad de platino y Nafión.

Se hace uso de la referencia [48], donde se lleva a cabo un estudio y posterior experimento de la influencia del ionomer utilizado en la capa del catalizador; y de cómo este afecta al rendimiento global de la pila.

Estos resultados muestran como con el uso de Nafion como "ionomer" (figura 66) se consigue extraer un voltaje y potencia mayor de la pila; por ello se decidió utilizar Nafion Polimérico en la elaboración de la capa del catalizador.



**Figura 66:** Comparación de distintos Ionomers utilizados en la capa del catalizador, y de su influencia en la potencia y voltaje de salida [48].



A continuación se detalla el proceso seguido para la elaboración de la MEA.

Se tiene que tener presente que además del Nafión 115 en estado sólido que forma la membrana de intercambio de protones, en la capa del catalizador se añade Nafión en estado líquido cuyos cálculos se han realizado en la tabla 8.

Una vez realizados los cálculos previos, se deben pesar las masas de platino y Nafión, utilizando una báscula de precisión con tapas, como muestra la figura (67), debido a la precisión requerida se utiliza una pequeña espátula y se debe esperar 10 minutos para que se estabilice el peso de la vástula.

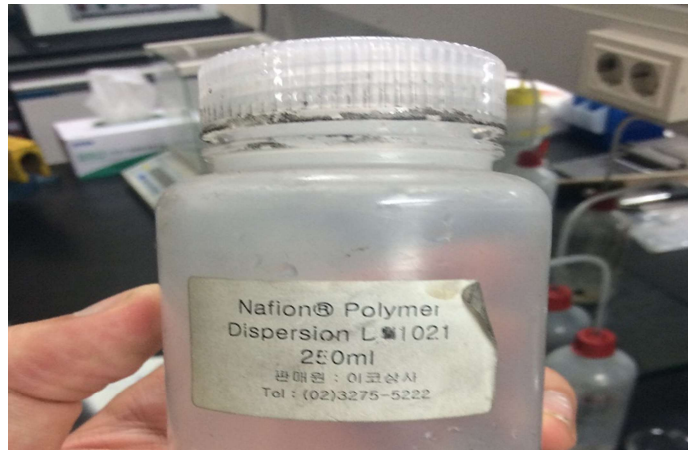


**Figura 67:** Proceso de pesado del platino y Nafión para la elaboración de la MEA.

Es importante mantener los ratios entre el Nafión y el Platino, debido a que influyen de manera directa en el rendimiento de la pila de combustible, como se ha analizado durante este trabajo; la capa del catalizador es un elemento crucial para la obtención de un rendimiento lo más alto posible.

El ratio utilizado es de 3:1 (Pt:Nafión líquido), debido a las especificaciones del polímero de Nafión 10% y los estudios a mencionados previamente.

En las imágenes siguientes se muestran los dos tipos de platino utilizados en el ánodo y cátodo (69), así como el Nafión líquido que se añadió a la capa de catalizador (68).



**Figura 68:** Polímero de Nafión utilizado en la elaboración de la MEA.

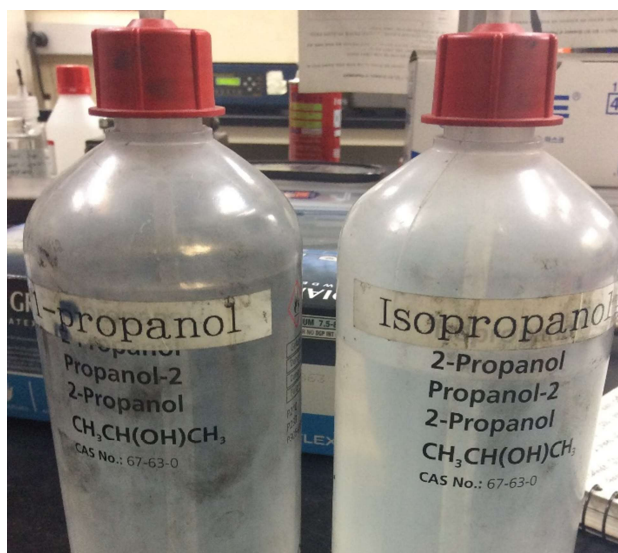


**Figura 69:** Platino 50% utilizado para la elaboración de la capa del catalizador para el ánodo (izqda.) y Platino 70% utilizado en el cátodo (dcha.) de la MEA.

Para la obtención de la capa del catalizador se debe añadir 1-propanol e isopropanol, el “ratio” es de 3:1, en otras palabras, por cada 100 mililitros de isopropanol se añadirán correspondientemente 300 mililitros de 1-propanol, haciendo un total de 400 mililitros de disolvente; en la que se depositarán el Nafión y Platino para su posterior mezclado.

El isopropanol y el 1-propanol actúan como disolventes de la mezcla Nafión-Pt. El “ratio” para el cátodo y ánodo es el mismo, por tanto, se deposita la misma cantidad en ambos.

La siguiente imagen (70) muestra el isopropanol y 1-propanol utilizados, y seguidamente una imagen (71) de la herramienta utilizada previamente para añadir el Nafión, se trata de una pipeta de precisión de laboratorio donde se puede seleccionar la cantidad exacta que se desea extraer.



**Figura 70:** Imagen de los recipientes de 1-propanol (izqda.) e isopropanol (dcha.) utilizados como disolvente de la mezcla de Pt-Nafión.



**Figura 71:** Pipeta de precisión utilizada para extraer la cantidad de Nafión exacta.

Una vez obtenidas las mezclas, se recuerda que se han realizado dos, una para el cátodo y otra para el ánodo, ambas deben ser sometidas a un proceso de mezclado. Para ello se utilizará un “micro wave mixer” (imagen 72) y un mezclador ultrasónico (imagen 73).

Se fija el vaso de precipitado y se sumerge en un baño de agua para la realización del primer proceso de mezclado, se inicia el mezclado y el tiempo de espera es de 10 minutos. Una vez acabado, se realiza el mezclado ultrasónico, para asegurar un buen mezclado se recorre el perímetro del vaso de precipitado parando en ocho puntos como muestra la figura (74), se repites este proceso tres veces.

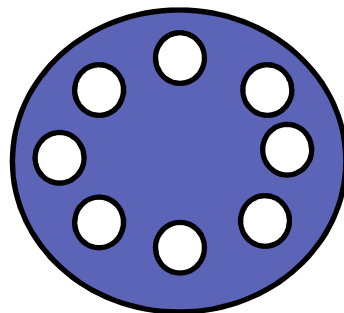
El mezclador ultrasónico avisa una vez finalizado cada mezclado puntual.



**Figura 72:** “micro wave mixer” herramienta de mezclado, se sumerge el vaso de precipitado (3/4) y las olas que golpean el vaso mezclan la disolución.



**Figura 73:** Mezclador ultrasónico, se realizan mezclados puntuales a lo largo del perímetro, se debe evitar tocar el fondo del vaso (puede suponer la rotura de este)



**Figura 74:** Diagrama que muestra los puntos donde se debe realizar el mezclado.



Finalizada la primera parte del proceso de mezclado, se procede a realizar la segunda. Se hará uso de un mezclador magnético, para ello, se introduce una pequeña barra magnética en el vaso de precipitado (como muestra la figura 75).

A continuación se realiza el sellado del vaso de precipitado, utilizando parafilm se recubre la parte superior del vaso y se realiza una incisión en forma de cruz (figura 77) para evitar la condensación durante el mezclado.



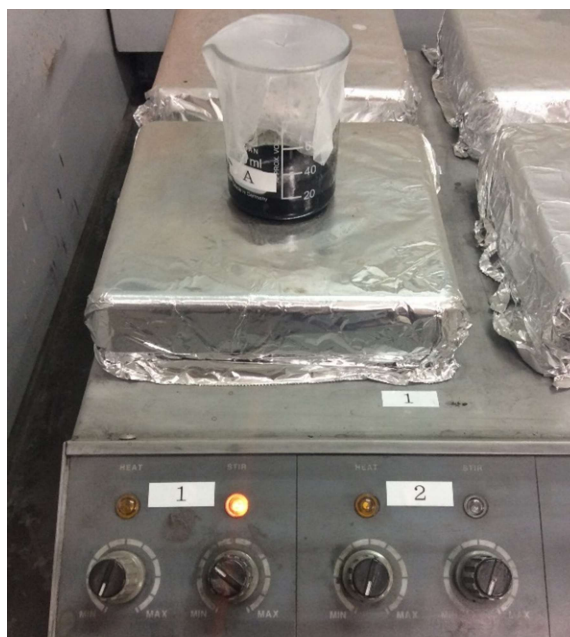
**Figura 75:** Imagen que muestra la capa del catalizador en estado líquido junto con la barra magnética.



**Figura 76:** Imagen del vaso de precipitado sellado con el Parafilm (izqda.) e imagen que muestra la pequeña incisión realizada en el parafilm para evitar la concentración durante el mezclado magnético (dcha.).

El último paso de mezclado es por tanto el mezclado magnético, este proceso dura aproximadamente unas 12 horas, se deposita el vaso de precipitado sobre una bandeja que se somete a un campo magnético que hará girar la barra del interior del vaso de precipitado.

La siguiente imagen (77) ilustra este último paso. Sólo se conecta el campo magnético y se debe desconectar el calentador, puesto que no se puede evaporar la disolución, ya que más adelante se usa para impregnar las capas difusoras con.



**Figura 77:** Imagen que muestra el aparato utilizado para el mezclado magnético.

Con esto se termina el proceso de creación de la capa de catalizador, que posteriormente se utilizará para impregnar las capas difusoras de gas y seguidamente se llevará a cabo el proceso de unión de las capas difusoras junto con la membrana de Nafión.

- **Elaboración e impregnación de las capas difusoras de gas.**

Recopilando, las funciones de las “gas diffusion layers” o capas difusoras debían ser:

1. Transmitir los gases desde la capa de catalizador hasta la placa bipolar.
2. Ayudar a extraer el agua formada como producto de la reacción electroquímica.
3. Mantener una cantidad de agua en la superficie para hidratar la membrana y mejorar la conductividad.
4. Proporcionar la suficiente resistencia mecánica a la MEA.

En el apartado “componentes de una pila de combustible” se explicaron los materiales que se deben usar para estas capas difusoras, como común denominador, debían presentar una alta porosidad, por ello se ha seleccionado la lámina de carbono. Se debe tener cuidado debido a la fragilidad de la lámina.

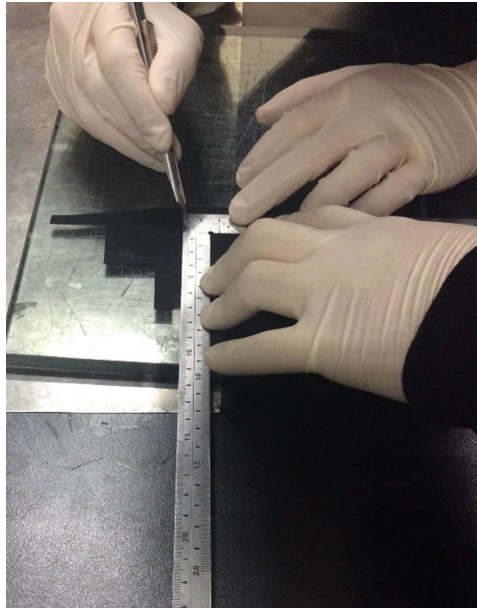
Para diferenciar el cátodo del ánodo, estas láminas de carbono presentan distinta tonalidad, siendo el ánodo de color gris oscuro, mientras que el cátodo se caracteriza por un color negro, como se muestra en la siguiente figura (78).



**Figura 78:** Imagen que muestra la capa difusora del cátodo (izquierda) y la del ánodo (derecha), se observa la distinta tonalidad.

Se debe cortar la capa difusora para obtener la superficie activa previamente dimensionada, puesto que la capa difusora viene en forma de lámina de tamaño 30x50 cm<sup>2</sup>.

Utilizando una regla Kearing en forma de L se medirán y cortarán las GDL, como muestra la imagen (79):



**Figura 79:** Proceso de medido y cortado de las GDL para el ánodo y cátodo.

Una vez se han cortado las capas difusoras, imagen (78), se debe proceder a impregnar la capa difusora con la disolución de catalizador preparada previamente.

Debido a la alta viscosidad que presenta la capa de catalizador (imagen 80), se hace difícil la utilización de la pistola de spray y por tanto se opta por utilizar la técnica conocida como “brushing” (imagen 81), se usará un pincel para el ánodo y otro distinto para el cátodo, ya que durante el cepillado pequeñas partículas se pueden adherir a las cerdas o “pelos” del pincel, y sería perjudicial para el funcionamiento de la pila que se transmitieran al electrodo contrario.



**Figura 80:** Muestra final de la capa de catalizador.



**Figura 81:** La imagen muestra el proceso de impregnación de la GDL utilizando el método “brushing”.

Se debe aplicar uniformemente la capa del catalizador, ya que debe estar repartida homogéneamente. Por tanto, se comenzará el cepillado desde el centro hacia los laterales y se debe observar que toda la superficie queda perfectamente cubierta por la capa del catalizador.

Una vez terminado, se dejarán las capas difusoras en reposo durante 10 minutos y más tarde se procederá a unirla con la membrana de Nafión.

Antes de ello, las membranas de Nafión requieren de un tratamiento previo especial que se explica a continuación.

- **Tratamiento de la Membrana de Nafión 115.**

La membrana de Nafión, requiere de un tratamiento para eliminar las impurezas y partículas tanto metálicas como orgánicas que se hayan podido depositar sobre esta durante el periodo que ha permanecido en el laboratorio. Consecuentemente, se prepararán cuatro disoluciones en las que se sumergirá la membrana.

La composición de las disoluciones se muestra en la siguiente tabla (9):

	<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>TIEMPO</b>
<b>DISOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO 1 MOLAR</b>	103,2421 g de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 941,2793 g de agua destilada.	Sumergir durante 1 hora a una temperatura de 80°C.
<b>DISOLUCIÓN DE AGUA DESTILADA</b>	Aproximadamente un litro de agua destilada	Sumergir durante 1 hora a una temperatura de 80°C.
<b>DISOLUCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO 1 MOLAR</b>	113,366 g de peróxido de hidrógeno y 896.10846 gramos de agua destilada.	Sumergir durante 1 hora a una temperatura de 80°C.



## DISOLUCIÓN DE AGUA DESTILADA

Aproximadamente un litro de agua destilada. Sumergir durante 1 hora a una temperatura de 80°C.

*Tabla 9: Composición de las disoluciones utilizadas para el tratamiento de la membrana y el tiempo y condiciones del tratamiento.*

El primer baño con ácido sulfúrico eliminará las partículas metálicas que pueda haber en la membrana, seguidamente se deposita en la disolución de agua destilada para extraer el ácido. El tercer baño se encargará de las partículas orgánicas, y por último el cuarto limpiará de nuevo la membrana.

Una vez realizado el tratamiento de la membrana se puede proceder al proceso de unión térmica de las GDL con la membrana.

- **Unión de la membrana y las GDL, obtención de la MEA.**

Una vez obtenidos los componentes que forman la MEA, las capas difusoras junto con la capa de catalizador y la membrana de Nafion, se procederá a unirlos.

Para ello, se realizará un prensado térmico utilizando una prensa manual de la compañía norteamericana Carver (82), las condiciones de prensado se muestran en la tabla (9) que sigue:

<b>Temperatura Plato superior</b>	135°C
<b>Temperatura Plato inferior</b>	135°C
<b>Presión de prensado</b>	1 tonelada
<b>Tiempo de espera</b>	1 minuto

*Tabla 10: Condiciones de trabajo de la prensa manual modelo Monarch 4386.*

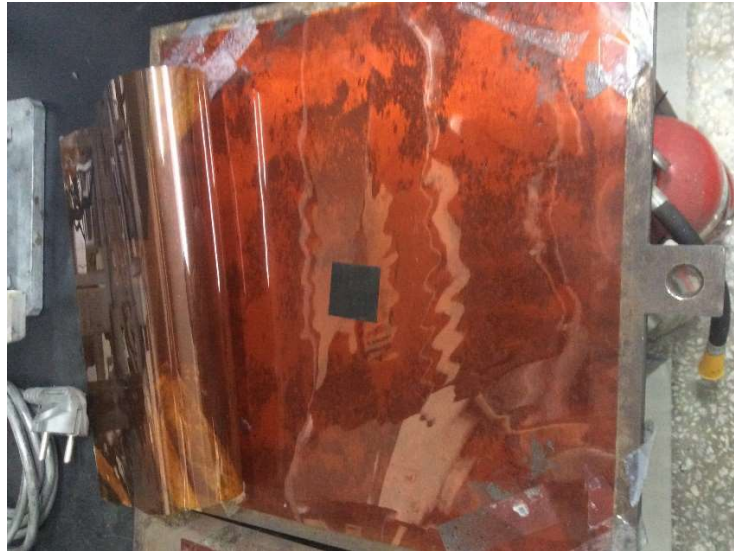


*Figura 82: Prensa manual modelo Monarch, rango de prensado (1-15 toneladas) rango de temperatura (hasta 345°C).*

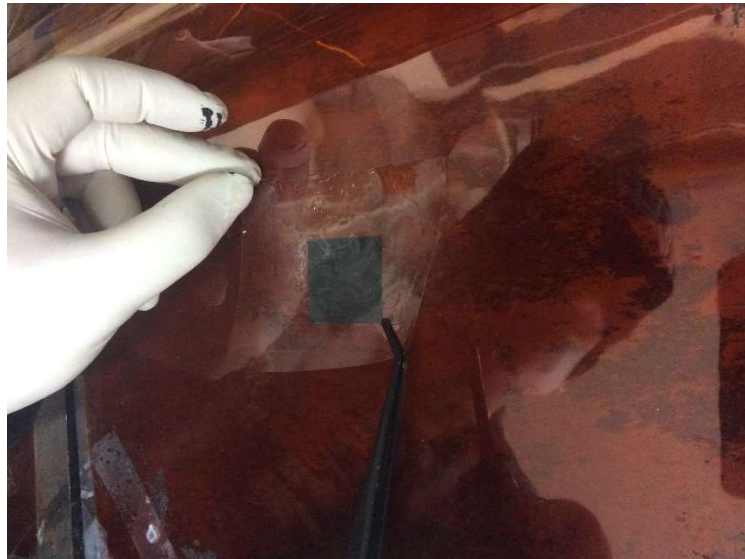
Para poder realizar el prensado, cuidadosamente se sitúa sobre la placa el conjunto de GDL y membrana. Primero se coloca indistintamente el ánodo o cátodo (imagen 83), posteriormente se añade la membrana (imagen 84) que hará de barrera física entre ambos electrodos y por último el electrodo restante (imagen 85). Se debe prestar especial atención

a que no quede aire entre las capas difusoras de gases y la membrana; así como de alinear correctamente las dos capas difusoras.

Una vez realizado este proceso, se coloca la placa en la prensa y se espera a que se estabilice la temperatura, cuando esta se estabilice, manualmente se juntan los platos superior e inferior, y haciendo uso de un manómetro se establece una presión de 1 tonelada. Un minuto después, se separan los platos y cuidadosamente con unos guantes aislantes se extrae la placa para poder obtener nuestro conjunto membrana-electrodos (imagen 86).



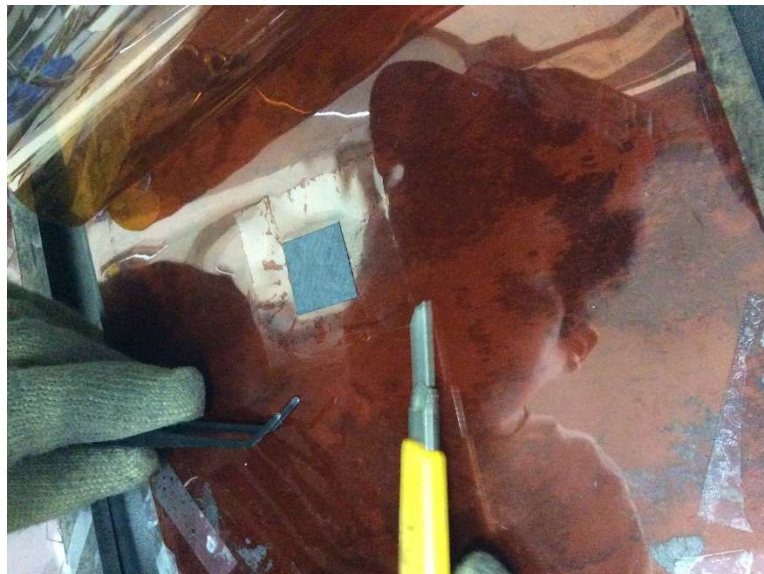
**Figura 83:** *Cátodo colocado sobre la placa.*



**Figura 84:** *Se sitúa la membrana de Nafión 115 cuidadosamente encima.*



**Figura 85:** Colocación del ánodo sobre la membrana.



**Figura 86:** Una vez prensado el conjunto, se retira la MEA.

Ya se dispone de la MEA que posteriormente se ensamblará en la pila DMFC. A continuación se muestra el aspecto de la MEA (imagen 87):



*Figura 87: Aspecto final de la MEA.*

Se da por concluido el proceso de fabricación de la MEA, a continuación, se analizará el proceso de fabricación de las placas bipolares desde su forma inicial (placa de carbono), pasando por el proceso de mecanizado hasta su forma final.

Lamentablemente, no se ha podido fabricar la placa bipolar “in situ”, pero investigando ([21], [45]) y realizando ingeniería inversa, se ha podido elaborar un proceso de mecanizado de las placas, explicando las herramientas utilizadas, así como los parámetros de corte.

## **10.2. Fabricación de las Placas Bipolares**

Puesto que las placas bipolares que se han utilizado en esta pila de combustible habían sido previamente fabricadas, en este apartado, partiendo del diseño mostrado en el capítulo “diseño de una pila de combustible” se elabora el proceso que se ha de seguir para obtener las placas bipolares.

Como se ha mencionado previamente y puesto que se trata de una pila de combustible con una única celda, solo se requieren dos placas bipolares.

### **10.2.1 Materia Prima**

Las placas bipolares están compuestas de grafito, que generalmente se suministra en placas de tamaño variado. Generalmente la geometría de estas placas de grafito es cuadrada, teniendo en cuenta que el área de las placas bipolares es de  $49 \text{ cm}^2$ , con un espesor de 1.3 cm. Se necesitará al menos unas placas de grafito de  $15 \times 15 \text{ cm}^2$ , se hará uso solo de la mitad de la placa de grafito, pudiendo utilizar el resto para la fabricación de otras tapas con diferente topología de canales (por ejemplo, si se quiere realizar un empaquetamiento).

De esta forma dejamos 0.5 cm entre ambas placas y 0.25 cm con los bordes exteriores, esta cantidad sobrante será lijada y desbastada para proporcionar un acabado idóneo.

A continuación se muestra una imagen (88) de una placa de grafito cuadrada:





**Figura 88:** Placa de grafito cuadrada [54].

### 10.2.2 Mecanizado

A continuación se elabora un proceso para la fabricación de las placas bipolares, este proceso se conoce comúnmente como mecanizado mediante CAD-CAM, consiste utilizar programas de CAD (solid works por ejemplo) para crear un modelo 3D de la placa que posteriormente se traslada a nuestro software (CAM) donde se modela la fabricación de la placa, en otras palabras, los pasos que se deben seguir, son los siguientes:

1. Modelado de las piezas en Solid Works (CAM), durante esta fase se crean los modelos 3D de las placas.
2. Simulación de las operaciones (CAD), para llevar a cabo esta fase, se utiliza un software de fabricación (CATIA, MODELA player 4, etc) para indicar las operaciones que sucederán durante la fabricación física de la placa.
3. Mecanizado, por último, una vez realizada la simulación en el software de fabricación, se procede al mecanizado de la pieza.

Se ha llegado a la conclusión, que para el mecanizado de las placas bipolares se debe utilizar una fresadora. Debido a la variedad de opciones, se realiza un sondeo para analizar cuál será la más apropiada. A continuación una tabla (10) muestra las propiedades de la fresadora seleccionada [55]:

<b>MODELO</b>	<b>Fresadora Roland MODELA MDX-50</b>
<b>Materiales Compatibles</b>	Plástico, Resina, Madera y Metales (no ferrosos)
<b>Rango de Operación</b>	X: 400mm Y: 305mm Z: 135mm
<b>Tamaño de Mesa</b>	Ancho: 400mm Profundidad: 305mm
<b>Tamaño de Pieza Cargable</b>	X: 400mm Y: 305mm Z: 135mm
<b>Avance de Eje</b>	Motor por Pasos
<b>Velocidad de Avance</b>	X/Y: 7mm/min a 3600mm/min Z: 7mm/min a 3000mm/min
<b>Resolución de Software</b>	RML-1: 0,001mm/paso Código NC: 0,001 mm/paso
<b>Resolución Mecánica</b>	0,001 mm/paso
<b>Motor del husillo</b>	Motor CC sin escobillas
<b>Velocidad de rotación del husillo</b>	4.500 r.p.m – 15.000 r.p.m
<b>Mandril de herramienta</b>	Portabrocas
<b>Método de cambio de herramienta</b>	Cambiador automático de herramienta (ATC)

**Tabla 11:** Características de la fresadora roland MODELA MDX-50 [55].**Figura 89:** Fresadora Roland MODELA MDX-50. [54]

Se ha seleccionado esta fresadora, debido a su pequeño tamaño y sencillo uso. El mecanizado de las placas no requiere de sistemas complejos ni de varios ejes de rotación. Además, la empresa Roland ofrece el alquiler de este dispositivo por 220\$ al mes, junto con el programa Modela player 4 para simular el mecanizado.

A continuación se describe el proceso seguido para la realización del mecanizado de las placas bipolares:

1. Mecanizado de los canales de flujo que transportan el combustible.
2. Mecanizado de los canales de flujo que transportan el oxidante.
3. Taladrado de los agujeros de las placas bipolares.
4. Corte de las placas bipolares.

Antes de comenzar con la explicación de los procesos anteriores, se selecciona un método de sujeción para la pieza.

Para la sujeción de la pieza, Roland proporciona cinta adhesiva (AS-10, adhesive sheet hold down system) junto con el alquiler de la fresadora (por un precio de 30\$ adicionales). Un método sencillo y eficaz para evitar que la placa se mueva durante el mecanizado.

Para el mecanizado de la pieza, se requiere el uso de distintas fresas. Para determinar el tipo de fresa, se debe estudiar las dimensiones de las operaciones.

Las fresas utilizadas son las siguientes:

- Fresa redonda de 0,5mm de radio: Herramienta que se usaría para las operaciones de mecanizado de los canales de flujo, tanto para el oxígeno como para el metanol. Es necesario una fresa con un radio pequeño debido a la precisión requerida en esta operación.



**Figura 90:** Fresa redonda de 0,5 mm de radio [54].

- Fresa plana de 3mm de diámetro: Herramienta que se utilizaría para las operaciones de taladro de los agujeros frontales de la placa bipolar. El diámetro es de 3mm, así que no será necesario la utilización de una broca mayor.



**Figura 91:** Fresa plana de 3 mm de diámetro [54].

- Fresa plana de 6mm de diámetro: Se utilizaría para la operación de taladro de los agujeros a través de los cuales se suministra el oxígeno y el metanol. El diámetro del agujero es de 6mm, no necesitando un taladro posterior con una broca de mayor tamaño. También se utilizaría en los agujeros laterales donde se introducen los calentadores, el diámetro de estos es de 6.25 mm, haciendo necesario el uso de una broca mayor para finalizar la operación de taladro.



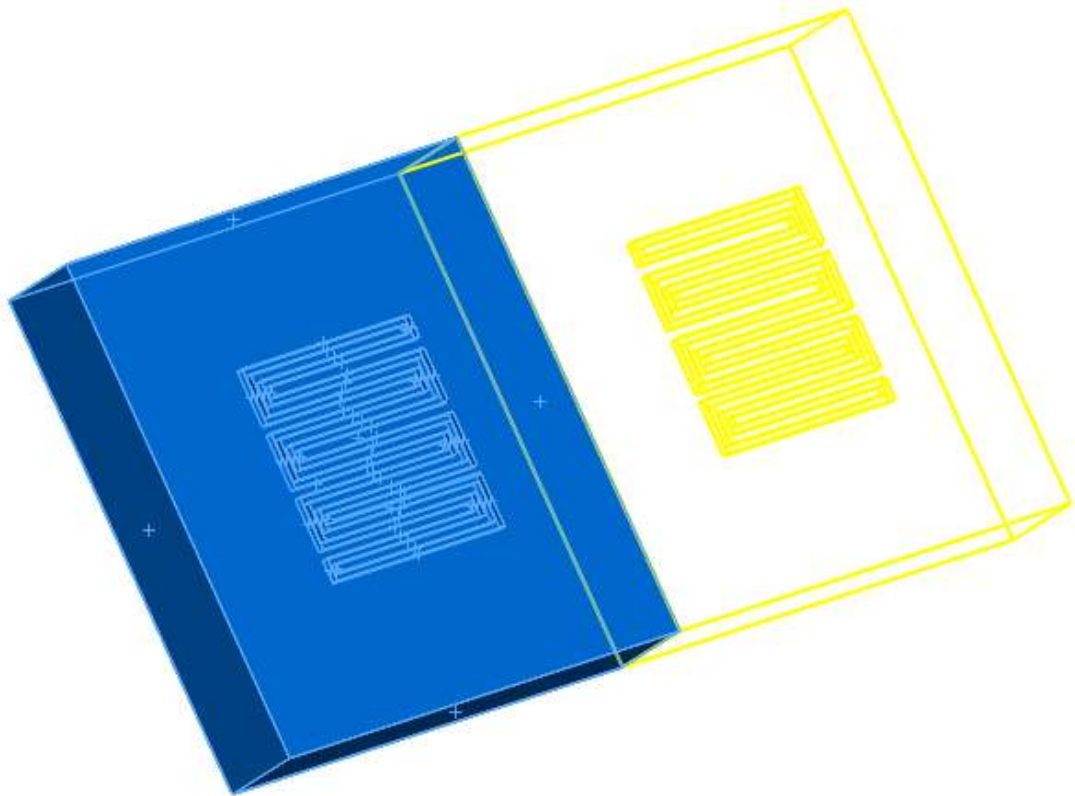
**Figura 92:** Fresa plana de 6mm de diámetro [54].

Los parámetros de mecanizado tales como la velocidad de corte se han seleccionado en función del material y las tablas proporcionadas por el fabricante de las herramientas para el grafito.

Se procede a la descripción de los cuatro procesos utilizados en el mecanizado de las placas bipolares.

### **1. Mecanizado de los canales de flujo (operaciones 1 y 2):**

Se juntan ambas operaciones ya que se realizan a la vez, por qué se mecanizan ambas placas conjuntamente. Como se ha mencionado en el proceso de fabricación de las placas, el primer paso será realizar un modelado 3D utilizando un programa de diseño asistido por ordenador, la imagen (93) muestra este modelo.



**Figura 93:** Primeras dos operaciones, modelo 3D del mecanizado de los canales de flujo para el transporte de metanol y de oxígeno.

Seguidamente se traslada el modelo a nuestro programa de fabricación asistido por ordenador para realizar la simulación. Se utilizaría CAD Modeler player 4 ya que es un software sencillo que nos permite realizar todas las operaciones necesarias y que la empresa Roland integra junto con el alquiler de la fresadora.

Se selecciona la operación de desbaste. Para esta operación se utiliza la fresa de cabeza redonda con 0,5 mm de radio.

Se deben introducir los parámetros de corte para estas operaciones, puesto que los canales de metanol y oxígeno son idénticos, los parámetros también lo serán. Se tiene especial atención a las paredes de los canales, que son muy pequeñas y pueden romperse.

- Velocidad XY: 5 mm/s
- Velocidad Z: 0,7 mm/s
- Velocidad de rotación: 6000 r.p.m
- Intervalo de paso: 0,5 mm



Durante el mecanizado de la pieza, se producirá polvo de grafito, que se debe retirar cada cierto tiempo para evitar un calentamiento innecesario de la broca.

Por último, una vez se ha realizado el pase final, se deben realizar dos agujeros de profundidad 0.5cm en los extremos de la geometría de serpentín, ya que serán la entrada del oxidante y combustible. Esta operación conlleva un cambio en los parámetros de corte:

- Velocidad XY: 0 mm/s
- Velocidad Z: 0,5 mm/s
- Velocidad de rotación: 6000 r.p.m

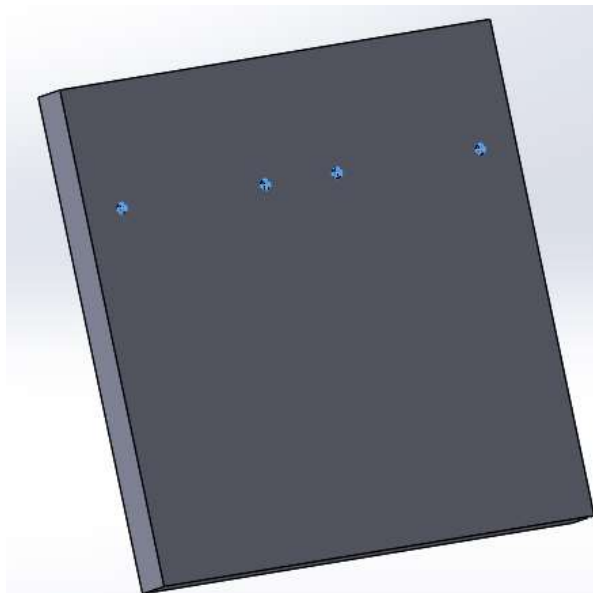
## **2. Taladro de los agujeros frontales (operación 3):**

Se procede a taladrar los agujeros frontales cuya finalidad es servir de sujeción para los sellos y para la MEA. La profundidad de estos agujeros es de 2,5 mm.

Siguiendo el procedimiento de las operaciones 1 y 2, primero se debe realizar el modelado en CAD (94). El segundo paso es realizar la simulación del taladro de los agujeros con los siguientes parámetros:

- Velocidad Z: 0,3 mm/s
- Rotación: 6000 r.p.m
- Permanecer al fondo: 3 s

Es lógico que al realizar una operación de taladro la herramienta solo se mueva verticalmente, por ello, la velocidad XY es cero.



**Figura 94:** Taladros frontales de diámetro 3 mm y profundidad 2.5 mm.

El tiempo de mecanizado para los dos agujeros será:

$$t = \left( \frac{2,5}{0,3} + 3 \right) \cdot 2 = 22,67 \text{ s}$$

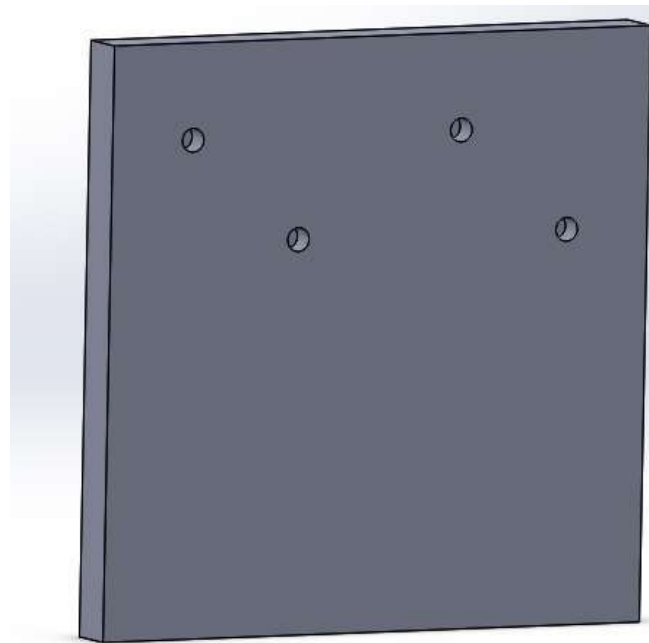
### **3. Taladro de los agujeros posteriores (operación 4):**

Previamente a la realización de esta operación, se cambiará la disposición de la pieza en la mesa de la fresadora. Se da la vuelta a la pieza y se retira el adhesivo, añadiendo en la cara ya mecanizada cinta adhesiva para sujetar nuevamente la pieza.

Como se vio anteriormente, los agujeros de la parte posterior son los “inlets” y “outlets” del combustible y del oxidante, tienen un diámetro de 6 mm y una profundidad de 6,5 mm.

Esta operación requiere de una velocidad de taladrado menor, puesto que es vital evitar cualquier tipo de grieta, que resultaría catastrófico durante el funcionamiento de la pila, ya que se filtrarían el combustible a través de la placa bipolar pudiendo producir su rotura; además de que el flujo dejaría de ser homogéneo a lo largo de la superficie activa.

Utilizando los pasos previos, primero se realiza el modelado 3D de los taladros (imagen 95) y posteriormente se realizaría su simulación:



**Figura 95:** Taladros posteriores de diámetro 6 mm y profundidad 6.5 mm.

Los parámetros utilizados para esta operación serán:

- Velocidad Z: 0.2 mm/s
- Rotación: 6500 r.p.m
- Permanecer al fondo: 1s

Por tanto, el tiempo de mecanizado de los dos agujeros será:

$$t = \left( \frac{11,5}{0,2} + 1 \right) \cdot 2 = 117 \text{ s}$$

#### **4. Taladrado de los agujeros laterales (operación 5):**

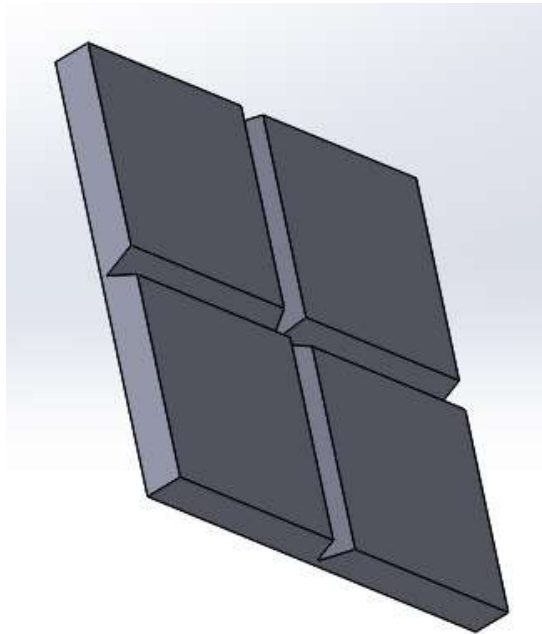
Para la realización de los taladros laterales que no requieren de tal precisión puesto que se utilizarán para la colocación de calentadores que aceleran el proceso de activación de la pila de combustible. Se ha decidido llevar acabo el taladrado en un taladro convencional, utilizando en primer lugar una broca plana de 6 mm de diámetro y posteriormente una de mayor tamaño para obtener el diámetro requerido.

#### **5. Corte de las placas bipolares (operación 6):**

Por último, se lleva a cabo el corte de las placas bipolares. Debido a que esta herramienta no dispone del utillaje necesario para llevar a cabo un corte completo, el corte no se ha realizado en su totalidad.

Se realiza un corte de 0,5 cm de ancho, el resto de material sobrante para obtener la placa será desbastado y lijado.

A continuación se muestra el modelo 3D (96):



*Figura 96: Imagen3D de los cortes de las placas.*

Se utiliza la fresa redonda de 0,5 mm de radio, y los parámetros de corte son:

- Velocidad XY: 7mm/s
- Velocidad Z: 0,2 mm/s
- Velocidad de rotación: 6000 r.p.m
- Número de pases: 5
- Intervalo de pase: 0,5 mm

Por último, se explican las operaciones que se llevan a cabo sin el uso de la fresadora:

- Corte Final: las placas se terminan haciendo uso de una sierra, como se ha realizado un corte incompleto, simplemente seguimos los surcos con la sierra de mesa.



**Figura 97:** Sierra de cinta [54].

- Lijado y desbastado: para obtener la superficie ya dimensionada de la placa, se debería desbastar las superficies laterales, en concreto una cantidad de 0,4 cm, ya que posteriormente con el lijado se reducirá en 1 mm el tamaño de la placa, obteniendo nuestra placa bipolar final.
- Taladro: Se utilizaría un taladro con una broca de 6,25 mm de diámetro para realizar los agujeros laterales a nuestra placa.



**Figura 98:** Taladro de mesa utilizado para la última operación de taladrado [54].

Se da por concluido el proceso de fabricación de los dos componentes fundamentales de la pila de combustible, a continuación se explicará el proceso de ensamblaje de la pila.

### 10.3 Ensamblaje de la pila de combustible tipo DMFC

Una vez se dispone de todos los componentes (imagen 99), se puede proceder al montaje de la pila de combustible, el proceso seguido para ensamblar la pila se detalla en las siguientes líneas.



*Figura 99: Componentes de la pila de combustible.*

Puesto que se trata de una celda unitaria, no es necesario llevar a cabo el proceso de montaje del empaquetamiento previamente, sino que se puede proceder al montaje directo de la pila.

Los tornillos servirán como guía para colocar el resto de elementos.

Proceso de Montaje:

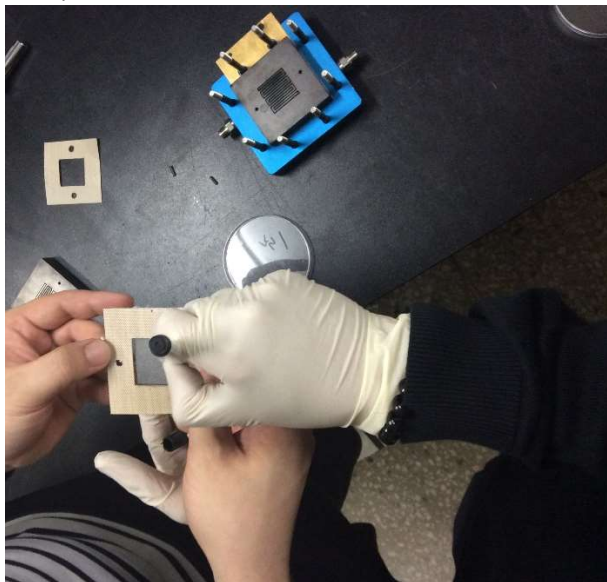
1. Primero, introducir los tornillos en cualquiera de las “end” plates.
2. Se coloca cuidadosamente el colector de corriente sobre la placa, prestando especial atención a que es el colector correspondiente a la placa. Se marcaron las placas y colectores para poder diferenciarlos.
3. Ahora se introducen los pequeños tubos por los que fluirán tanto el combustible como el oxidante, otra de las funciones de estos tubos es mantener sujetos los electrodos y las placas bipolares.
4. Una vez fijados los tubos, se puede proceder a colocar la placa bipolar, como muestra la figura (100).



**Figura 100:** Colocación de la placa bipolar.

5. Antes de poder colocar la MEA y los sellos, se precisa de unos pequeños agujeros en la membrana de Nafión para garantizar su sujeción dentro del empaquetamiento.

Marcando el lugar donde se realizará la perforación (figura 101), y utilizando una herramienta de perforado, con el diámetro deseado se procede a realizar los agujeros (imagen 102).

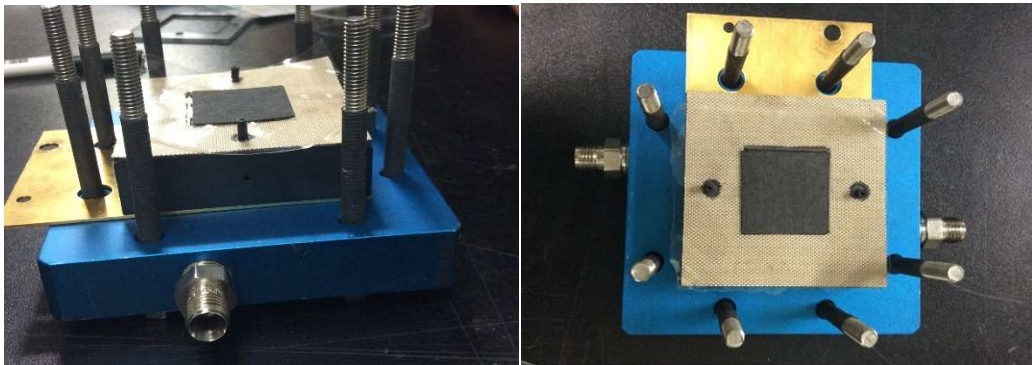


**Figura 101:** Marcado de las posiciones de los agujeros en la MEA.



**Figura 102:** Perforado de la MEA

6. A continuación se pueden colocar las sujeciones junto con la MEA y los sellos (imagen 103), los pasos son: primero se introducen las sujeciones, seguidamente colocar el primer sello para garantizar la estanqueidad del lado catódico o anódico de la pila, colocando la MEA a continuación, y por último se añade el segundo sello, para evitar fugas en el otro lado.



**Figura 103:** Ilustración del proceso de montaje llevado a cabo hasta ahora, último paso, ensamblaje de los sellos y de la MEA.

7. Ahora, se repetirán los pasos 4, 3 y 2 para obtener el ensamblaje final, se debe realizar presión sobre el ensamblaje (apretando manualmente las tuercas, imagen 104) para evitar la presencia de espacios entre los sellos y la MEA. Inspeccionando visualmente la celda para verificar que todo esté en su sitio y proceder así al apriete de los tornillos.





**Figura 104:** Apriete manual de las tuercas y posterior inspección visual.

8. Por último, se sitúa la pila en un banco de sujeción y utilizando una llave de torsión se aprietan los tornillos. Para un apriete homogéneo, se realiza en cruz, es decir, saltando un tornillo cada vez, así hasta completar el apriete de todos. Una ventaja de las llaves de torsión, es que permiten predeterminedar el apriete que se quiere realizar y una vez alcanzado la llave emitirá un “clack”.



**Figura 105:** Apriete final de la pila de combustible.

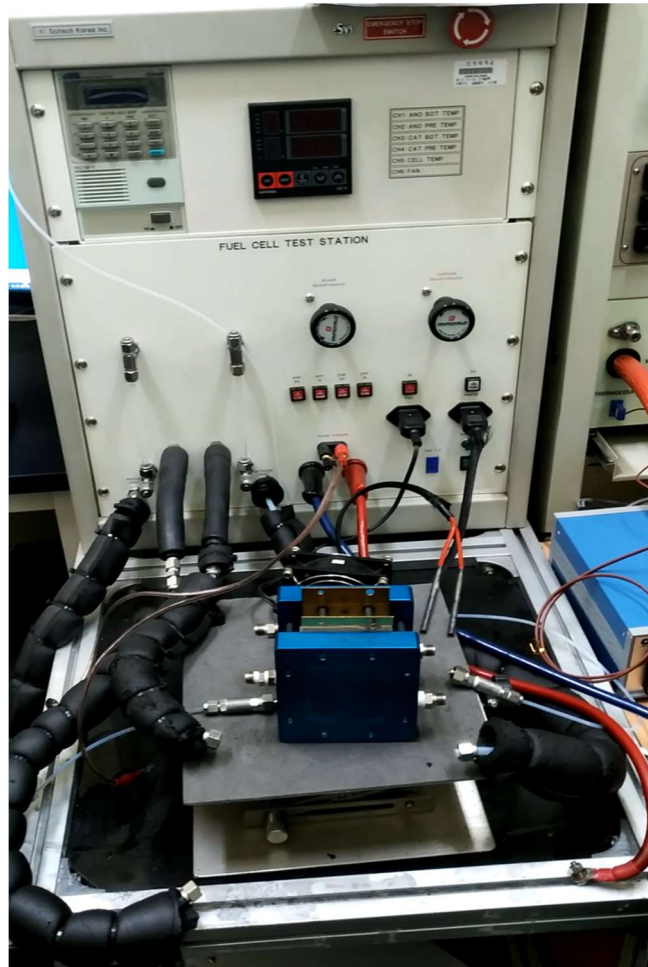
Aquí ha finalizado el montaje de la pila de combustible DMFC, a continuación se llevará la pila a una estación de ensayo, donde se realizará el proceso de activación de la pila y posteriormente se llevará a cabo un “test” bajo diferentes condiciones de operación, para finalmente realizar la gráfica de funcionamiento de esta pila de investigación.



## 11. Activación y análisis de la pila de combustible

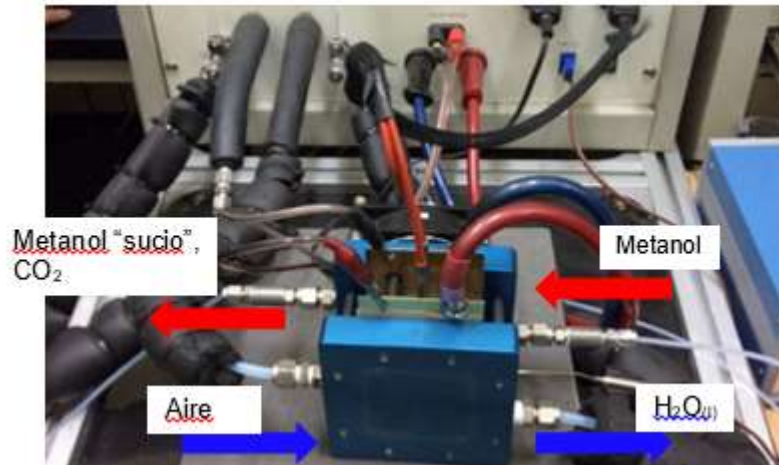
Tras haber terminado el ensamblaje de la pila, esta se traslada al banco de pruebas donde se conectarán los terminales de medida y los tubos de distribución del combustible y del oxidante.

La siguiente imagen (106) muestra la pila sobre la estación HTS-125:



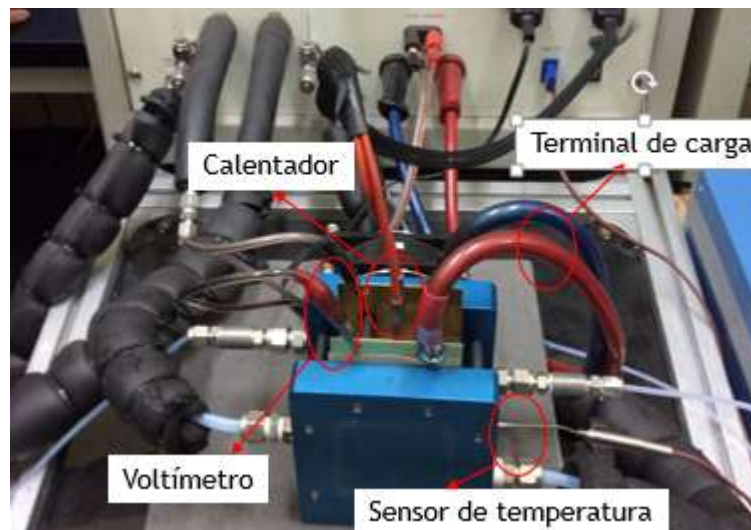
**Figura 106:** Pila DMFC situada sobre la mesa de la estación de ensayo.

Se conectarán los terminales de entrada del metanol y oxígeno, a continuación se muestra cual es cual, imagen (107). El metanol entra por el canal posterior derecho mientras que el aire entrará por el canal izquierdo de la placa anterior, como productos se obtienen metanol “sucio”, dióxido de carbono y agua en estado líquido, que fluirán por la salida posterior izquierda y delantera derecha, respectivamente.



**Figura 107:** Entradas y salidas de los reactivos y productos de la pila DMFC.

Se deben también colocar los terminales necesarios para el posterior análisis experimental: calentadores, que serán utilizados para variar las temperaturas de operación, el sensor de temperatura para medir estas temperaturas y también el voltímetro para medir el voltaje de celda así como el terminal de carga que suministra la corriente.



**Figura 108:** Terminales necesarios para el análisis experimental.

El primer paso no es otro que la activación de la pila de combustible, para ello, utilizando el software complementario con la estación de ensayo, se fija la temperatura de la pila en 25°C y se abren las válvulas de Nitrógeno y Metanol. Se deben inyectar 0,5 sccm de Metanol.

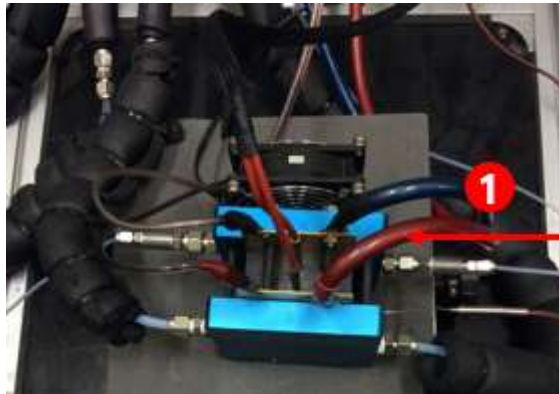
Para ello activando la bomba que suministra el metanol, como muestra la imagen (109) y posteriormente comprobando el correcto suministro de combustible.



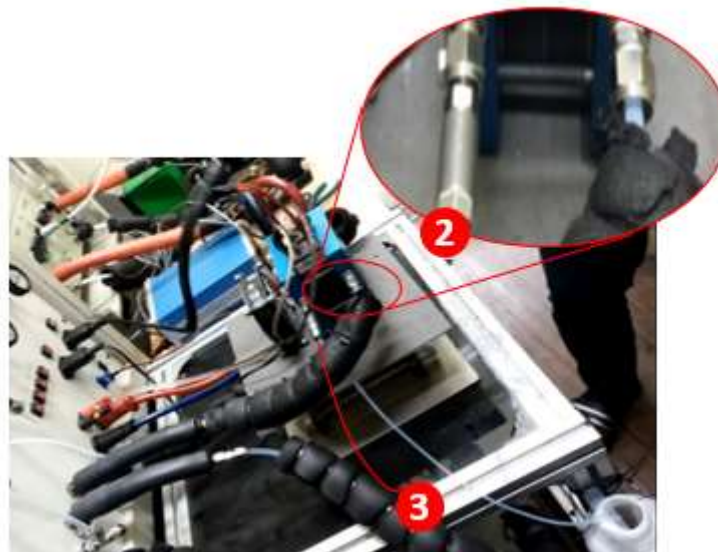
**Figura 109:** Inicialización de la bomba del suministro de metanol.

El proceso de activación dura aproximadamente 12 horas, pero previamente se debe comprobar el correcto funcionamiento del sistema de alimentación, para ello se siguen los siguientes pasos:

1. Se debe comprobar que el Metanol entra correctamente en la pila (imagen 110).
2. Se espera unos minutos para comprobar que no hay ninguna fuga del combustible (metanol) como muestra la figura 111.
3. Visualmente se comprueba que el Metanol es extraído de la pila correctamente, sin presencia de burbujas de aire y sin ninguna pérdida de producto (figura 111).



**Figura 110:** Comprobación del correcto suministro de metanol.

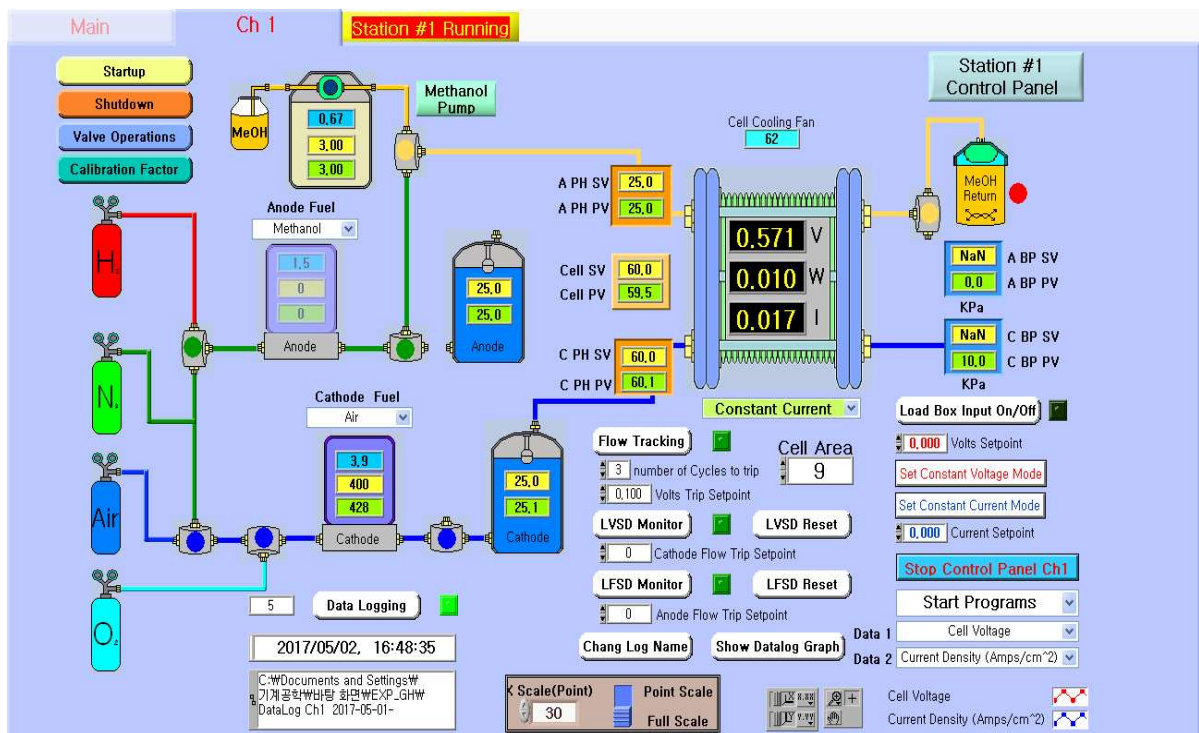


**Figura 111:** Comprobación de la correcta extracción del metanol y de posibles fugas.

Una vez realizadas las comprobaciones pertinentes, se espera 12 horas. Desempeñado el proceso de activación a continuación se suministran 3 sccm de metanol y 400 sccm de Nitrógeno a temperaturas de operación de la pila y del cátodo de 30, 40, 50 y 60 °C, dejando la del ánodo constante a 25°C, esta parte se puede considerar también parte del proceso de activación.

Antes de cambiar la temperatura, se espera a que el sistema se estabilice, esta parte debe ser presencial y el tiempo de duración aproximado es de 7 horas.

A continuación se muestra una imagen (112) de la interfaz del software:



**Figura 112:** Imagen que muestra la interfaz del Software, se puede apreciar cómo se cierra el suministro de Hidrógeno para introducir Metanol.



Finalizado este proceso por completo, ahora se mantendrán las condiciones de operación en 60°C (último paso del proceso de activación) y convertirá el suministro de Nitrógeno en Aire durante una hora, seguidamente aumentando la potencia del ventilador y cambiando la temperatura demandada a 25°C se espera a que se enfríe la pila para poder comenzar, ahora sí, el proceso de análisis experimental.

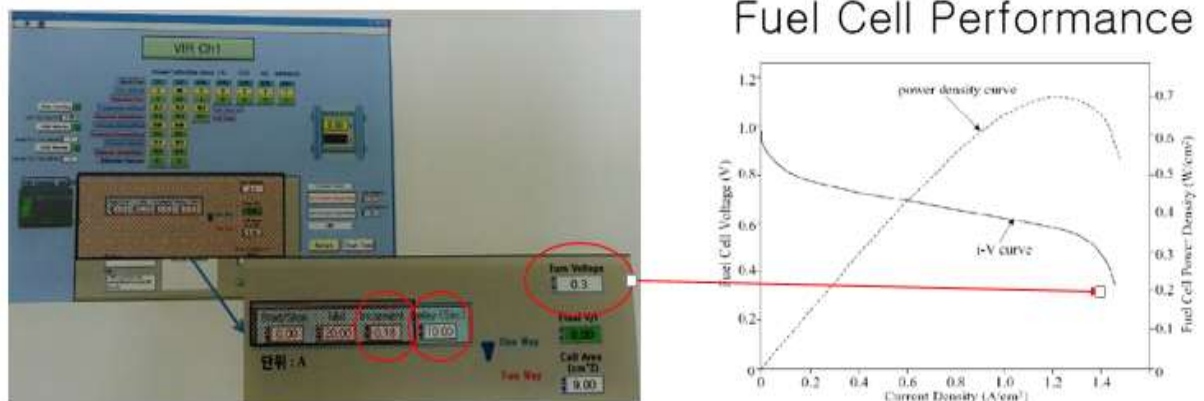
Ahora se llevan a cabo las pruebas pertinentes para obtener la gráfica i-V de la pila de investigación. Las temperaturas seleccionadas son las mismas que durante la activación, es decir, 30°C, 40°C, 50°C y 60°C. En cada temperatura se realizan 3 tomas de medidas, para posteriormente elegir las que mejor representen el funcionamiento de la pila.

Una vez realizado el primer análisis, se decide modificar el incremento de datos, para poder obtener un mayor número de estos para nuestra gráfica. Inicialmente en 0.18 se cambia a 0.02.

Para reducir el error se selecciona un “delay data” de 10 segundos, ya que tras varias comparaciones se determina que es la opción que proporciona un mejor resultado.

Por último, debido a las especificaciones de las pilas DMFC, con voltajes inferiores a 0,2 V se puede dañar los materiales que la componen. Esto se debe a que la producción de calor aumenta por la reacción total de la pila de metanol, que es una reacción de combustión, y este aumento de calor puede dañar significativamente los componentes.

Se establecerá un límite de voltaje mínimo de 0,3V (“turn voltage” en inglés), así que nuestra gráfica solo mostrará valores hasta 0,3V. Esto causará que no se aprecie la fuerte pendiente en la región de conducción, y hará que sea difícil discernir esta región.



**Figura 113:** Imagen que muestra los incrementos, el voltaje límite y el “delay”.

Finalmente se puede proceder a la obtención de datos, el software utiliza Excel para mostrar los datos medidos a cada temperatura. Las presiones del cátodo y del ánodo se han mantenido constantes.

## 12. Resultados del análisis experimental

En línea con como el trabajo se viene desarrollando, ahora se realizará la toma de datos para poder valorar el rendimiento de esta pila. Este sin duda es uno de los apartados más importantes, junto con el de la fabricación de la MEA, ya que estos resultados dependen en gran medida de la calidad del conjunto fabricado.

A continuación se mostrarán los resultados de las cuatro mediciones realizadas. La importancia de los resultados obtenidos reside en el posterior análisis y conclusiones que se llevaran a cabo; puesto que como se introdujo en las primeras líneas de este trabajo en los objetivos e hipótesis, el objetivo final de este trabajo es poder determinar si las pilas de combustible son una fuente de energía lo suficientemente eficiente y limpia, como para poder ser consideradas un buen sustituto a las actuales fuentes de energía.

La pila debe ser eficiente, puesto que busca sustituir a los motores de combustión, que aunque hoy en día han mejorado en prestaciones, siguen obteniendo unos rendimientos muy bajos (en gran parte por las pérdidas térmicas). Limpia, ya que esta tecnología surge a consecuencia de los efectos de la contaminación que se vive actualmente, busca ser una energía renovable que utilice un combustible no fósil y que tenga unos niveles de contaminación muy próximos a cero.

Tras expresar los resultados de manera gráfica, se analizarán cuáles son los efectos de la temperatura en el comportamiento de la pila de combustible y seguidamente se explicarán los “porqués” de las pérdidas y como se evitarían en un futuro junto con las principales conclusiones que se pueden obtener.

Como se ha mencionado previamente, se ha realizado un análisis de la pila a cuatro diferentes temperaturas, realizando tres ensayos a cada temperatura, por ello se tomarán los datos que reflejen mejor el funcionamiento de la pila. Cabe añadir que la temperatura a la que se encontraba el laboratorio, ronda las condiciones estándar (24.6 °C).

Se comienza describiendo el caso de menor temperatura, y más adelante cuando se elabora la gráfica de funcionamiento es cuando se explicarán las pérdidas y los posibles errores.

1. El Primer experimento fue realizado a una temperatura aproximada de 30°C de la pila de combustible, como muestra la imagen 114:



Cell Temperature 30.00 C

**Figura 114:** Recorte de Excel donde se puede ver la temperatura de la pila medida por el sensor (thermocouple).

Se realiza una tabla (11) con los datos de potencia, voltaje e intensidad medidos en la pila de combustible:

Intensidad (A)	Voltaje (V)	Potencia (W)
0.0112	0.6997	0.0009
0.0224	0.6997	0.0017
0.0420	0.6353	0.0030
0.0589	0.4254	0.0028

<b>0.0785</b>	0.4002	0.0035
<b>0.0981</b>	0.3862	0.0042
<b>0.1149</b>	0.3778	0.0048
<b>0.1373</b>	0.3666	0.0056
<b>0.1569</b>	0.3582	0.0062
<b>0.1766</b>	0.3498	0.0069
<b>0.1962</b>	0.3415	0.0074
<b>0.2186</b>	0.3303	0.0080
<b>0.2382</b>	0.3247	0.0086
<b>0.2550</b>	0.3163	0.0090
<b>0.2746</b>	0.3107	0.0095
<b>0.2971</b>	0.3023	0.0100
<b>0.3167</b>	0.2939	0.0103

**Tabla 12:** Datos medidos a una temperatura de 30°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1.2 KPa.

Como se ha mencionado previamente, se varían los datos de intensidad en incrementos de 0.02, obteniendo los voltajes correspondientes medidos por el voltímetro conectado entre los colectores de corriente. Se aprecia como a medida que aumenta la intensidad de corriente se reduce el voltaje de la pila de combustible.

Aunque el producto de la intensidad y el voltaje (potencia) aumenta, es decir, la reducción en el voltaje es menor que el incremento de la intensidad.

Más adelante se explicaran en detalle las pérdidas de voltaje, y sobre todo la obtenida entre la tercer y cuarta medición que se debe al crossover de metanol a través de la membrana y a las pérdidas por activación.

2. La segunda medición se realizó a una temperatura de aproximadamente 40°C, como se muestra en la siguiente imagen (115):



**Figura 115:** Recorte de Excel donde se puede ver la temperatura de la pila medida por el sensor (thermocouple), para el segundo ensayo.

Siguiendo el procedimiento del primer caso, se lleva a cabo una tabla (12) con los valores obtenidos tras este ensayo:

<b>Intensidad (A)</b>	<b>Voltaje (V)</b>	<b>Potencia (W)</b>
<b>0.0196</b>	0.7025	0.0015
<b>0.0224</b>	0.7053	0.0018
<b>0.0364</b>	0.6353	0.0026
<b>0.0589</b>	0.4506	0.0029
<b>0.0785</b>	0.4394	0.0038
<b>0.0953</b>	0.4282	0.0045
<b>0.1149</b>	0.4198	0.0054
<b>0.1401</b>	0.4114	0.0064
<b>0.1569</b>	0.4002	0.0070

<b>0.1766</b>	0.3918	0.0077
<b>0.1962</b>	0.3834	0.0084
<b>0.2186</b>	0.3750	0.0091
<b>0.2382</b>	0.3666	0.0097
<b>0.2578</b>	0.3582	0.0103
<b>0.2774</b>	0.3498	0.0108
<b>0.2971</b>	0.3415	0.0113
<b>0.3139</b>	0.3331	0.0116
<b>0.3391</b>	0.3275	0.0123
<b>0.3559</b>	0.3219	0.0127
<b>0.3783</b>	0.3135	0.0132
<b>0.3952</b>	0.3079	0.0135
<b>0.4176</b>	0.3023	0.0140
<b>0.4372</b>	0.2995	0.0145

**Tabla 13:** Datos medidos a una temperatura de 40°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1.2 KPa.

Lo primero de todo, es que los valores de intensidad de corriente que se han suministrado son en efecto los mismos (para poder realizar una comparación posterior con el resto de ensayos) con alguna pequeña variación ( $\pm 0.002$ ) que asumimos como error de la máquina.

Seguidamente y como es lógico, se analiza el número de datos. Esencialmente por el aumento de temperatura de operación de la pila se obtiene un mayor número de datos.

Este aumento de temperatura produce un incremento en el voltaje a circuito abierto y una reducción de pérdidas. Más adelante se analizará cómo se reducen las pérdidas, y hasta qué punto es interesante incrementar la temperatura de operación de la pila de combustible.

A iguales medidas de intensidad de corriente y unos voltajes mayores, es lógico que se obtenga una potencia de salida mayor.

3. El tercer experimento se llevó a cabo bajo una temperatura de 50°C, como se muestra en el siguiente recorte (116):



**Figura 116:** Recorte de Excel donde se puede ver la temperatura de la pila medida por el sensor (thermocouple), para el tercer ensayo.

En línea con los procedimientos anteriores, se muestra la tabla (13) con los datos de intensidad, potencia y voltaje:

<b>Intensidad (A)</b>	<b>Voltaje (V)</b>	<b>Potencia (W)</b>
<b>0.0224</b>	0.7165	0.0018
<b>0.0336</b>	0.6493	0.0024
<b>0.0589</b>	0.4758	0.0031
<b>0.0757</b>	0.4674	0.0039



0.0953	0.4590	0.0049
0.1149	0.4506	0.0058
0.1373	0.4394	0.0067
0.1569	0.4338	0.0076
0.1766	0.4226	0.0083
0.1962	0.4170	0.0091
0.2158	0.4058	0.0097
0.2354	0.4002	0.0105
0.2578	0.3918	0.0112
0.2774	0.3862	0.0119
0.2999	0.3778	0.0126
0.3167	0.3750	0.0132
0.3363	0.3666	0.0137
0.3559	0.3638	0.0144
0.3783	0.3554	0.0149
0.3952	0.3526	0.0155
0.4176	0.3470	0.0161
0.4400	0.3415	0.0167
0.4568	0.3359	0.0170
0.4764	0.3331	0.0176
0.4988	0.3275	0.0182
0.5157	0.3219	0.0184
0.5381	0.3163	0.0189
0.5549	0.3135	0.0193
0.5773	0.3079	0.0198
0.5969	0.3051	0.0202
0.6194	0.2995	0.0206

**Tabla 14:** Datos medidos a una temperatura de 50°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1.2 KPa.

Como ocurrió en el experimento anterior, la temperatura ha mejorado las condiciones de operación de nuestra pila. Los datos de potencia nominal iniciales de este experimento, son similares a los del segundo, pero a medida que vamos aumentando la intensidad, a pérdidas menores, aumenta nuestra potencia final.

Además, los datos finales de potencia son muy próximos, lo que quiere decir que nos acercamos a la potencia máxima que podemos demandar a la pila de combustible a esta temperatura, más adelante se analizará como la curva de potencia se suaviza en los valores finales, a consecuencia de lo anterior.

Y de como a partir del 40% de la potencia nominal de la pila se estabiliza el rendimiento de la pila.

4. El último análisis experimental de la pila de combustible se realiza a 60°C como muestran los datos de la siguiente figura:

Cell Temperature 60.00 C

**Figura 117:** Recorte de Excel donde se puede ver la temperatura de la pila medida por el sensor (thermocouple), para el último ensayo.

<b>Intensidad (A)</b>	<b>Voltaje (V)</b>	<b>Potencia (W)</b>
0.0168	0.7165	0.0013
0.0252	0.7165	0.0020
0.0364	0.6465	0.0026
0.0532	0.5038	0.0030
0.0729	0.4954	0.0040
0.0953	0.4842	0.0051
0.1149	0.4730	0.0060
0.1373	0.4618	0.0070
0.1569	0.4506	0.0079
0.1794	0.4422	0.0088
0.1962	0.4310	0.0094
0.2186	0.4254	0.0103
0.2354	0.4170	0.0109
0.2578	0.4086	0.0117
0.2746	0.4030	0.0123
0.2999	0.3974	0.0132
0.3167	0.3918	0.0138
0.3363	0.3862	0.0144
0.3587	0.3806	0.0152
0.3755	0.3778	0.0158
0.3952	0.3722	0.0163
0.4176	0.3694	0.0171
0.4372	0.3638	0.0177
0.4568	0.3582	0.0182
0.4764	0.3554	0.0188
0.4988	0.3498	0.0194
0.5185	0.3470	0.0200
0.5381	0.3442	0.0206
0.5577	0.3387	0.0210
0.5773	0.3359	0.0215
0.5969	0.3303	0.0219
0.6194	0.3275	0.0225
0.6362	0.3247	0.0230
0.6586	0.3191	0.0234
0.6754	0.3163	0.0237
0.6978	0.3107	0.0241
0.7146	0.3107	0.0247
0.7371	0.3051	0.0250
0.7567	0.2995	0.0252

**Tabla 15:** Datos medidos a una temperatura de 60°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1,2 KPa.

El aumento de temperatura de la pila de combustible permite que la pila sea sometida a densidades de corriente mayores, pudiendo demandar una potencia mayor para la pila; dándole más utilidad en futuras aplicaciones.

Como se mencionó hablando de las pérdidas por transporte de carga y de masa, experimentalmente es muy complicado medir las resistencias de cada componente para calcular las pérdidas que genera cada uno; de igual manera, resulta muy

complicado en la pila DMFC discernir entre la zona óhmica y la de conducción o transporte de masa.

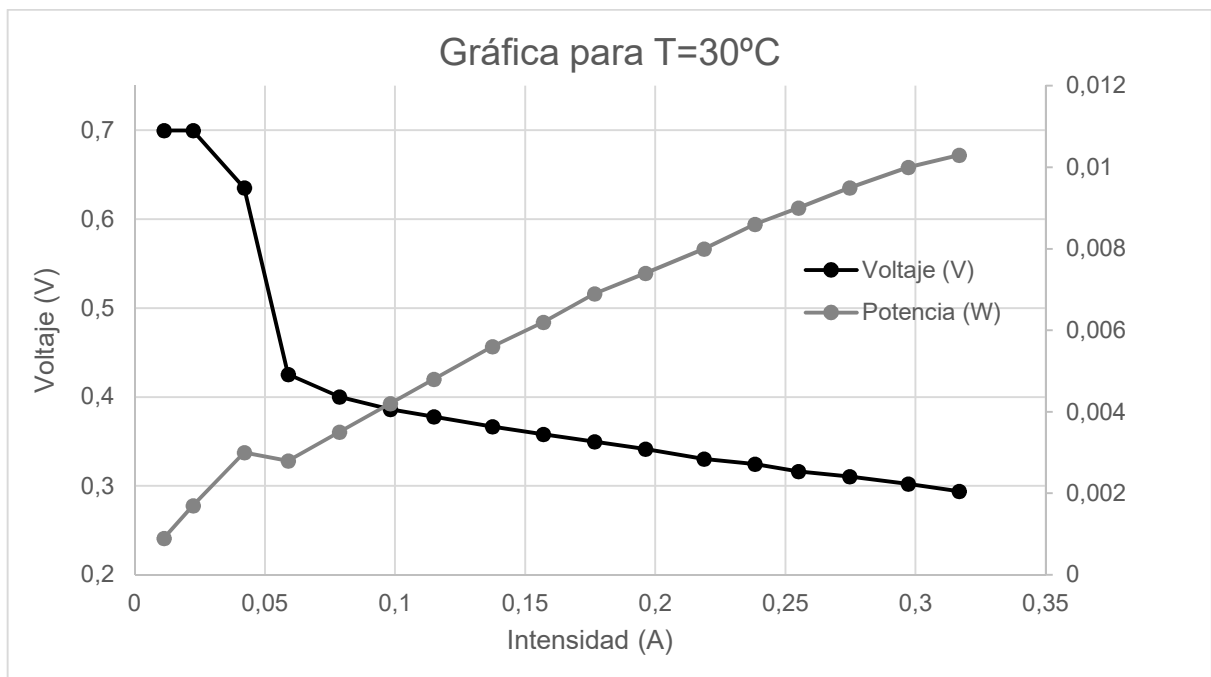
Se debe principalmente a que las pérdidas por concentración dependen de la corriente límite de la pila, y no es hasta que la corriente demandada se aproxima a este valor que se puede apreciar como el voltaje empieza a tender a cero; y es entonces cuando se ven con claridad las pérdidas por concentración. Pero esto se ha evitado situando el voltaje límite en 0,3V.

### 12.1. Análisis y validación de resultados

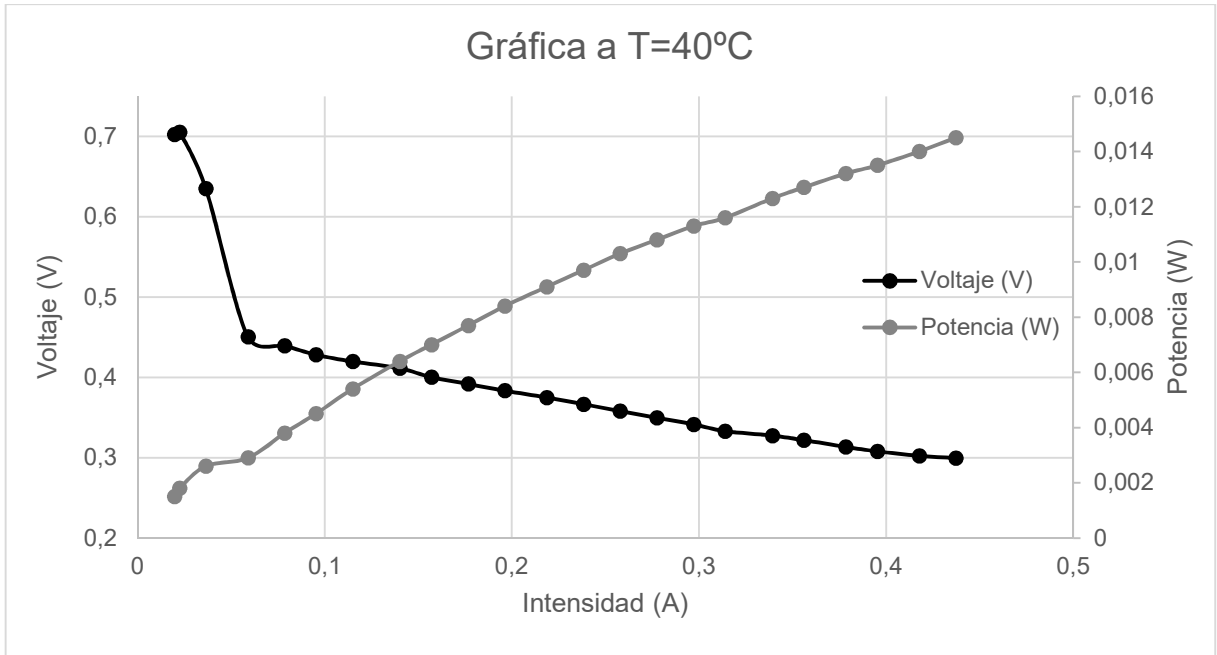
Como se ha explicado anteriormente, para poder realizar un análisis del funcionamiento de la pila de combustible se necesita realizar gráficas en las que se muestren los resultados previos. Esto ayudará a detectar las zonas donde se producen las pérdidas de manera más sencilla.

Se aplicarán los conceptos aprendidos durante este trabajo para determinar las fuentes de las pérdidas y consecuentemente cuáles pueden ser procedimientos válidos para reducir estas pérdidas.

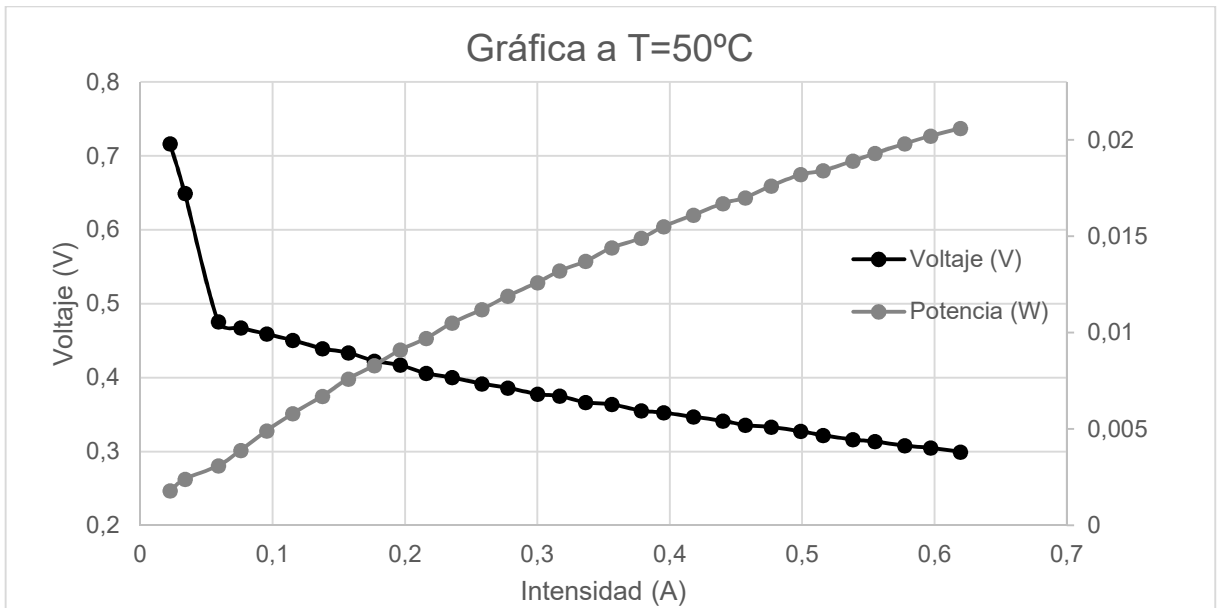
A continuación se muestran las gráficas para cada experimento:



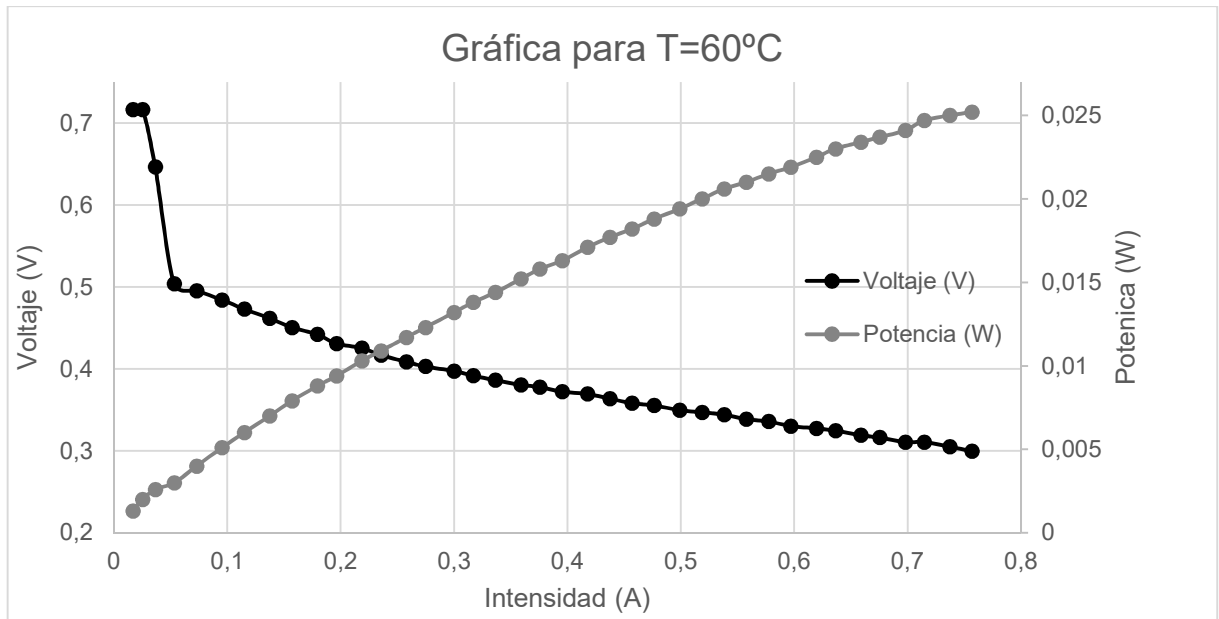
**Figura 118:** Gráfica que muestra los datos medidos a una temperatura de 30°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1,2 KPa.



**Figura 119:** Gráfica que muestra los datos medidos a una temperatura de 40°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1,2 KPa.

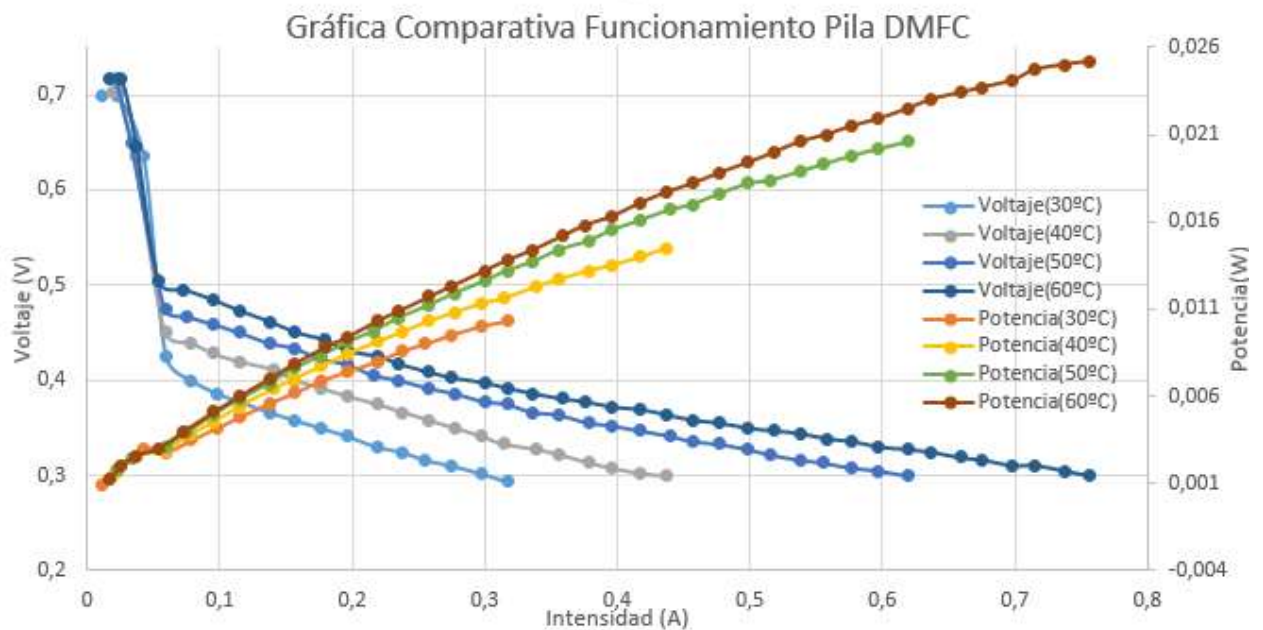


**Figura 120:** Gráfica que muestra los datos medidos a una temperatura de 50°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1,2 KPa.



**Figura 121:** Gráfica que muestra los datos medidos a una temperatura de 60°C y unas presiones constantes de cátodo y ánodo de 1,2 KPa.

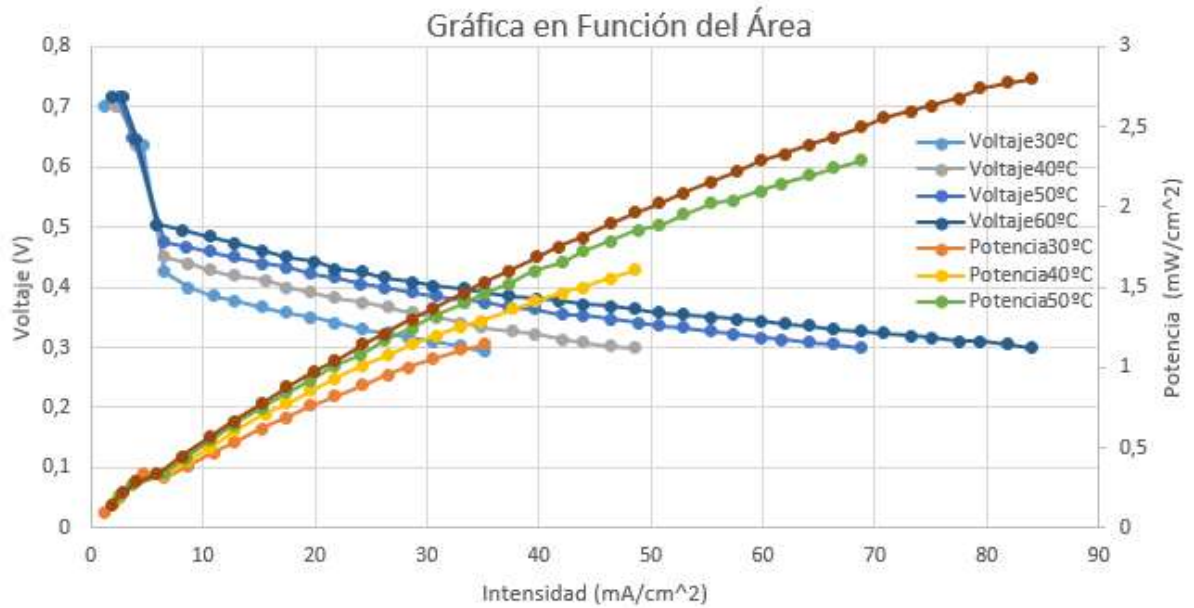
Por último, antes de proceder a cualquier análisis de los resultados, se juntan las cuatro gráficas previas en una misma para comparar los resultados de manera más efectiva.



**Figura 122:** Gráfica comparativa de los cuatro ensayos llevados a cabo.

Como se puede ver reflejado en la gráfica, un aumento de la temperatura suaviza la pendiente de las curvas, esto quiere decir, que se reducen las pérdidas. Por lo tanto, permite tomar más medidas y alcanzar densidades de corriente más altas para mismos voltajes y por lo tanto alcanzar una potencia de salida mayor. Así pues, si se quisiera hacer uso de esta pila en alguna aplicación que demande poca potencia se debería trabajar a una temperatura de 60°C.

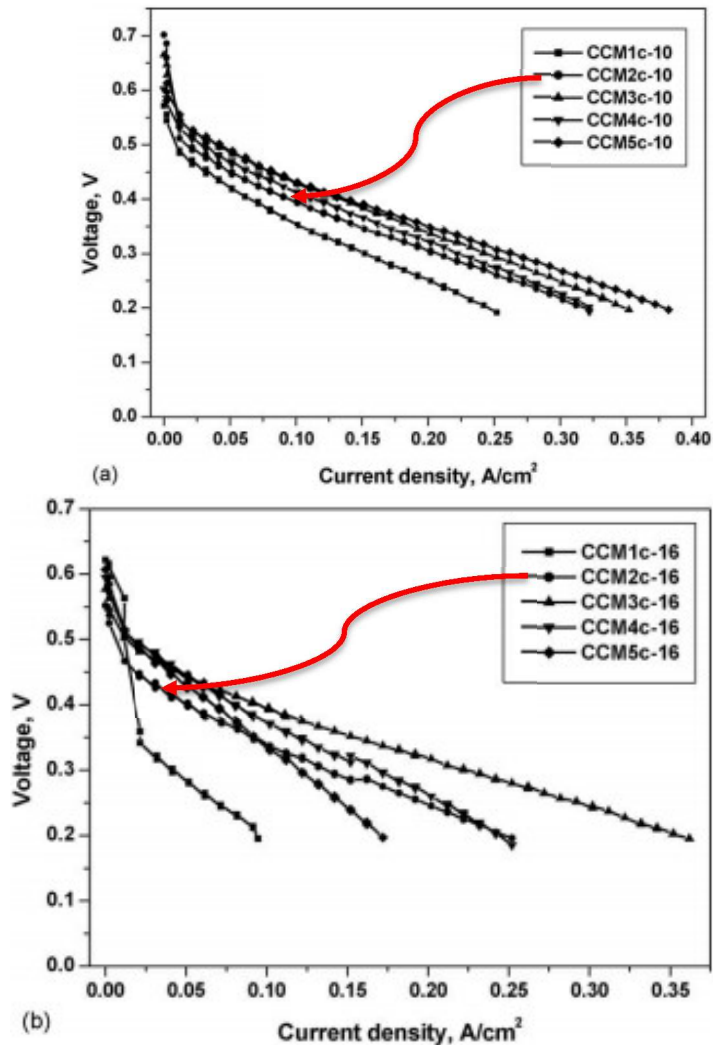
Generalmente para comparar pilas de combustible, se compara en función del área específica de cada una (ASR), es por ello que es de gran interés realizar un gráfico de densidades de corriente y potencia por unidad de área.



**Figura 123:** Gráfica comparativa de los cuatro ensayos llevados a cabo en función del área activa de la pila.

Como puede observarse en la Figura 123, la temperatura de funcionamiento también influye de manera notable en el comportamiento de la pila de combustible. La tensión teórica de celda a circuito abierto varía en función de la temperatura, de manera que cuanto mayor sea ésta, mejores serán las características de tensión a la salida de la pila.

Para poder dar validez a estos resultados, basta con comparar nuestra curva con la curva de funcionamiento de otra pila DMFC [42].



**Figura 124:** Gráficas j-V para varias pilas DMFC [42].

La gráfica (124) muestra los experimentos llevados a cabo por Muller y Olderich [42] en el que utilizan Nafión 115 y capas difusoras de gases de láminas de carbono con variaciones en el contenido de platino, variando la temperatura desde 50°C hasta 70°C.

Los casos que más se aproxima a la pila analizada en este trabajo es el CCM2c-16 en el que utiliza platino (1.84 mg/cm<sup>2</sup>) y CCM2c-10 que utiliza platino (2.24 mg/cm<sup>2</sup>). Por tanto queda claro que con el aumento de cantidad de catalizador por área también mejora el rendimiento de la pila, como se explicó previamente.

Comparando ambas gráficas con las obtenidas en este trabajo, parece bastante claro que el resultado es más que satisfactorio. Aunque inicialmente aparezcan unas grandes pérdidas, debido sobre todo al efecto “crossover” del metanol a través de la membrana polimérica (que pueden llegar a reducir el voltaje hasta en un 30%); los resultados se aproximan mucho al funcionamiento real de una pila DMFC.

- **Análisis de los Resultados: Efecto de la Temperatura.**

Como se ha ido introduciendo, el efecto general de aumentar la temperatura es directamente un aumento del rendimiento de la pila de combustible.

A continuación se describirán en detalle todos los beneficios que tiene el aumentar la temperatura, y hasta qué punto es interesante aumentarla.

La principal razón por la que el aumento de la temperatura mejora el comportamiento de la pila de combustible tiene que ver con la cinética de la reacción.

Como se explicó en el apartado de cinética de la reacción, todas las reacciones químicas tienen que superar una barrera conocida como barrera de activación para producirse.

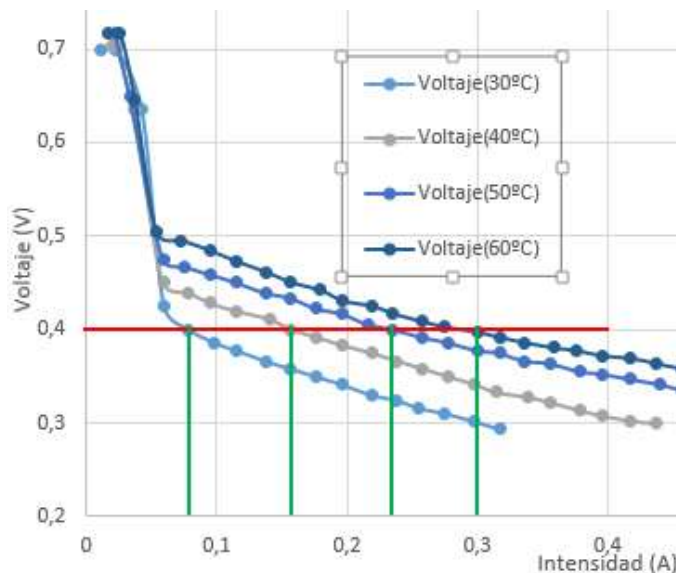
Se estudió que la probabilidad de que un reactivo tuviera la suficiente energía para superar esta barrera (ecuación 8.74), estaba relacionada con el tamaño de la barrera y con la temperatura. Más adelante se dedujo que la velocidad neta de la reacción dependía de esta probabilidad (ecuación 8.81), consecuentemente la velocidad de la reacción dependería exponencialmente de la temperatura.

Por tanto, el mayor nivel de actividad térmica aumenta la probabilidad de que un determinado reactivo tenga la energía suficiente para alcanzar el punto de activación, aumentando la velocidad de la reacción. Este fenómeno es similar al que tiene lugar en presencia de un catalizador.

Si se aumenta la velocidad de la reacción, aumenta la producción del número de electrones; obteniendo una mayor producción eléctrica.

Supóngase la reacción de oxidación del metanol en el ánodo para el caso de 30 y 60°C, por lo explicado anteriormente queda claro que:  $v_{30} < v_{60}$ .

La reacción con mayor velocidad creará electrones con mayor celeridad, y por tanto para el mismo voltaje se obtendrá una mayor intensidad de corriente, esta razón se puede ver gráficamente (como se aprecia en la figura 125). Para un mismo voltaje obtenemos densidades de corriente mayores y consecuentemente se puede demandar mayor corriente a la pila de combustible.



**Figura 125:** Gráfica comparativa de los cuatro ensayos llevados a cabo en los que se comparan los valores de la intensidad para un mismo voltaje.

Por tanto, la primera razón del aumento del rendimiento con la temperatura es a causa del incremento que sufre la velocidad de reacción.

Seguidamente, si analizan la ecuación de las pérdidas por activación (8.95) observaran que las pérdidas de activación se pueden reducir con una mayor corriente de intercambio.

Como se ha explicado en contadas ocasiones, la corriente de intercambio es una interpretación de la capacidad de una pila para que se produzca una reacción química [46],



es por ello que para una densidad de intercambio mayor, la barrera energética que deben superar los reactivos será menor.

Comparando con lo dicho al inicio de este apartado, la corriente de intercambio tiene un significado similar a la constante de velocidad de las reacciones químicas.

Haciendo uso además de la ecuación (8.93), es apreciable que la densidad de corriente de intercambio es función de las concentraciones de las especies implicadas, de la temperatura de operación y de la temperatura referencia, así como de la cantidad de catalizador (que reduce la barrera de activación, teniendo un efecto directo en la reducción de estas pérdidas) y de las presiones parciales de los elementos que reaccionan.

Al igual que con la velocidad de reacción, aumentar la temperatura tiene un efecto exponencial en la densidad de corriente de intercambio.

Por último, siempre que se pone en marcha una pila de combustible aparecen unas pérdidas denominadas “pérdidas por efecto crossover”, este efecto se puede sintetizar como el consumo innecesario de combustible.

Este efecto ocurre en dos partes, la primera sería la filtración de metanol a través del electrodo; esto produce que el metanol no reaccione y que por tanto no se generen electrones (carga eléctrica). La segunda ocurre en el electrolito, que se supone debe ser permeable al paso de electrones; aunque en la práctica no es así, algunos de estos electrones se filtran por la membrana y reaccionan en el cátodo.

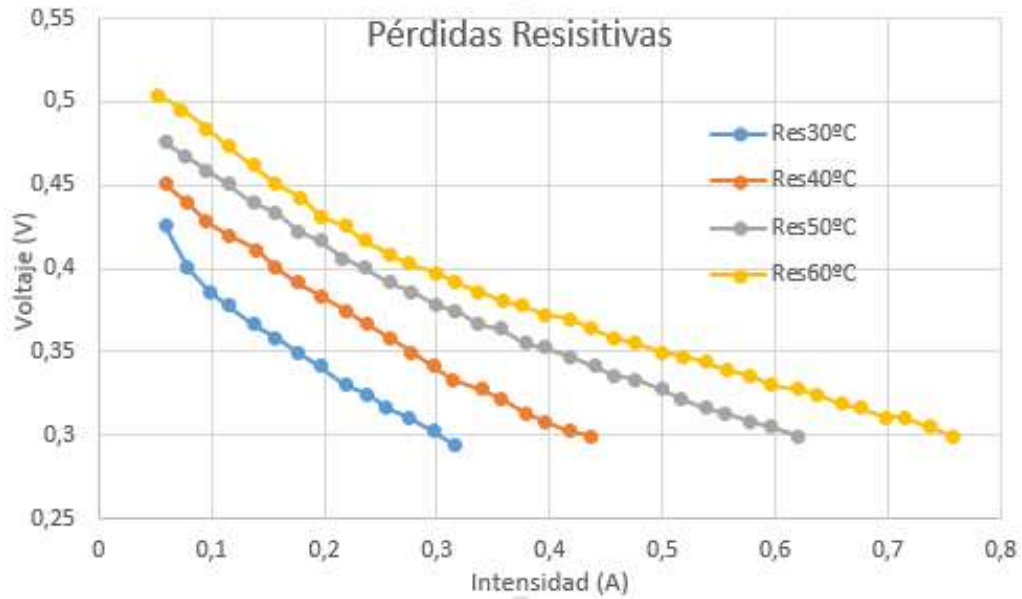
Este efecto depende de factores como la concentración del metanol, la temperatura de operación de la pila de combustible, el espesor de la membrana de Nafión y el área de contacto de las superficies catalíticas. Por ello, la Difusividad y la velocidad de propagación rigen el comportamiento de este efecto.

Pero, al contrario que anteriormente donde el aumento de la temperatura suponía una reducción de pérdidas, ahora no.

Esto se debe a la difusividad del metanol en Nafión que aumenta cuando lo hace la temperatura, según la ecuación (8.113):

$$D = D_0 e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (8.113)$$

Con todo lo anterior, queda claro que la temperatura solo afecta a las pérdidas que ocurren en la zona de activación, es decir, a la polarización de activación y a las pérdidas por crossover. Por que como se puede observar la pendiente de las curvas es aproximadamente la misma una vez que salimos de la región de activación. A continuación se muestra una imagen (126) de las pérdidas resistivas, donde se puede apreciar una misma tendencia para los cuatro ensayos:



**Figura 126:** Gráfica que muestra las pérdidas resistivas para cada temperatura.

Cabe destacar que una parte de las pérdidas de conducción si se verá afectada por la temperatura, ya que varían con la cinética de la reacción como se muestra a continuación en base a las ecuaciones (8.139, 8.142, 8.146):

$$\eta_{conc} = E_{Nernst}^0 - E_{Nernst}^* = \left( E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{c_R^0} \right) - \left( E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{c_R^*} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_R^0}{c_R^*}$$

$$\frac{c_R^*}{c_R^0} = \frac{\frac{j_L \delta}{nFD^{ef}}}{\frac{j_L \delta}{nFD^{ef}} - \frac{j \delta}{nFD^{ef}}} = \frac{j_L}{j_L - j}$$

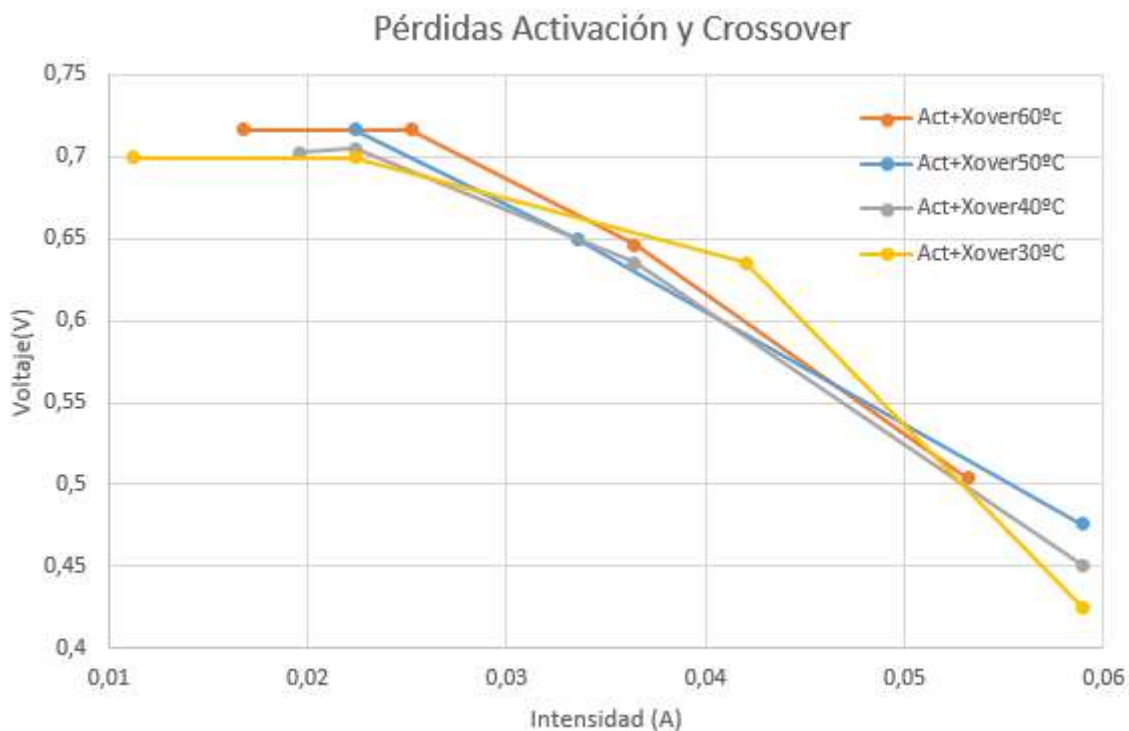
$$\eta_{conc} = \eta_{act}^* - \eta_{act}^0 = \left( \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{j c_R^0}{j_0 c_R^*} \right) - \left( \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{1}{c_R^0} \right) = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{c_R^0}{c_R^*}$$

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{j_L}{j_L - j} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{j_L}{j_L - j} = \frac{RT}{nF} \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \ln \frac{j_L}{j_L - j}$$

Aunque no se pueda mostrar gráficamente en las curvas de polarización más adelante se presentará una gráfica con la variación de las pérdidas de conducción con la temperatura. Esta alteración se debe a una reducción de las pérdidas de activación y el aumento del voltaje a circuito abierto. Por tanto, se obtienen unos valores de corriente límite mayores para la misma pila.

Al aumentar estos valores, las pérdidas por transporte de masa disminuirán (8.148), en el siguiente apartado se harán unos cálculos aproximados de la corriente límite para cada caso.

Se procede ahora a analizar cuál de las pérdidas es dominante en el comportamiento de esta pila DMFC.

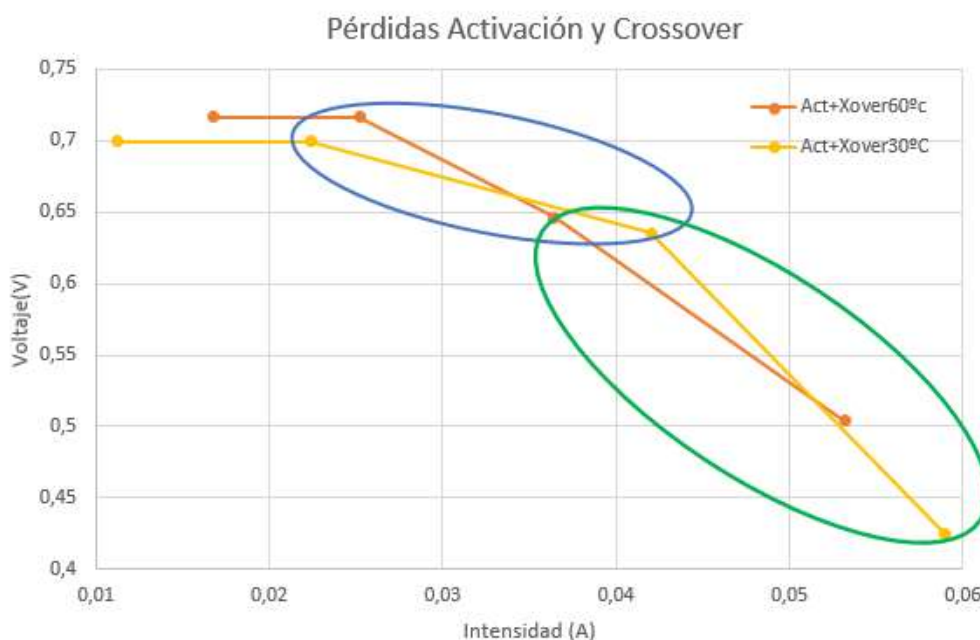


**Figura 127:** Gráfica que muestra las pérdidas por activación y crossover para cada temperatura.

Inicialmente aprecian que las pendientes son menores cuanto menor es la temperatura, estas pendientes representarían las pérdidas por “crossover” de metanol, donde a menor temperatura menor cantidad de metanol se filtra, y por tanto, menores son las pérdidas.

Seguidamente, se aprecia como la caída de voltaje para temperaturas más bajas es mayor; esto correspondería a las pérdidas de activación, que a menor temperatura presentan una mayor pérdida de voltaje.

Para verlo de una manera más clara se decide representar solo la de 30°C y 60°C:



**Figura 128:** Gráfica que muestra la diferencia entre las pérdidas por “crossover” para 30°C y 60°C (elipse azul) y las pérdidas de activación a 30°C frente a 60°C (elipse verde).

La mejora de la cinética producida por la temperatura se contrarresta parcialmente con la pérdida por crossover. Pero como se ha explicado previamente, un aumento de la temperatura proporciona un mayor voltaje a circuito abierto; es por ello que el voltaje inicial en el caso de 60°C es superior al voltaje inicial del ensayo a 30°C.

Deja de ser interesante aumentar la temperatura cuando las pérdidas generadas por la corriente de intercambio contrarrestan completamente las ganancias debidas al aumento de temperatura.

Esta corriente de intercambio se produce por el crossover de metanol. En el párrafo anterior se ha explicado como un aumento de la temperatura produce que se agranden los poros de la membrana, haciendo más fácil la difusión de metanol a través de esta.

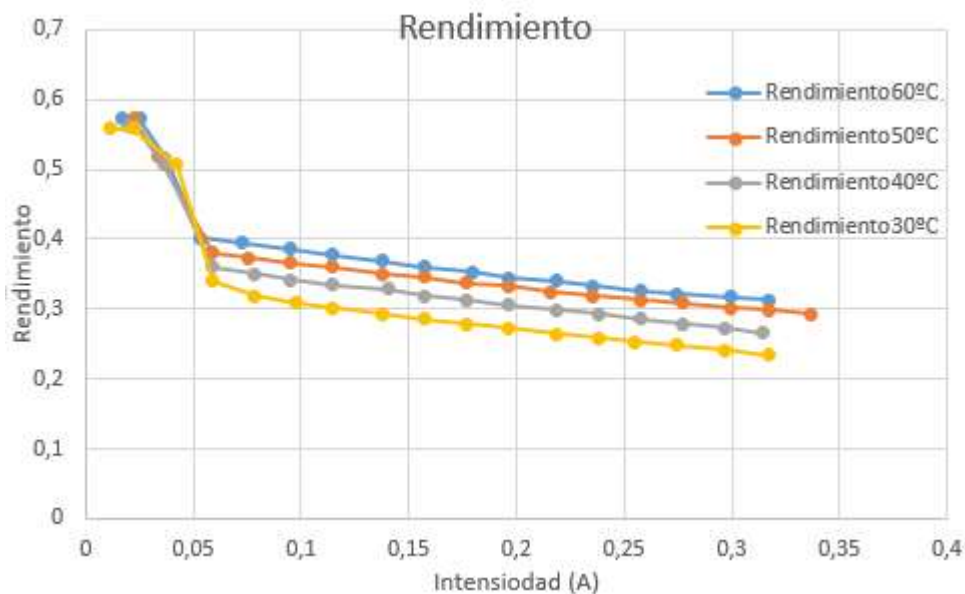
Cuando la temperatura es tan alta que la apertura de los poros produce grandes filtraciones de metanol es cuando deja de ser interesante seguir aumentándola.

Se han realizado los cálculos de rendimiento para los cuatro experimentos. Para ello se han seleccionado los primeros 15 datos para elaborar un rendimiento medio; ya que para cada corriente, se obtiene un voltaje distinto y por ello también varía el rendimiento.

El rendimiento de la pila se puede calcular en función de los potenciales ideal y real como sigue:

$$\eta_{ideal} = \frac{-\Delta G}{\Delta H} = 0.969$$

$$\eta_{real} = \frac{P_{\acute{u}til}}{\Delta H/\Delta t} = \frac{V \cdot I}{-\Delta G/0.969\Delta t} = \frac{V \cdot I \cdot 0.969 \cdot \Delta t}{n \cdot F \cdot E} = 0.969 \cdot \frac{V}{1.214} = 0,79818781 \cdot V_{real}$$



**Figura 129:** Gráfica comparativa de los rendimientos para cada uno de las 17 primeras medidas de los cuatro ensayos llevados a cabo.

	Rendimiento Medio de la pila
T=30°C	0,32484366 = 32,48 %
T=40°C	0,35177076 = 35,18 %
T=50°C	0,35847084 = 35,85 %
T=60°C	0,38804605 = 38,80 %

**Tabla 16:** Valores medios de los rendimientos para cada temperatura de operación.

Se puede apreciar como el aumento de la temperatura aumenta el rendimiento global de la pila.

El rendimiento real de una pila DMFC se estima de alrededor del 40%, bastante cerca del rendimiento medio obtenido para la pila analizada. Esto indica, que tanto los materiales como las cantidades utilizadas en el desarrollo de la MEA son los adecuados.

## 12.2. Análisis de Pérdidas de la pila DMFC

Las pérdidas irreversibles principales que aparecen durante el funcionamiento de la pila de combustible son las ya descritas en el apartado 8 “principios que guían el funcionamiento de la pila”, en este apartado se procede a explicarlas brevemente sobre los resultados experimentales y a analizar cuáles son las dominantes.

### 1) Pérdidas por Activación:

En comunión con el estudio de pérdidas realizado durante este trabajo de fin de grado, se comienza analizando las pérdidas por activación. Cabe añadir que en la región de activación no solo han ocurrido pérdidas por este fenómeno, sino que también por el crossover de hidrógeno a través de la membrana.

Como plasma la ecuación de Butler-Volmer, para que se produzca nuestra reacción electroquímica, es necesario que exista una diferencia de tensión desde el equilibrio. Esta diferencia es lo que comúnmente se conoce como pérdidas por activación o polarización de activación, que está relacionada con la lentitud de la reacción electroquímica, que a su vez, está ligada a la barrera de activación.

La ecuación (8.95) rige el comportamiento de las pérdidas por activación.

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right)$$

Queda claro, que tanto la densidad de corriente, como la densidad de corriente de intercambio son los factores clave en las pérdidas de activación. Puesto que la densidad de corriente será el valor que requiera la aplicación, se debe reducir este valor como ya hemos visto previamente.

$$j_0 = nF c_R f_d e^{-\frac{\Delta G_d}{RT}}$$

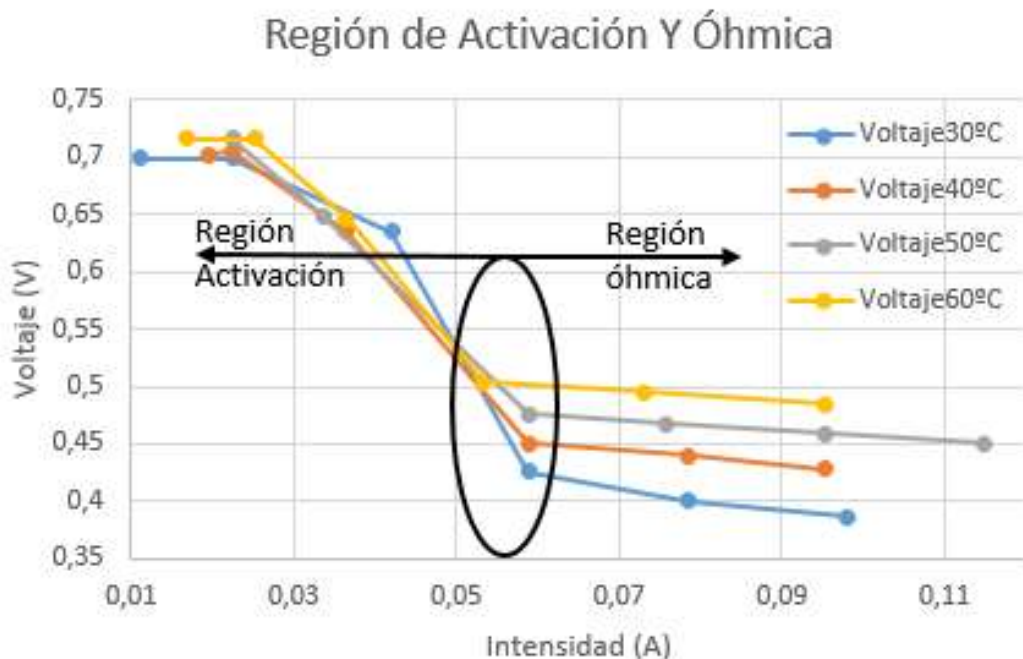
### 2) Pérdidas resistivas

Las pérdidas óhmicas o resistivas son pérdidas lineales debidas a la resistencia de los distintos componentes de la pila de combustible. Al presentar un carácter lineal se pueden aproximar con la ley de Ohm.

Como ya se ha explicado previamente, estas pérdidas son consecuencia de la resistencia del electrolito al transporte de iones y de la resistencia al transporte de electrones en el electrodo. Pero debido al gran tamaño del ion hidrógeno en comparación con el del electrón, la resistividad al transporte de iones es la dominante.

Estas pérdidas están estrechamente relacionadas con el grosor de la membrana al igual que con la conductividad que presenta el ion hidrógeno en Nafión. Por ello, se eligió el Nafión 115 frente al 117 y se debe mantener la membrana adecuadamente hidratada.

De forma visual se pueden distinguir la región de activación frente a la óhmica, como muestra la siguiente figura (130):



**Figura 129:** Gráfica comparativa donde se puede distinguir entre la región de activación y la de polarización resistiva.

Generalmente, las caídas de voltaje drásticas se dan siempre en la región de activación y en la región de conducción; aunque son las pérdidas resistivas las que dominan en el comportamiento de la pila. En este caso se puede ver que el rango de pérdidas de activación más “crossover” ronda los 200mv, al igual que las pérdidas resistivas. Por tanto, si comparamos solo las pérdidas por activación con las resistivas, en este análisis experimental dominan las pérdidas resistivas.

La búsqueda de materiales que mejoren el transporte de iones, es decir, la conductividad iónica sin sacrificar el transporte de agua para hidratar la membrana, ni tampoco un bajo grado de permeabilidad para evitar la filtración del metanol, debe ser el enfoque futuro de investigación en estos tipos de pila.

### 3) Pérdidas por Conducción

Las pérdidas por transporte de masa se deben a la incapacidad del combustible de suministrar la potencia demandada.

Principalmente estas pérdidas ocurren en los electrodos, debido a fenómenos de conducción y de convección.

Por ello, los análisis fluidodinámicos tendrán gran importancia en el desarrollo de pilas de combustible.

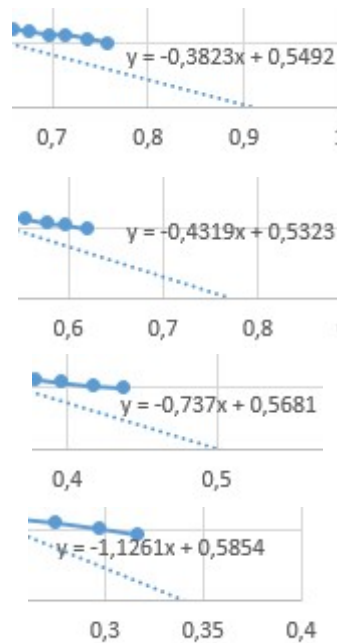
Las pérdidas por conducción son más destacables cuando la corriente demandada se acerca a la límite de la pila de combustible, es ahí cuando el voltaje comienza a tender a cero.

Utilizando la ecuación (8.148) y sabiendo que la corriente límite de la pila de combustible se obtiene para el valor 0,2 V, se pueden calcular unos valores aproximados para las pérdidas por conducción:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{j_L}{j_L - j} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{j_L}{j_L - j} = \frac{RT}{nF} \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) \ln \frac{j_L}{j_L - j}$$

**Nota:** Se tratan de unos valores aproximados, puesto que se conoce el voltaje límite de la pila de combustible pero no la corriente límite medida experimentalmente. Por lo tanto, se realizará una extrapolación para la obtención de un valor aproximado siguiendo la evolución de las pérdidas, y para ese valor se realizará una gráfica para cada valor de intensidad demandada.

Utilizando una línea de tendencia, resulta simple estimar un valor para la corriente límite (cuando la línea intersecte con 0,2 V), para cada ensayo. Puesto que presentan distintas pérdidas, la corriente límite será distinta para cada uno.



**Figura 130:** De arriba abajo, línea de tendencia para 60°C (arriba) y línea de tendencia para 30°C (abajo).

La siguiente tabla (16) muestra los valores de la corriente límite para cada caso, medida en amperios:

	Intensidad de corriente límite ( $I_L$ (A))	Valor Máximo de intensidad medido (A)
<b>T=30°C</b>	0,34224314	0,3167
<b>T=40°C</b>	0,49945726	0,4372
<b>T=50°C</b>	0,76939106	0,6194
<b>T=60°C</b>	0,91341878	0,7567

**Tabla 17:** Medidas aproximadas de la corriente límite para cada temperatura.

Se puede apreciar lo descrito en el apartado anterior. Como una reducción en las pérdidas de activación y aumento del voltaje a circuito abierto permitía que aumentara la corriente límite; reduciendo las pérdidas por transporte de masa como se muestra a continuación:



**Figura 131:** Gráfica que presenta las pérdidas por transporte de masa.

Se observa como a medida que el valor se aproxima al de la corriente límite, las pérdidas por conducción aumentan drásticamente. Esto no se ve reflejado en los casos de 50 y 60 grados centígrados debido a que el valor de la corriente no se llega a aproximar lo suficiente al valor límite, al contrario que para los primeros casos.



### 13. Comparación de las pilas PEMFC con las pilas DMFC

En los últimos años, las pilas que funcionan con metanol directo, han generado gran revuelo en la tecnología de las pilas de combustible debido a que utilizan un combustible líquido, que se puede almacenar fácilmente en un depósito. No como el hidrógeno, cuyo almacenaje resulta un quebradero de cabeza para los diseñadores.

Las pilas PEMFC y DMFC utilizan como electrolito el mismo tipo de membrana de intercambio de protones. Sin embargo, el combustible utilizado es metanol (DMFC) en vez de hidrógeno (PEMFC).

Esto presenta varias ventajas, y también numerosos inconvenientes.

Al igual que en las pilas de hidrógeno (PEMFC), el metanol fluye a través de los canales de las placas bipolares y reacciona en el ánodo liberando protones, electrones y dióxido de carbono (uno de los principales inconvenientes).

Aunque el metanol solo tiene una quinta parte de la densidad de energía que contiene el hidrógeno por unidad de masa, el metanol ofrece hasta cuatro veces más densidad de energía por unidad de volumen.

Una de las principales diferencias radica en las reacciones químicas del metanol y del hidrógeno. Mientras el primero libera 6 electrones por cada mol de metanol que reacciona, el segundo solo libera 2 por cada mol. Sin embargo, la cantidad de gas hidrógeno que se obtiene del reformado de 1 mol de metanol es de tres moles; teóricamente el número total de carga transferida es finalmente el mismo.

Un aspecto muy importante a tener en cuenta en las Pilas de Metanol Directo, es el hecho de que la oxidación del metanol produce compuestos carbonados intermedios (CO), lo cual contamina y envenena los electrodos referencia [46].

Este efecto se conoce como envenenamiento por CO, "CO poisoning" en inglés.

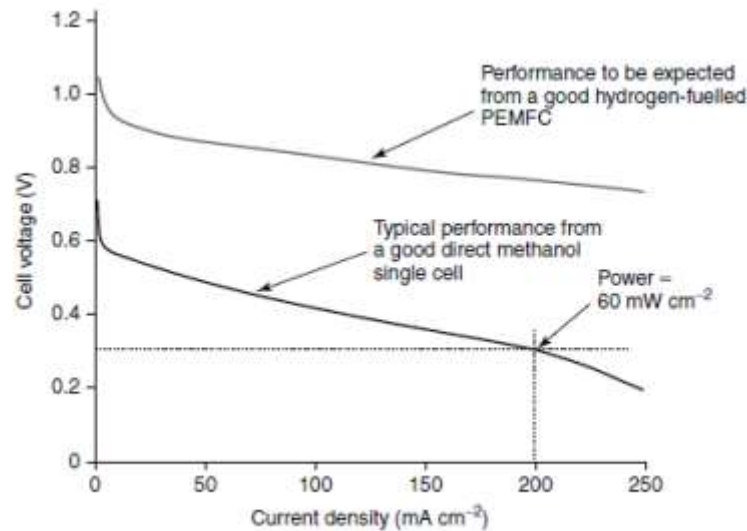
El CO se combina con el platino haciendo que la adsorción del combustible en la capa de catalizador sea baja, por tanto se complica la ionización del combustible y se forman menos y más lentamente los iones hidrógeno.

Este efecto solo está presente a bajas temperaturas, una de las razones por las cuales las pilas de combustible de metanol directo suelen operar entre 50 y 130°C.

Algunas similitudes que presentan estas pilas, además del uso de una membrana de intercambio de protones (PEM) son:

- El oxidante utilizado en las pilas PEMFC y DMFC es el mismo (oxígeno). En ambas pilas se observa el mismo problema debido a la baja velocidad de la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo.
- Además, ambos combustibles tienen tendencia a filtrarse, aunque las pérdidas de combustible por crossover del metanol pueden llegar a representar hasta un 30%, mucho mayor que en las pilas PEMFC.

A modo de comparación entre el uso de hidrógeno o metanol se muestra la figura (132) que confronta las curvas de polarización de una pila PEMFC y una pila DMFC:



**Figura 132:** Gráficas *j*-*V* para una pila PEMFC y una DMFC [42].

La eficiencia de los dispositivos que utilizan metanol como combustible ronda el 40% cuando opera a una temperatura de 100°C. Por tanto el uso de pilas DMFC actualmente se centra en aplicaciones portátiles, que requieren una menor demanda de potencia.

La principal ventaja del uso de Hidrógeno en vez de metanol es que tras la reacción electroquímica global, el agua líquida es el único producto, es decir, producen cero emisiones de gases contaminantes. Mientras que el metanol, aunque en cantidades muy pequeñas, produce dióxido de carbono, uno de los principales gases causantes del efecto invernadero.

Recopilando, el principal inconveniente del uso de hidrógeno es el almacenamiento. El H<sub>2</sub> presenta una densidad volumétrica muy baja, que hace complicada su transporte o almacenaje; por ello actualmente se están buscando nuevos combustibles que sean líquidos a temperatura ambiente y que presenten bajo peso molecular.

Esto provocó la aparición de las pilas DMFC, que utilizan metanol (alcohol de bajo peso molecular). Las ventajas del uso del metanol, además de su fácil almacenaje como ya se ha explicado; son:

- No requieren ningún reformado previo.
- Se pueden obtener con cierta facilidad mediante procesos químicos (utilización de gas natural y vapor de agua para obtener un gas de síntesis, que posteriormente se convierte en metanol por medio de una reacción exotérmica), o mediante procesos metabólicos (por ejemplo la fermentación anaeróbica de residuos para la obtención de metano, que posteriormente se reforma obteniendo metanol).
- Otra ventaja es que se obtiene metanol a través de biomasa o de CO<sub>2</sub> ambiental.

En cuanto a inconvenientes se refiere, los principales son:

- El crossover del metanol supone pérdidas mucho mayores que las del crossover de hidrógeno.
- La catálisis anódica es mucho más lenta que la del hidrógeno, produciendo pérdidas de 200-300mV.

Esta comparación se podría resumir con que: la tecnología que utiliza hidrógeno lleva mucho más tiempo en desarrollo y presenta mayores inversiones, por lo que ha permitido

desarrollar mejores componentes para estas. A día de hoy, las dificultades que presenta la utilización del hidrógeno hacen necesaria la búsqueda de un nuevo combustible.

La aparición de la DMFC, es un nuevo comienzo para las pilas de combustible; ahora la optimización de los problemas que estas presentan (con la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales, catalizadores...) y la mejora de sus condiciones de funcionamiento, son los aspectos a mejorar para que en un futuro puedan utilizarse como tecnología suplementaria a las pilas de hidrógeno.

Las aplicaciones en el sector automovilístico siguen dominadas por las pilas PEMFC, con empresas como Hyundai (ix-35 FCV) y Honda (Clarity) tirando del carro y llevando a cabo importantes inversiones en el desarrollo de esta tecnología. Sin embargo, comienzan a salir a la luz los primeros “automóviles”, en este caso motocicletas, propulsadas por pilas DMFC, como las producidas por Yamaha.



**Figura 133:** Izquierda Honda Clarity, derecha Hyundai ix-35 FCV [54].



**Figura 134:** Yamaha FC Dii, motocicleta de pequeña potencia desarrollada con pilas de combustible de metanol directo [54].

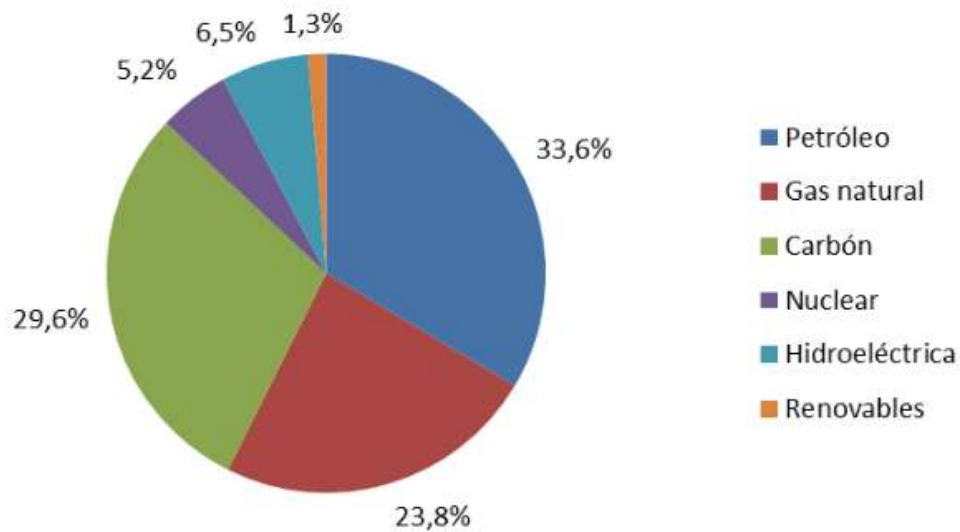
Queda claro que la inversión en tecnología de propulsión de hidrógeno para los vehículos, se está llevando a cabo desde Asia.

### **13.1. Medio Ambiente**

Los combustibles fósiles han sido los principales “motores” energéticos de las últimas décadas, ya fuera con la utilización del carbón a partir de la primera revolución industrial o con la utilización del petróleo en la actualidad.

Hoy en día el 90% de la energía que se consume en el planeta proviene de combustibles fósiles; del consumo energético mundial el petróleo representa en torno al 34% frente al 1.3% de las energías renovables, como muestra el siguiente gráfico (135).

## Consumo mundial de energía primaria por fuentes



**Figura 135:** Gráfico del consumo mundial de energías primarias por fuentes [54].

Además, del petróleo que se extrae en la actualidad, aproximadamente el 60% se quema para mover más del 90% de los medios utilizados en el transporte de mercancías y personas.

Todo esto parece indicar que el mundo se encuentra a las puertas de un cambio. El precio del petróleo cada vez más encarecido debido a la situación geopolítica. Asimismo, tarde o temprano las reservas de petróleo se agotarán, se da pie entonces al escenario idóneo para que otras fuentes de energía tomen el testigo.



**Figura 136:** Gráfico el cambio de tendencia en el consumo de petróleo [54].

Este cambio de tendencia también viene generado por la preocupación que genera el cambio climático en la actualidad, con protocolos de emisiones cada vez más estrictos y la limitación en la circulación de algunos vehículos (como la que se llevará a cabo con los vehículos diésel) [58].

Todo ello ha generado en el consumidor un sentimiento de preocupación y ha puesto a las diferentes marcas a trabajar en el desarrollo de sistemas de motorización no contaminantes. Es por ello que en los últimos años se ha visto duplicado el número de vehículos eléctricos que circula en todo el planeta. Según un informe publicado por la Agencia Internacional de la energía en 2016 circulaban por todo el mundo dos millones de coches eléctricos. Una cifra que duplica la del año anterior [59].

Ya en 2003, en América se anunciaban inversiones muy grandes en la producción de vehículos con pilas de hidrógeno (1200 millones), y marcas como Toyota y Honda presentaron sus propuestas de vehículos más respetuosos con el entorno, tanto mediante pilas de combustible como vehículos híbridos que ya salían al mercado. Además, Hyundai en 2015 comenzó la producción del Hyundai ix-35 FCEV, primer vehículo propulsado por hidrógeno que ha sido producido en masa [38].

Debido a la situación socio-económico descrita, y a las características y ventajas de las pilas de combustible, se puede afirmar que las pilas de combustible son un gran aliado del medio ambiente, y una tecnología que puede suponer el definitivo cambio de tendencia en el uso de petróleo como combustible de los medios de transporte.

Para poder realizar esta afirmación, se introducen los factores que nos llevan a razonarla:

- Beneficios medioambientales de las pilas de combustible.

Como se ha explicado previamente durante las ventajas de la utilización de pilas PEMFC y DMFC, las pilas de combustible al contrario que los motores de combustión producen emisiones mínimas.

La Asociación Europea del Hidrógeno realizó un análisis de cómo se reducirían las emisiones de CO<sub>2</sub> suponiendo que en un parque de 175 millones de vehículos un 7% estuvieran propulsados por pilas de combustible:

AÑO	% de automóviles nuevos <sup>(1)</sup> propulsados alimentados por hidrógeno libre de carbono	% de la flota alimentada por hidrógeno libre de carbono	Reducción del CO <sub>2</sub> promedio (todos los automóviles) <sup>(2)</sup>	CO <sub>2</sub> evitado al año (Mt CO <sub>2</sub> )
2020	5	2	2,8 g/km	15
2030	25	15	21,0 g/km	112
2040	35	32	44,8 g/km	240

(1) Cifras basadas en la hipótesis de un parque europeo de 175 millones de vehículos. El tamaño del parque aumentará significativamente de aquí a 2040, por lo que los beneficios serán consiguientemente mayores.  
(2) El cálculo es independiente del número total de automóviles.

**Tabla 18:** Tabla de la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> para un parque de 175 millones de vehículos. Como el tamaño del parque aumentará significativamente de aquí a 2040, los beneficios serán mayores [61].

Este bajo nivel de emisiones de las pilas se debe a que producen energía mediante un proceso electroquímico y no por combustión (menos las DMFC, que liberan CO<sub>2</sub>).

Además las pilas de combustible se caracterizan por ser silenciosas, otro factor muy importante; ya que reducirían el ruido debido a la circulación de vehículos en áreas urbanas.

- Eficiencia.

Como ya se ha explicado anteriormente, al no seguir ningún ciclo térmico, las pilas de combustible no se ven limitadas por el rendimiento de Carnot. Esto ofrece la posibilidad de lograr unos rendimientos mucho más altos que la de cualquier generador térmico (motores de combustión interna).

Asimismo, los rendimientos de las pilas de combustibles se muestran más o menos constantes desde el 40 al 100% de su potencia energética, como ya se analizó en el apartado de “análisis de resultados”.

- Disponibilidad del combustible.

La obtención y almacenamiento del metanol es relativamente sencilla, como vimos anteriormente, se puede obtener mediante procesos químicos u orgánicos, o a través de dióxido de carbono ambiental. Además, su almacenamiento debido a su bajo peso molecular y estado líquido es muy sencillo, ya que bastaría un tanque como el que se utiliza en los vehículos a día de hoy.

Sin embargo, en cuanto al hidrógeno, debido a su naturaleza gaseosa y a su baja densidad volumétrica, la distribución y almacenaje resulta muy complicada, teniendo que producirse “in situ”.

A día de hoy, los procesos que se utilizan para la obtención del hidrógeno son:

- 1) Reformado del gas natural con vapor.
- 2) Oxidación parcial de hidrocarburos.
- 3) Oxidación parcial de carbón.
- 4) Separación de carbón e hidrógeno de hidrocarburos.
- 5) Procesos reformadores de pequeño tamaño y de oxidación parcial.
- 6) Energías renovables.
- 7) Electrolisis del agua.

Por ello, los tanques de almacenaje utilizados en los automóviles que emplean esta tecnología deben soportar altas presiones, ya que sino reducirían las prestaciones.

Por ejemplo, el Hyundai ix 35 FCV obtiene una autonomía máxima de 600 km con hidrógeno a 700 bares de presión, unas 690 veces la presión atmosférica. Si el hidrógeno se introduce a menos presión, a 350 bares, la autonomía se reduce drásticamente obteniendo de 250 a 325 km [60].

Además debido a la alta volatilidad del hidrógeno, los tanques deben ser muy resistentes y tener sistemas de prevención y aviso de fugas.

## 14. Conclusiones

En este último apartado se desarrollan una serie de conclusiones, obtenidas a partir del estudio de una pila de combustible de metanol directo con un área activa de  $9 \text{ cm}^2$ , en las que utilizando los datos experimentales se busca dar respuesta a las hipótesis planteadas.

Gracias a una serie de ensayos llevados a cabo en el Departamento de Ingeniería Mecánica de Inha University, en Seúl, Corea del Sur; descritas previamente.

Estas pruebas forman parte de un experimento desarrollado con el fin de estudiar el comportamiento de una pila DMFC bajo diferentes condiciones de temperatura. Con el fin de poder realizar un análisis de los distintos rendimientos bajo cada condición de operación.

Una vez se decidió el tipo de trabajo que se pretende llevar a cabo, es deber del estudiante informarse adecuadamente de la tecnología que se estudiará, así como del funcionamiento de los software necesarios para llevar a cabo dichos experimentos. También será labor del estudiante realizar la toma de datos experimentales, los cuales serán los encargados de justificar los planteamientos teóricos descritos.

Como se ha visto previamente en el apartado de análisis de resultados, los factores que afectan al funcionamiento de una celda de combustible son muchos más de los considerados teóricamente y generalmente, como en todo trabajo práctico, los resultados están sujetos a numerosas variables. En este caso, son los aspectos termodinámicos, cinéticos y fluidodinámicos los que más influirán en el comportamiento de la pila.

Utilizando los resultados obtenidos, se elabora un pequeño resumen a modo de conclusiones, para seguidamente responder a las hipótesis establecidas:

- Lo primero de todo, y a la vista de las curvas de polarización obtenidas. Se puede afirmar que tanto los materiales como el proceso de fabricación de la MEA han sido los adecuados.
- En general, aumentar la temperatura produce una mejora del rendimiento global de la pila de combustible, esto se debe a que como se ha mencionado previamente, se obtiene un mayor voltaje a circuito abierto. Por lo que si se supusieran pérdidas iguales, el voltaje final seguiría siendo mayor.
- La cinética de la reacción, es decir, la velocidad con la que se producen las semirreacciones electroquímicas es fuertemente dependiente de la temperatura. Como se explicó en el apartado “cinética de la pila de combustible”, un aumento de la temperatura incrementa la celeridad de la reacción, reduciendo la polarización de activación.
- El tamaño de los poros de los electrodos está directamente relacionado con la temperatura de operación, es decir, un aumento de temperatura incrementa el tamaño de los poros. Como consecuencia, mayor cantidad de metanol atravesará la membrana, aumentando así las pérdidas por efecto crossover.
- Las pérdidas resistivas son aproximadamente las mismas para los diferentes ensayos, puesto que no se aprecia ninguna mejora significativa en la conducción de los iones hidrógeno debido al aumento de temperatura.
- Elevar la temperatura de operación de la pila ha producido que el voltaje límite se alcance a densidades de corriente mayores, en otras palabras, se ha aumentado la densidad de corriente límite. La primera conclusión lógica es una reducción en las pérdidas de conducción, además de que la pila será capaz de operar a mayores densidades de corriente sin entrar en la zona de conducción, zona donde el voltaje tiende rápidamente a cero.

- Por último, para una mayor temperatura se ha apreciado que la potencia nominal obtenida es mayor para una misma densidad de corriente, aumentando así el número de aplicaciones de la pila de combustible.

Queda claro que en este experimento, los beneficios por aumentar la temperatura son mayores que las pérdidas que puedan aparecer. Poniendo todo esto en común, y habiendo analizado las ventajas de las pilas de combustible frente a motores de combustión, así como la problemática debido a la falta de infraestructuras; se llega a la siguiente conclusión.

El principal objetivo de este trabajo era clarificar si las pilas de combustible serían una verdadera alternativa a los actuales motores de combustión. Ha quedado claro que las ventajas de la utilización de combustibles no fósiles, así como de los altos rendimientos y de las nulas emisiones que producen haga pensar que las pilas son un posible sustituto para los motores. Aunque a día de hoy los grandes fabricantes de vehículos se estén volcando con esta tecnología, invirtiendo grandes cantidades en el desarrollo e investigación de estos nuevos sistemas de propulsión. Las pilas se encuentran muy por detrás de sus competidores, además de que las infraestructuras de suministro de combustible son muy escasas y que tanto la autonomía como la potencia de los sistemas de propulsión de las pilas son muy pobres todavía. Hace que se decante la balanza hacia los motores de combustión, al menos, en un futuro cercano.

Es por ello que la búsqueda de materiales y sistemas que mejoren las capacidades y propiedades de las pilas de metanol directo será la clave para saber si en un futuro cercano esta tecnología superará y sustituirá a los motores de combustión.

#### **14.1. Trabajos Futuros**

Para poder explicar los trabajos futuros, se debe volver y recopilar cuales son los principales problemas de las pilas DMFC.

Una vez conocida la problemática principal, se puede elaborar una línea de trabajo para que con ayuda de la investigación y desarrollo de esta tecnología; se creen materiales y mecanismos que puedan reducir las pérdidas. Para que esta tecnología se sustente como un fuerte competidor frente a otras pilas (PEMFC) y otros sistemas de propulsión (motores de combustión interna).

Como se ha explicado en el apartado 12 de este trabajo de fin de carrera, las pilas de metanol directo presentan tres problemas principales que reducen su eficiencia respecto a la de otras pilas como las PEMFC. Estos tres problemas son:

- 1) Una cinética de electrodo pobre.

Las pilas DMFC, no solo presentan un sobrepotencial o pérdidas de activación, sino que además debido a la catálisis anódica pobre del metanol, estas pérdidas pueden llegar a reducir el potencial hasta 0,3 V respecto al uso de hidrógeno.

Por tanto, se logrará desarrollando catalizadores que se puedan utilizar para mejorar la catálisis del ánodo y así acercar el rendimiento de la pila DMFC, al de la pila PEMFC.

- 2) Crossover de Metanol a través de la membrana.

Este está siendo el principal caballo de batalla en las investigaciones sobre las pilas DMFC, ya que representa unas altas pérdidas respecto al comportamiento esperado.



Para evitar este tipo de fenómenos, se deben utilizar membranas de baja permeabilidad que impidan el paso del metanol, sin que implique una reducción considerable en la conductividad protónica de la membrana; todo esto además, debe compensarse con un grado de hidratación suficiente de la membrana.

El problema es que el mecanismo de transporte de los protones, del alcohol (metanol) y del agua, están estrechamente relacionados (como vimos con el mecanismo de transporte vehicular). Por tanto, intentar aumentar uno de ellos sin que la difusividad del otro aumente es complicado, es decir, aumentar la conductividad protónica de la membrana, puede acarrear un aumento de la difusividad del metanol, y con ello una reducción en la permeabilidad de la membrana.

Una de las soluciones que se están planteando a nivel de investigación, es el uso de estructuras bifásicas claramente diferenciadas, con dominios hidrofílicos estrechos que permiten el paso de agua y de protones y con una estructura hidrofóbica que restrinja el paso de metanol y agua pero sin llegar a causar una reducción en el grado de deshidratación de la membrana.

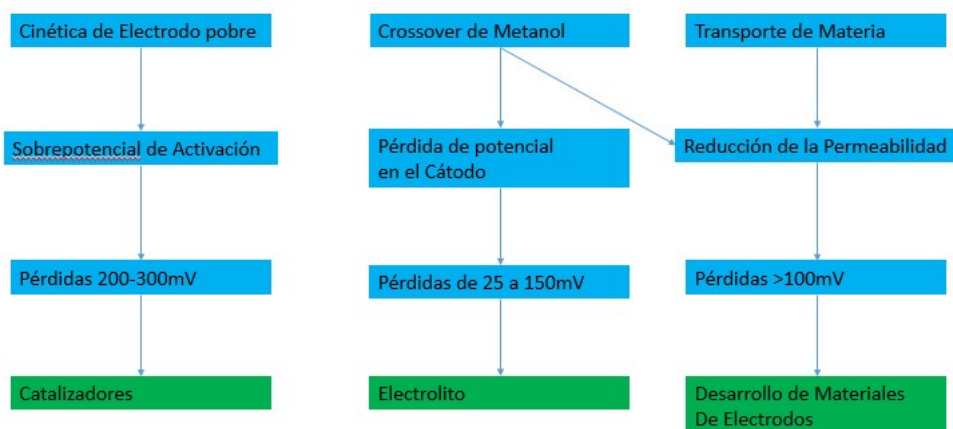
En otras palabras, se deben desarrollar electrolitos acordes a las pilas DMFC, que ayuden a reducir la permeabilidad de la membrana, sin sacrificar la conductividad protónica ni impedir el paso del agua para la correcta hidratación de la membrana

### 3) Transporte de materia: Gestión del CO<sub>2</sub>.

Este problema radica en que además de todos los gases que se deben mezclar y de todas las fases que se tienen en equilibrio, también se ha de tener en cuenta el dióxido de carbono, como se dijo anteriormente, en las pilas DMFC se crean compuestos carbonatados que se filtran hasta la membrana y la contaminan.

Por tanto, desarrollar electrodos que eviten el paso de estos compuestos carbonatados intermedios es crucial. Hay que reducir la permeabilidad del electrodo para el metanol y para el dióxido de carbono.

El siguiente esquema muestra a modo de resumen lo que se acaba de explicar:



**Figura 137:** Esquema que muestra el proceso de análisis por el cual se obtienen las áreas de la pila donde se debe investigar.

## 15. Referencias:

- [1] SCHROEDER, D.V. An Introduction to Thermal Physics. Addison-Wesley, Reading, MA, 2000.).
- [2] B. FERNANDO. "El Final del Petróleo Barato". Verano. 2004.
- [3] SHRIVER, D.F; ATKINS, P.W; LANGFORD, C.H. "Química Inorgánica. Vol 1" Segunda Edición. Reverté. 1997.
- [4] BIRD, R., STEWART, W., LIGHTFOOT, E. "Transport Phenomena". 2nd Ed. John Wiley and Sons. New York. 2007.
- [5] ADAMS, A.M., BACON, F.T., WATSON, R.G.T. "Fuel Cells". Editado por W. Mitchell Jr. Academic Press, New York. 1963.
- [6] BOCKRIS, J., REDDY, A.K.N. "Electroquímica Moderna", vol. II. Ed. Reverte. 1980.
- [7] APPLEBY, A.J. "Fuel Cell Technology: Status and Future Prospects", ENERGY, vol. 21, nº 7/8, Julio 1996.
- [8] EUROPEAN COMMISSION DGXII-F. "A Fuel Cell Research, development and demonstration strategy for Europe", 1998.
- [9] K. KORDESCH, G. SIMADER, "Fuel Cells and Their Applications". Ed. WileyVCH.1996.
- [10] MARTIN, C.W., EZZEL, B.R., WEAVER, J.D. "Method for Depositing a Fluorocarbonsulfonic Acid Polymer From A Solution". U.S.Patents. Abril 1987.
- [11] U.S Department of Energy. Fuel Cell Handbook. Fifth edition. 2000.
- [12] JURADO, J. R. COLOMER, M. T. "Protonic conductors for proton exchange membrane fuel cells: An overview". Hemijska Industrija. Savez Hemicara Tehnooga Juyoslavije. 2002.
- [13] TATYANA V. RESHETENKO, HEE-TAK KIM, HANKYU LEE. "Performance of a direct methanol fuel cell (DMFC) at low temperature: Cathode optimization". Samsung SDI co. Republic of Korea. January 2006.
- [14] LARMINIE, J., DICKS, A. "Fuel Cell Systems Explained". John Wiley and sons. 2003.
- [15] V. D. BERMUDEZ, M. ARMAND, C. POINSIGNON, L. ABELLO, J. Y. SANCHEZ. "Proton-vacancy conducting polymers based on polyethylene oxide and sulfamide-type salts". Electroquimica Acta, Volume 37, Issue 9, January 1992.
- [16] P.L.ANTONUCCI, A S.ARICÒ, P.CRETÌ, E.RAMUNNIANDV.ANTONUCCI. "Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation "Soli Statelonics, Volume 125, Issues14, October199.

- [17] L.C. KLEIN, Y.DAYKO, M. APARICIO, F. DAMAY. "Methods for modifying proton exchange membranes using the sol-gel process". Polymer. Vol. 46. Issue 12. may2005.
- [18] A. IHDE, "The Development of Modern Chemistry", second Edition, Dover Publications, 1964, 199-200.
- [19] WARNAKULASURIYA, F.S.K. "Heat and Mass Transfer and Water Absorption of new absorbent droplets". University of Illinois at Chicago. 1999.
- [20] K. SUNDMACHER, T. SCHULTZ, S. ZHOU, K. SCOTT, M. GINKEL, E. D. GILLES "Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): experiments and model-based analysis". University of Newcastle.
- [21] JARAMILLO, S., OCAMPO, S., "Diseño y construcción de las placas bipolares para una celda de combustible de membrana de intercambio protónico". Universidad Tecnológica de Pereira. 2013.
- [22] THOMAS, S., ZALBOWITZ, M. "Fuel cells green-power". Los Alamos National Laboratory. 1999.
- [23] BESMANN, T.M., KLETT, J.W., HENRY, J.J. "Carbon Composite Bipolar Plate for PEM Fuel Cells". Annual National Laboratory R &D Meeting 2000.
- [24] MENCH, M.M., CHAO YANG, W., STEPHAN, T.T. "An Introduction to Fuel Cells and Related Transport Phenomena". Department of Mechanical and Nuclear Engineering, Pennsylvania State University.
- [25] BARBIR, F. "PEM Fuel Cells: Theory and Practice". Elsevier Academic Press. 2005.
- [26] FELDER, R.M., ROUSSEAU, R.W. "Elementary Principles of Chemical Processes". Second Edition. New York. John Wiley and Sons. 1986.
- [27] INCROPERA, F., DE WITT, D.P. "Fundamentos de transferencia de Calor", 4ª Edición. Nueva York. John Wiley and Sons. 1996.
- [28] SRINIVASAN, S. "Fuel Cells: From Fundamentals to Applications. New York Springer. 2006.
- [29] YAN, QIANGU, HOSSEIN, T. "Investigation of Water Transport Trough Membrane in a PEM Fuel Cell by Water Balance Experiments". Journal of Power Sources. Vol. 158, 2006.
- [30] JUNHEE LEE, SUWON LEE, DONGHEE HAN, GEONHUI GWAK, HYUNCHUL JU, "Numerical modeling and simulations of active direct methanol fuel cell (DMFC) systems under various ambient temperatures and operating conditions". Department of Mechanical Engineering. Inha University. Seoul, South Korea,
- [31] A. HAVRANEK, K. WIPPERMANN. "Determination of proton conductivity in anode catalyst layers of the direct methanol fuel cell (DMFC)". Institute for materials and process engineering systems. Germany. 2003

- [32] SPIEGEL, C. "Designing and Building Fuel Cells". Mc Graw Hill. 2007.
- [33] O'HAYRE, R., CHA, S.W., COLELLA, W., PRINZ, F.B. "Fuel Cell Fundamentals". John Wiley and Sons. 2006.
- [34] LI, X. "Principles of Fuel Cells". New York: Taylor and Francis Group. 2006.
- [35] LÓPEZ SASTRE, J.A., DÍAZ GARCÍA, J.I., ROMERO ÁVILA, C. "La pila de Combustible". Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial. Universidad de Valladolid. 2004.
- [36] METHA, VIRAL and JOYCE SMITH COOPER. "Review and Analysis of PEM Fuel Cells Design and Manufacturing". Journal of Power Sources. Vol. 114. 2003.
- [37] COORS, W.G. "Protonic Ceramics Fuel Cells for High-Efficiency Operation with Methane" Journal of Power Sources, vol 118, Issue 1-2, 2003.
- [38] KORZENIEVSKI, J. (27 September 2012). "Hyundai ix35 lays claim to world's first production fuel cell vehicle title".
- [39] I. A. VERTIZ-MALDONADO, C. A. GONZALEZ, A. MIRANDA-CID "Celda de combustible: análisis teórico del rendimiento eléctrico de hidrógeno almacenado en fase sólida Científica", vol. 15, núm. 4, octubre-diciembre, 2011, pp. 189-195, Instituto Politécnico Nacional México
- [40] SPRINGER et al. "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model", J. Electrochemical Society, Vol. 138, N° 8, 1991.
- [41] BÜCHI, F.N., SRINIVASAN, S. "Operating proton Exchange membrane fuel cell without external humidification of the reactant gases. Fundamental aspects". Journal of Electrochemical Society. Vol. 114, N° 8.
- [42] J.T. MULLER, P.M. URBAN, W.F. H. OLDERICH, J. "Power Sources" Vol. 84 (1999) Pag: 139, 364.
- [43] CHENG, B., MINGGAO, O., BAOLIAN, Y. "Analysis of the water and thermal management in proton exchange membrane fuel cell systems". International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier. 2006.
- [44] SOLTANI, M., BATHAEE, S.M.T. "A New Dynamic Model Considering Effects of Temperature, Pressure and internal Resistance for PEM Fuel Cell Power Modules". DRPT 2008. 6-9 April 2008. Nanjing, China.
- [45] ALMARZA CANO, J. "Diseño y Fabricación de una Pila de Combustible de Hidrógeno de Baja Potencia". Universidad Politécnica de Cataluña. 2003.
- [46] MAYANDÍA AGUIRRE, A. "Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones". Universidad Carlos III. 2009.
- [47] NEHRIR, M.H., WANG, C. "Modelling and Control of Fuel Cells: Distributed Generation Applications". John Willey and Sons. 2009. ISBN: 978-0-470-23328-3.

[48] K. WIPPERMANN, R. ELZE, C. WANNEK, H. ECHSLER , D. STOLTEN “Influence of the ionomer type in direct methanol fuel cell (DMFC) anode catalyst layers on the properties of primary and secondary pores”. Institute of energy and climate change. Germany. 2012

- **Páginas Web Consultadas:**

[49] EXPANSIÓN, “Así es la fábrica de coches más grande del mundo”, 24/01/12. Disponible en: <http://www.expansion.com/2012/01/24/empresas/auto-industria/1327426336.html>

[50] PILASDE, “Clasificación de los diferentes tipos de pilas de combustible”, 2003. Disponible en: <http://www.pilasde.com/tecnologia-del-hidrogeno/pilas-de-combustible>

[51] ICMA, “Hacia fuentes de Energía más limpias. El coche del Futuro: Un coche que funciona con H<sub>2</sub>”. Disponible en: <https://www.unizar.es/icma/divulgacion/pdf/pdfceldascomb.pdf>

[52] APILADOS, “Ofensiva de Hyundai en la automoción por Hidrógeno”, 14/01/2017. Disponible en: <http://apilados.com/blog/ofensiva-de-hyundai-la-automocion-hidrogeno/>

[53] NSTI, “On the development of new electrolytes for fuel cell applications”, 2003. Disponible en: <http://www.nsti.org/Nanotech2003/showabstract.html?absno=672>

[54] GOOGLE, “Honda Clarity”; “Hyundai ix35 FCV”; etc. (Fuente para imágenes). Disponibles en: [www.google.es](http://www.google.es)

[55] ROLAND, “Características técnicas fresadora Modela MDX-50”. Disponible en: <https://www.rolanddga.com/es-la/productos/3d/mdx-50-benchttop-cnc-mill>

[56] AJUSA, “Esquema básico del funcionamiento de una pila de combustible”. Disponible en: [www.ajusa.es](http://www.ajusa.es)

[57] APPICE, “Funcionamiento básico de una pila de combustible”. Disponible en: [www.appice.es](http://www.appice.es)

[58] PÚBLICO, “Madrid prohibirá los coches diésel a partir de 2025”, 02/12/2016. Disponible en: <http://www.publico.es/sociedad/madrid-prohibira-coches-diesel-partir.html>

[59] MOVILIDAD ELÉCTRICA, “Según un informe publicado por la Agencia Internacional de la energía en 2016 circulaban por todo el mundo dos millones de coches eléctricos”, 2016. Disponible en: [www.movilidadelctrica.com](http://www.movilidadelctrica.com)

[60] XATAKA, “EL coche de hidrógeno vs el coche eléctrico: la competencia por ser la motorización del futuro”, 04/08/2016. Disponible en: <https://www.xataka.com/automovil/el-coche-de-hidrogeno-vs-el-coche-electrico-la-competencia-por-ser-la-motorizacion-del-futuro>

[61] ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DEL HIDRÓGENO, “Reducción en las emisiones de CO<sub>2</sub>”, 2015. Disponible en: <http://aeh2.org/>

[62] RESEARCH GATE, “Proton conductivity as function of temperature”. Figure 5 & 6. Disponible en: [https://www.researchgate.net/figure/229379438\\_fig5\\_Fig-5-Proton-conductivity-as-function-of-temperature-for-Nafion-115-and-DPBIB-membranes](https://www.researchgate.net/figure/229379438_fig5_Fig-5-Proton-conductivity-as-function-of-temperature-for-Nafion-115-and-DPBIB-membranes)

[63] FC STORE, “Propiedades del Nafión 115”. Disponible en: [www.fuelcellstore.com](http://www.fuelcellstore.com)

[64] BESMANN, T.M., KLETT, J.W., HENRY, J.J. "Carbon Composite Bipolar Plate for PEM Fuel Cells". Annual National Laboratory R &D Meeting 2000. Disponible en: <http://www.pnl.gov/microcats/ottreview/ottmeeting/14-Besman.pdf>