

# Universidad de Huelva

Departamento de Física Aplicada



## Influencia del CO<sub>2</sub> alimentado en la corriente de combustible en pilas de combustible tipo PEM de baja y alta temperatura

Memoria para optar al grado de doctor  
presentada por:

**Manuel Antonio Díaz Pérez**

Fecha de lectura: 27 de mayo de 2015

Bajo la dirección de los doctores:

Juan Pedro Bolívar Raya

Alfredo Iranzo Paricio

Felipe Rosa Iglesias

**Huelva, 2015**



# Universidad de Huelva

---

Departamento de Física Aplicada



Universidad  
de Huelva

**Influencia del CO<sub>2</sub> alimentado en la corriente de combustible en pilas de combustible tipo PEM de baja y alta temperatura**

**Memoria para optar al grado de doctor  
presentada por:**

**Manuel Antonio Díaz Pérez**

Bajo la dirección de los doctores:

Juan Pedro Bolívar Raya

Alfredo Iranzo Paricio (Universidad de Sevilla)

Felipe Rosa Iglesias (Universidad de Sevilla)

**Huelva 2015**

---

## CONTENIDO

<b>Capítulo 1: Nomenclatura y definiciones de interés</b> .....	1
1. Nomenclatura y definiciones de interés .....	2
<b>Capítulo 2: Introducción y objetivos</b> .....	5
2. Introducción y objetivos.....	6
2.1. Antecedentes.....	6
2.2. Problemática de partida de la tesis.....	11
2.3. Objetivos de la tesis doctoral.....	15
2.4. Estructura de la tesis.....	16
<b>Capítulo 3: Estado del arte</b> .....	18
3. Estado del arte.....	19
3.1. Pilas de membrana de intercambio protónico: Principios de funcionamiento.....	19
3.1.1. Descripción de las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones de baja temperatura.....	21
3.1.2. Pérdidas de tensión.....	30
3.1.3. Caracterización y parámetros de operación en pilas tipo PEM.....	34
3.1.4. Pilas de combustible PEM de alta temperatura.....	41
3.2. Efecto producido por el CO <sub>2</sub> presente en el combustible alimentado al ánodo de una PEMFC.....	44
3.2.1. Estudio del efecto dilución.....	44
3.2.2. Reducción del CO <sub>2</sub> (“Reverse Water Gas Shift”).....	50
3.2.3. Efecto sinérgico CO y CO <sub>2</sub> .....	57
3.2.4. Uso de voltametría cíclica para el estudio del CO <sub>2</sub> en PEMFCs.....	59
3.2.5. Modelos y cálculos termodinámicos.....	63
3.2.6. Tolerancia del catalizador al CO <sub>2</sub> .....	67
3.2.7. Estudio del efecto del CO <sub>2</sub> a altas temperaturas de operación.....	70
3.3. Conclusiones del estudio del estado del arte.....	72
<b>Capítulo 4: Materiales y métodos</b> .....	76
4. Materiales y metodos.....	77
4.1. Dispositivo experimental.....	77
4.1.1. Monocelda para ensayos a baja temperatura.....	77
4.1.2. Monocelda para ensayos a alta temperatura.....	79
4.1.3. Banco de ensayo.....	80
4.2. Metodología.....	83
4.2.1. Condiciones de operación.....	83
4.2.2. Estudio y puesta a punto de la metodología de ensayos.....	85
4.2.3. Procedimiento para la obtención de las curvas de polarización.....	88
4.3. Desarrollo de protocolo de ensayos para el estudio del efecto del CO <sub>2</sub> en pilas de combustible tipo PEM.....	95

---

---

<b>Capítulo 5: Resultados y discusión</b> .....	101
5. Resultados y discusion .....	102
5.1. Influencia del CO <sub>2</sub> en LT PEMFCs.....	102
5.1.1. Resumen .....	102
5.1.2. Efecto del CO <sub>2</sub> en LT PEMFCs.....	103
5.1.3. Influencia de la temperatura de operación sobre el efecto del CO <sub>2</sub> en LT PEMFCs.....	111
5.1.4. Influencia de la humedad relativa (HR) en el proceso de contaminación por CO <sub>2</sub> .....	115
5.1.5. Influencia del catalizador en el proceso de contaminación por CO <sub>2</sub> .....	118
5.1.6. Estudio de la variación de la tensión en función del tiempo en LT PEMFCs .....	121
5.1.7. Estudio de los procesos de regeneración en LT PEMFCs.....	123
5.2. Influencia del CO <sub>2</sub> en HT PEMFCs.....	125
5.2.1. Resumen .....	125
5.2.2. Efecto del CO <sub>2</sub> a T = 160 °C.....	126
5.2.3. Efecto del CO <sub>2</sub> a T = 122 °C.....	130
5.2.4. Influencia de la temperatura de operación sobre el efecto del CO <sub>2</sub> en HT PEMFCs .....	130
5.2.5. Comparativa del efecto del CO <sub>2</sub> en LT y HT PEMFCs.....	136
5.2.6. Estudio de los procesos de regeneración en HT PEMFCs .....	137
<b>Capítulo 6: Conclusiones finales y aportación al estado del arte</b> .....	142
6. Conclusiones finales y aportación al estado del arte.....	143
6.1. Ensayos realizados con LT PEMFCs.....	143
6.2. Ensayos realizados con HT PEMFCs.....	145
<b>Capítulo 7: Referencias</b> .....	147
7. Referencias .....	148

---

---

# Capítulo 1: Nomenclatura y definiciones de interés

---

---

## 1. NOMENCLATURA Y DEFINICIONES DE INTERÉS

### TERMINOLOGÍA

		uds
b	Pendiente de Tafel	V
$\Delta V_{act}$	Pérdidas por activación	V
$\Delta V_{conc}$	Pérdidas por concentración	V
$\Delta V_{ohm}$	Pérdidas óhmicas	V
A	Superficie	m <sup>2</sup>
dH	Cambio en la entalpia	J/mol
D <sub>H<sub>2</sub></sub>	Coefficiente de difusión del H <sub>2</sub>	m <sup>2</sup> /s
D <sub>O<sub>2</sub></sub>	Coefficiente de difusión del O <sub>2</sub>	m <sup>2</sup> /s
dS	Cambio en la entropía	J/mol K
E	Potencial de Nerst	V
E <sup>0</sup>	Potencial de Nerst reversible	V
F	Constante de Faraday	A s/eq
HR	Humedad relativa	%
i	Densidad de corriente	A/cm <sup>2</sup>
I	Corriente eléctrica	A
i <sub>0</sub>	Densidad de corriente de intercambio	A/cm <sup>2</sup>
i <sub>L</sub>	Densidad de corriente límite	A/cm <sup>2</sup>
n	nº de electrones	-
P	Potencia	W
P <sub>a</sub>	Presión en el ánodo	Pa
P <sub>c</sub>	Presión en el cátodo	Pa
p <sub>v</sub>	Presión de vapor	Pa
Q <sub>i</sub>	Caudal componente i	NI/min
R	Constante universal de los gases	J/mol K
R	Resistencia	ohm
R <sub>HF</sub>	Resistencia de alta frecuencia	ohm
R <sub>IF</sub>	Resistencia de frecuencia intermedia	ohm
R <sub>LF</sub>	Resistencia de baja frecuencia	ohm
R <sub>Ω</sub>	Resistencia ohmica	ohm
S	Desviación estándar	-
T	Temperatura	K

---

---

t	Tiempo	s
V	Tensión	V
$X_i$	Composición componente i	%
$\alpha$	Coefficiente de transferencia	-
$\Delta G$	Cambio en la energía libre de Gibbs	J/mol
$\Delta H^0$	Cambio en la entalpía estándar de reacción	J
H	Sobrepotencial	V
$\lambda_a$	Estequiometría ánodo	-
$\lambda_c$	Estequiometría cátodo	-
$\lambda_i$	Estequiometría	-

---

## ESPECIES QUÍMICAS

---

$e^-$	Electrón
$H^+$	Protón
Mo	Molibdeno
$N_2$	Nitrógeno
$NH_3$	Amoniaco
$O_2$	Oxígeno
Pt	Platino
Ru	Rutenio

---

## DEFINICIONES

---

ACS	Agua Caliente Sanitaria
AFC	Pila de combustible alcalina (Alkaline Fuel Cell)
GDL	Capa de difusión gaseosa (Gas Diffusion Layer)

---

---

HT PEMFC	Pila de combustible de membrana de intercambio protónico de alta temperatura (High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
IEA	Agencia Internacional de la Energía (International Energy Agency)
LT PEMFC	Pila de combustible de membrana de intercambio protónico de baja temperatura (Low Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
MCFC	Pila de combustible de carbonato fundido (Molten Carbonate Fuel Cell)
MEA	Ensamblaje membrana-electrodo (Membrane Electrode Assembly)
OCDE	Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico
OCV	Tensión a circuito abierto (Open Circuit Voltage)
PAFC	Pila de combustible de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell)
PBI	Polibencimidazol
PEM	Membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane)
PEMFC	Pila de combustible de membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
RWGS	Reverse Water Gas Shift
SOFC	Pila de combustible de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell)
WGS	Water Gas Shift

---



---

## Capítulo 2: Introducción y objetivos

---

---

## **2. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

### **2.1. ANTECEDENTES**

El desarrollo de la sociedad implica necesariamente un aumento de la demanda de recursos energéticos. Según datos del informe “World Energy Outlook 2013”, elaborado por la Agencia Internacional de la Energía (IEA) [1], la perspectiva de demanda energética en el mundo hasta el año 2035 dependerá fuertemente de las políticas que se desarrollen en este periodo de tiempo, es decir, dependerá directamente de la actuación de los gobiernos. En manos de éstos está tanto el impulsar medidas de eficiencia energética como forma de control de las necesidades de energía como el fomentar el uso de fuentes de energías seguras, fiables y medioambientalmente sostenibles.

Teniendo en cuenta las políticas gubernamentales existentes y valorando los acuerdos asumidos en las diferentes Conferencias de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático y reuniones del G-20 celebradas hasta la fecha, se prevé que la demanda mundial de energía primaria aumente un 40 % entre 2009 y 2035. Esto supone pasar de un consumo de 12150 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) ( $1.413 \cdot 10^{14}$  kWh) a más de 16950 Mtep ( $1.971 \cdot 10^{14}$  kWh) lo cual supone un aumento de la demanda de un 1.3 % anual en promedio. Casi el 90 % del crecimiento de la demanda energética global se deberá al desarrollo de países no miembros de la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE). Los países asiáticos en vías de desarrollo serán los principales artífices de este aumento, seguidos por los de Oriente Medio. Considerando esta situación, la inversión global en infraestructuras relacionadas con la producción energética necesaria para abastecer la futura demanda será de aproximadamente 38 trillones de dólares durante el periodo 2011 a 2035.

En este período de tiempo, el consumo de petróleo aumentará un 18% aproximadamente debido sobre todo a la demanda derivada del sector transporte. El consumo de carbón incrementará en los próximos diez años momento en el que se estabilizará, suponiendo un crecimiento del 25%. Este incremento quedará determinado mayoritariamente por los países no pertenecientes a la OCDE. El

---

consumo de gas natural experimentará un crecimiento global que igualará aproximadamente al del petróleo y carbón juntos. La energía nuclear incrementará más de un 70% debido sobre todo al desarrollo de los programas energéticos nucleares de China, Corea e India. El sector de las energías renovables crecerá mucho más rápido que el resto de las energías en términos relativos, sin embargo en términos absolutos, la demanda total continuará lejos de los combustibles fósiles en el año 2035 (Figura 1) [1, 2].

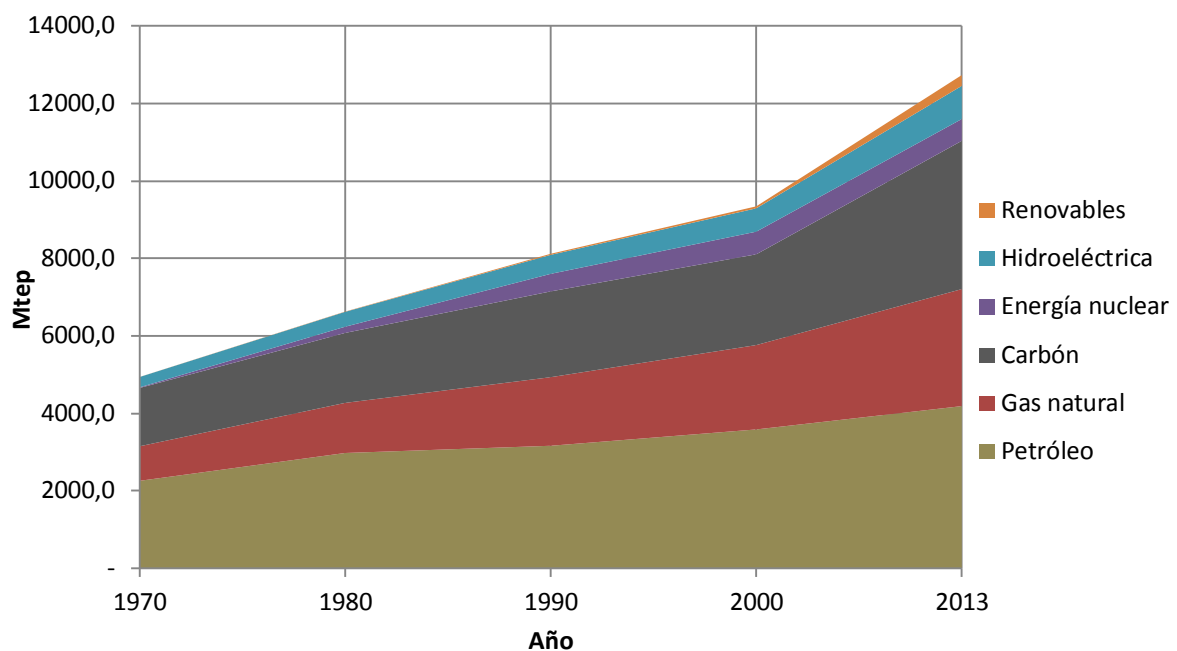


Figura 1. Demanda mundial de energía primaria por tipo de combustible (Mtep).

En la actualidad los combustibles fósiles suministran más de tres cuartas partes de la energía primaria consumida en el mundo. Esta fuerte dependencia tiene su origen en la Revolución Industrial, momento en el que comienza a ganar importancia el concepto de producción, que aportará un beneficio futuro sobre el intercambio de bienes que representaba el sistema comercial predominante hasta la fecha. Así, el consumo energético comienza a multiplicarse debido al salto de una economía basada en el trabajo manual, a una economía donde las industrias comenzaron a cobrar relevancia en la sociedad. Es este el momento en el cual se da paso al origen del sistema capitalista tal y como se conoce hoy día.

---

Es en este escenario cuando se comienza una carrera por encontrar el mejor combustible posible, es decir, aquel que presente una elevada densidad energética y que a la misma vez sea económicamente viable de obtener.

En 1850, el combustible primario era la madera. El consumo de ésta fue superado por el carbón a finales del siglo XIX al presentar una mayor densidad energética. A su vez, el uso del carbón como combustible primario es superado a partir de 1960 por el petróleo que se convierte en el combustible de referencia en el siglo XX. El gas natural comienza a cobrar importancia entre 1920 y 1930, aumentando su ratio de consumo desde entonces.

Actualmente, el petróleo continúa siendo el combustible más consumido a nivel global, representando aproximadamente el 33 % del consumo mundial de energía. Sin embargo empieza a perder mercado a favor de otras energías como el gas natural o el carbón (Figura 2).

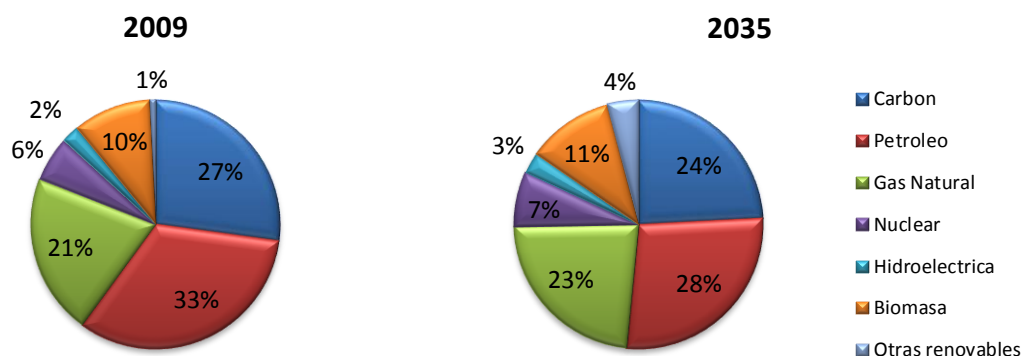


Figura 2. Distribución en el consumo mundial por tipo de combustible.

A pesar de que con el tiempo los combustibles empleados han ido presentando una mayor densidad energética, lo cual ha permitido ir reduciendo la cantidad de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera, el aumento de la demanda de energía a nivel mundial implica un mayor consumo de combustibles y esto augura un aumento en la emisión de CO<sub>2</sub> que es considerado como uno de los mayores responsables del cambio climático.

---

Al problema medioambiental originado por este tipo de combustibles hay que sumarle los problemas de abastecimiento futuro que surgirán debido al previsible agotamiento de estos recursos a corto-medio plazo. La escasez de la fuente primaria de energía en la que se sustenta la población mundial implicará un aumento del precio de estos combustibles debido a que para obtenerlos harán falta mayores esfuerzos tanto económicos como tecnológicos.

Además, es importante destacar la fuerte dependencia que tienen los países no poseedores de combustibles fósiles de las exportaciones de este tipo de combustibles. Esto desemboca inevitablemente en una gran volatilidad del precio de este tipo de fuentes energéticas, y como consecuencia es causa de graves crisis políticas que rompen la estabilidad entre los países de diferentes zonas del planeta.

Por lo tanto, el mundo se encuentra ante una situación en la cual la sociedad demanda un combustible alternativo a los combustibles fósiles que sea capaz de suministrar la creciente demanda energética, sea respetuoso con el medio ambiente y sea de carácter renovable.

La energía nuclear ha demostrado que puede aportar grandes cantidades de energía de una forma eficiente. Por contra, la producción de residuos radiactivos de largo periodo de semidesintegración<sup>1</sup> (en algunos casos de varios miles de años) y los accidentes registrados a lo largo de la historia y sus consecuencias hacen que gran parte de la opinión pública sea reticente al uso de este tipo de energía.

Desde todos los niveles se están llevando a cabo iniciativas para fomentar el uso de energías más respetuosas con el medio ambiente, las cuales son mayoritariamente de carácter renovable. Así, por ejemplo, la generación de electricidad a partir de energía eólica y energía solar térmica de alta temperatura ha experimentado un importante crecimiento en los últimos años. Del mismo modo, y gracias al empuje de los Gobiernos, el uso de paneles solares para el

---

<sup>1</sup> Periodo de semidesintegración: Tiempo que tardan en transmutarse la mitad de los átomos radiactivos de una muestra.

---

abastecimiento de agua caliente sanitaria (ACS) se ha multiplicado, representando ahora un uso habitual tanto en nuevas construcciones como en edificios reformados.

Sin embargo, este tipo de energías son intermitentes y presentan una fuerte variabilidad de producción lo que las hace poco seguras desde el punto de vista del abastecimiento de una fuerte demanda energética y es en este punto donde se plantea el uso del hidrógeno como alternativa real de futuro que asegure el suministro de energía.

El hidrógeno es el elemento más abundante del Universo. Sin embargo en su mayor parte se encuentra formando compuestos con otros elementos, siendo el agua y los hidruros los más abundantes. Es decir, no existen yacimientos naturales de hidrógeno molecular ( $H_2$ ), como en el caso del gas natural, por lo tanto para usarlo como fuente de energía es necesario producirlo y transportarlo. Esta es la razón por la cual no es un combustible primario sino un vector energético que nos permite el almacenamiento de energía de forma química. Para que el  $H_2$  se convierta en una alternativa medioambientalmente sostenible al uso de combustibles fósiles, será necesario el uso de otras energías, tales como las renovables, para su producción. De esta forma, se podrían aprovechar momentos de elevada producción de energía de carácter renovable y baja demanda energética para generar  $H_2$  y almacenarlo para su posterior uso en diferentes aplicaciones.

La energía almacenada en el hidrógeno podrá ser usada con posterioridad quemándolo en motores de combustión interna, obteniéndose como productos agua, calor y trabajo mecánico o usándolo directamente en una celda de combustible, obteniéndose agua, calor y energía.

Sin embargo, a pesar de sus múltiples ventajas, aún deben superarse ciertas barreras para que la distribución comercial de las pilas de combustible pueda llevarse a cabo de forma aceptable:

- 
1. Es necesario desarrollar materiales y métodos de construcción alternativos para reducir los costes del sistema de forma que pueda representar una competencia real a los motores de combustión.
  2. Debe conseguirse una fiabilidad y una durabilidad adecuada. Las pilas de combustibles destinadas al transporte deben aportar un periodo de vida de al menos unas 5500 h. Las pilas de combustible desarrolladas para aplicaciones estacionarias deben superar las 40000 h de operación estable soportando una gran variedad de condiciones de operación.
  3. La densidad energética es un factor clave en el desarrollo de estos sistemas. Del mismo modo el almacenamiento, generación y suministro debe ser mejorado en el caso de ser hidrógeno puro el combustible usado [3].
  4. El funcionamiento y durabilidad de los sistemas auxiliares son también objeto de estudio, así como sensores y sistemas de control on-line.

## **2.2. PROBLEMÁTICA DE PARTIDA DE LA TESIS**

El uso de pilas de combustible en aplicaciones móviles y/o portátiles requiere de un sistema de almacenamiento de hidrógeno. En aplicaciones portátiles, es necesario disponer de un depósito de hidrógeno acorde con el tamaño del dispositivo a alimentar y que asegure la autonomía del mismo. De forma similar, en automoción se requiere un depósito de hidrógeno capaz de asegurar aproximadamente las mismas prestaciones ofrecidas actualmente por un tanque de gasolina. Así, el almacenamiento de hidrógeno continúa representando un gran desafío para el desarrollo de la tecnología basada en pilas de combustible en aplicaciones no estacionarias. La gasolina es un líquido con elevada densidad y contenido energético que puede ser almacenado a presión atmosférica. El hidrógeno también tiene una elevada densidad energética molar pero muy baja densidad en fase gas, es decir, para un mismo volumen almacenado, la energía obtenida del hidrógeno gaseoso es mucho menor que la obtenida a partir de la gasolina líquida (Tabla 1).

---

Propiedad	Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	Gasolina (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )
Punto de ebullición (°C)	-253	125
Calor de combustión (MJ/kg) <sup>(1)</sup>	120.97	44.43
Densidad (kg/m <sup>3</sup> ) <sup>(2)</sup>	0.09	703

(1) Basado en el poder calorífico inferior

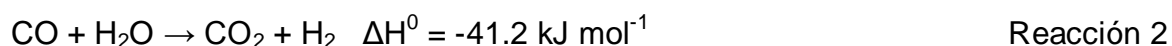
(2) En condiciones estándar

*Tabla 1: Algunas propiedades de interés del hidrógeno y la gasolina (octano)*

Una alternativa al almacenamiento de hidrógeno sería la producción in-situ del mismo mediante el reformado de combustibles fósiles, como por ejemplo metano (CH<sub>4</sub>). El metano se hace reaccionar con una corriente de vapor a 850-900 °C en presencia de un catalizador produciendo una corriente de CO e H<sub>2</sub> de acuerdo a la Reacción 1.



La corriente resultante es alimentada a un reactor WGS (Water-Gas Shift), donde el CO reacciona con vapor en presencia de un catalizador produciendo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>:



En la actualidad, aproximadamente el 95 % del H<sub>2</sub> es producido a partir de reformado de gas natural o metano [4]. Hoy día se continúan usando combustibles fósiles para la obtención de H<sub>2</sub> debido principalmente a que dicha tecnología está completamente desarrollada, y al menos en la actualidad, aún se tienen importantes reservas de los mismos a nivel mundial. Es decir, es económicamente más viable obtener H<sub>2</sub> a partir de CH<sub>4</sub> que usando energías renovables.

La corriente de H<sub>2</sub> obtenida a partir de este método contiene diferentes impurezas como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), Amoniaco (NH<sub>3</sub>) y nitrógeno (N<sub>2</sub>), por lo que es importante determinar cómo pueden influir en el rendimiento de una PEMFC. La presencia de estas impurezas puede tener un importante efecto negativo en las prestaciones ofrecidas por el dispositivo incluso a bajas concentraciones,



---

reduciéndose el rendimiento global del sistema y, dependiendo del tipo de impureza, la degradación de los diferentes componentes que conforman una PEMFC puede ser irreversible [5]. Por esta razón, la presencia de impurezas en las corrientes de reactivos afecta a la durabilidad y la densidad de potencia obtenida de la pila de combustible.

Entre las impurezas que pueden estar presentes en el combustible, el CO representa uno de los principales contaminantes y es, probablemente, el más estudiado debido a las fuertes pérdidas de rendimiento que se observan al estar presente en la corriente alimentada al ánodo [5-17]. Incluso la presencia de pequeñas concentraciones de CO causa importantes pérdidas en el rendimiento de una PEMFC. El CO puede bloquear la superficie activa del Pt e incluso desplazar el H<sub>2</sub> previamente adsorbido en el mismo debido a que la unión CO-Pt (Reacción 3) es mucho más fuerte que la unión H-Pt (Reacción 4) [7].



El CO presente en el combustible se adsorbe de forma preferencial en la superficie del Pt. Para que la electro-oxidación (Reacción 5 y Reacción 6) del H<sub>2</sub> tenga lugar, es necesario que éste se adsorba en los lugares catalíticos del catalizador. La presencia de CO disminuye estos lugares activos, por lo que impide que el H<sub>2</sub> se transforme en sus protones, disminuyéndose por tanto el rendimiento de la pila. disminuyéndose la actividad catalítica del mismo, lo cual limita la reacción de electro-oxidación del H<sub>2</sub> (Reacción 5 y Reacción 6), disminuyéndose el rendimiento global:



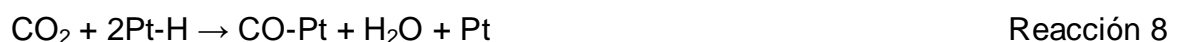
---

Como ya se ha mencionado anteriormente, además de CO, existen otras impurezas que pueden estar presentes en la corriente de combustible alimentada al ánodo en una PEMFC. Una corriente de reformado está generalmente compuesta por 40-70 % de H<sub>2</sub>, 15-25 % de CO<sub>2</sub>, 1-2 % de CO, y pequeñas concentraciones de N<sub>2</sub>, vapor de agua y compuestos sulfurados [5].

De entre todas estas impurezas, el estudio de la influencia del CO<sub>2</sub> en una PEMFC es de gran interés debido a las altas concentraciones que del mismo pueden estar presentes en una corriente de reformado, así como por ser uno de los contaminantes menos estudiados en la actualidad. La presencia de este contaminante en la corriente de H<sub>2</sub> que es alimentada al ánodo produce pérdidas de rendimiento que, aunque no son tan elevadas como las obtenidas por la presencia de CO, no deben ser despreciadas [5, 14, 16, 18-27].

En un principio se consideró que introducir CO<sub>2</sub> con el combustible ocasionaba pequeñas pérdidas de tensión similares a las obtenidas por la presencia de N<sub>2</sub>, como consecuencia de un efecto dilución, es decir, un aumento de la resistencia a la difusión del H<sub>2</sub> desde los canales de flujo hasta la superficie del catalizador [25]. Sin embargo, las caídas de tensión causadas por la presencia del CO<sub>2</sub>, son mayores que para mezclas N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> y demasiado elevadas como para ser sólo atribuidas a un efecto dilución [25-28].

Para poder explicar las elevadas pérdidas de rendimiento asociadas a la presencia de CO<sub>2</sub>, la hipótesis más extendida es la posibilidad de que se produzca CO in situ al reaccionar el CO<sub>2</sub> presente con el H<sub>2</sub> mediante la reacción conocida como “Reverse Water Gas Shift” (RWGS) (Reacción 7 y Reacción 8):



---

## 2.3. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

El objetivo central de la presente tesis es profundizar y avanzar en el estado del conocimiento del efecto que produce la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible alimentado a pilas de combustible tipo PEM de baja y alta temperatura. Mediante el mismo, se discutirá la posibilidad de la existencia de un proceso de contaminación del catalizador además del efecto dilución causado inevitablemente por la presencia de CO<sub>2</sub>.

Para alcanzar dicho objetivo, la tesis se divide en los siguientes objetivos secundarios:

1. Estudiar el efecto producido por la presencia de diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> en el combustible alimentado a pilas tipo PEM de baja temperatura (LT PEMFCs) y alta temperatura (HT PEMFCs).
2. Determinar el papel que juega la densidad de corriente en el proceso de contaminación por CO<sub>2</sub>.
3. Evaluar la influencia de la temperatura de operación en el impacto negativo producido por el CO<sub>2</sub> en LT PEMFCs y HT PEMFCs.
4. Analizar cómo afecta la humedad relativa al proceso de electro oxidación del CO en LT PEMFCs.
5. Investigar la influencia del catalizador en el impacto originado por la presencia de CO<sub>2</sub> en LT PEMFCs.
6. Estudiar diferentes métodos de regeneración del catalizador y aportar evidencias de la posibilidad de la existencia de un proceso de contaminación derivado de la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible.
7. Desarrollar una metodología de ensayos en pilas de combustible tipo PEM, que permita normalizar el desarrollo de las curvas de polarización en aquellos estudios en los que CO y/o CO<sub>2</sub> están presentes en el combustible alimentado al sistema.

---

## 2.4. ESTRUCTURA DE LA TESIS

Este trabajo está estructurado en 7 capítulos:

- El **capítulo 1** muestra la nomenclatura que se seguirá a lo largo del presente documento, con la finalidad de facilitar al lector la interpretación de siglas y acrónimos.
- El **capítulo 2** expone el escenario general en el que el presente estudio se desarrolla. En éste se describe la situación energética mundial, la evolución de la misma de cara al futuro y el papel que jugará el hidrógeno como vector energético. Además, este capítulo muestra la problemática de partida que da razón a la presente tesis, se exponen los objetivos y se define la estructura de la misma.
- El **capítulo 3** se dedica a resumir el estado de arte de las pilas de combustible, y está dividido en diferentes apartados. En primer lugar, este capítulo ofrece una breve visión de los principios de funcionamiento de las pilas de combustible tipo PEM. A continuación, se realiza un extenso estudio bibliográfico de los diferentes trabajos publicados en los últimos años sobre la influencia del CO<sub>2</sub> en el rendimiento de pilas de combustible tipo PEM.
- El **capítulo 4** describe los materiales usados y métodos aplicados para realizar el trabajo experimental de esta tesis. Este capítulo comienza describiendo los equipos y materiales usados para la investigación desarrollada. A continuación se muestra la metodología seguida en ensayos y análisis de resultados. Para finalizar este capítulo, se define un protocolo de ensayos optimizado para el estudio de contaminantes en pilas de combustible tipo PEM.
- El **capítulo 5** muestra los resultados derivados del estudio experimental llevado a cabo. Este capítulo está dividido en dos grupos, efecto del CO<sub>2</sub> en pilas tipo PEM de baja temperatura (LT PEMFCs) y de alta temperatura (HT PEMFCs).

---

Dentro del estudio realizado en LT PEMFCs, se evalúa la influencia de la concentración de CO<sub>2</sub> en las prestaciones ofrecidas por la celda, se muestran estudios comparativos para evaluar el efecto de la temperatura de operación, composición del catalizador y humedad relativa de los gases reactivos. Se analiza el proceso de contaminación en función del tiempo y se investiga la eficiencia de diferentes métodos de regeneración de la membrana.

El estudio desarrollado en HT PEMFCs muestra un estudio experimental en el que se evalúa el efecto que produce la presencia de CO<sub>2</sub> en el H<sub>2</sub> alimentado a una HT PEMFC. Se realiza un análisis de la dependencia de la degradación observada y la concentración de CO<sub>2</sub> a distintas temperaturas de operación (122 °C y 160 °C) a partir de la comparación de las curvas de polarización características. A su vez, se discute la influencia de la temperatura de operación tanto en la producción de CO a partir de la reacción RWGS como en la desorción del mismo de la superficie del catalizador. Finalmente, se muestran datos de la regeneración de la membrana usando H<sub>2</sub> puro tras exponer la celda a un combustible que contiene CO<sub>2</sub>.

- En el **capítulo 6** se muestran las conclusiones principales a las que se llega tras el estudio e interpretación de resultados.
- Para concluir, en el **capítulo 7** se listan las referencias usadas en el presente trabajo.

---

## Capítulo 3: Estado del arte

---

---

### 3. ESTADO DEL ARTE

- El capítulo 3: Estado del arte, comienza con una introducción sobre pilas de combustibles, centrándose con mayor grado de detalle en las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs).
- Se continúa realizando una amplia revisión del estado del conocimiento del efecto producido por la presencia de CO<sub>2</sub> en la corriente de combustible alimentada a una pila de combustible tipo PEM.
- Se finaliza este capítulo mostrando las conclusiones que se extraen del estudio bibliográfico realizado.

#### 3.1. PILAS DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO: PRINCIPIOS DE FUNCIONAMIENTO

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma la energía química almacenada en combustible y oxidante en energía eléctrica directamente sin necesidad de partes móviles (a excepción de bombas, compresores o ventiladores necesarios para el aporte de los reactivos).

En este dispositivo la reacción global es la suma de dos reacciones parciales que se encuentran ligadas por un flujo de especies cargadas. Una celda de combustible está formada por los mismos componentes que cualquier sistema electroquímico. Así, se tiene:

Electrodos (ánodo (-) y cátodo (+)): La reacción electroquímica ocurre en la superficie de los electrodos. La oxidación, o pérdida de electrones, ocurre en el ánodo y la reducción, o ganancia de electrones, sucede en el cátodo.

Electrolito: separa físicamente los electrodos y permite el flujo de iones entre ellos. A la misma vez debe impedir que exista un flujo de electrones de ánodo a cátodo.

---

Conexión externa para el flujo de corriente: Permite el paso de electrones del ánodo al cátodo. Si esta conexión no existiese el flujo de corriente sería imposible y se dice entonces que el circuito está abierto.

En la

Figura 3 se muestra un esquema general que describe una celda de combustible de forma genérica.

En el ánodo se produce la oxidación electroquímica del combustible produciéndose un flujo de electrones a través del circuito externo. Los iones generados son transportados a través del electrolito. Los electrones van al cátodo donde se da la reacción de reducción del oxidante. Los productos de una celda de combustible son: productos químicos, calor residual y electricidad.

Hay diversas formas de clasificar los diferentes tipos de pilas de combustibles existentes. La clasificación más común se realiza en función del electrolito que se use como conductor de iones. De este modo, los diferentes tipos pilas de combustible diferenciados por electrolito se listan en la

Tabla 2.



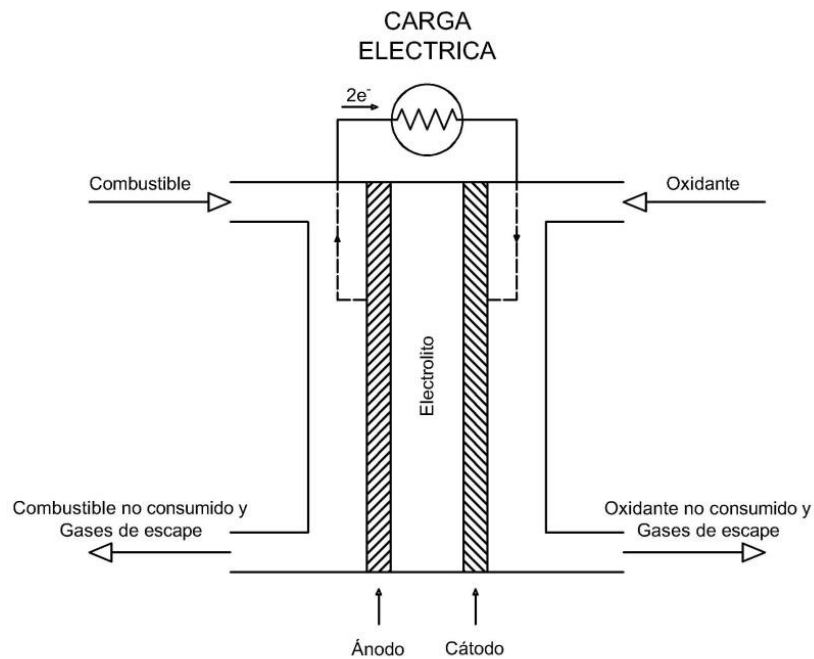


Figura 3. Esquema general de una pila de combustible

### 3.1.1. PEMFCs de baja temperatura

Las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico de baja temperatura (LT PEMFC<sup>2</sup>) han sido ampliamente estudiadas debido a su elevado potencial en aplicaciones tanto portátiles como estacionarias.

Este tipo de pilas aceptan diversos combustibles como hidrógeno (Hydrogen fuel cell), metanol (Direct methanol fuel cell) y alcohol (Direct alcohol fuel cell).

La LT PEMFC alimentadas con hidrógeno representan en la actualidad la alternativa más viable a los motores de combustión interna y a las baterías en automoción.

Las principales ventajas que ofrecen este tipo de celdas de combustible comparadas con otras celdas son las siguientes:

- I. Elevada densidad energética. Es posible alcanzar más de  $1.3 \text{ kW l}^{-1}$ .

<sup>2</sup> De sus siglas en inglés Low Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell.

- 
- II. Baja temperatura de operación (20-90 °C). Esta característica las hace idóneas para aquellas situaciones en las que se desea una respuesta rápida.
  - III. Facilidad en la cinética de oxidación del hidrógeno en el ánodo. Este tipo de celdas tienen las menores cargas de catalizador (generalmente entre 0.2 y 0.8 mg cm<sup>-2</sup> de área activa) de todas las PEMFC existentes.
  - IV. Bajo volumen, poco pesadas y pueden construirse en multitud de formas.

Pila de combustible	Siglas	Electrolito	Catalizador	Temperatura de operación (°C)	Contaminante principal	Ventajas	Desventajas	Aplicaciones
Alcalina	AFC <sup>(a)</sup>	Solución de hidróxido de potasio en agua	Pt	60-250	CO <sub>2</sub>	Elevada eficiencia Bajas pérdidas debidas a la reducción del oxígeno	El oxidante debe ser oxígeno puro sin la presencia de CO <sub>2</sub>	Aplicaciones espaciales con H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> puros
Ácido fosfórico	PAFC <sup>(b)</sup>	Solución de ácido fosfórico en matriz porosa de carburo de silicio	Pt	160-220	Sulfuros  Altos niveles de CO	Tolerante a 1-2 % de CO Aprovechamiento del calor producido Durabilidad demostrada	Baja densidad energética Caro Catalizador de platino Elevado tiempo de arranque Pérdidas de electrolito	Generación de energía estacionaria
Óxido sólido	SOFC <sup>(c)</sup>	Óxido sólido (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; ZrO <sub>2</sub> )	Material del electrodo	600-1000	Sulfuros	Tolerante al CO Posibilidad de trabajo con varios combustibles Aprovechamiento del calor producido  Catalizador de bajo coste	Elevado tiempo de arranque  Durabilidad bajo ciclos térmicos  Inactividad del electrolito a temperaturas por debajo de 600 °C	Generación de energía estacionaria con cogeneración  Aplicaciones de generación de energía ininterrumpida

Carbonato fundido	MCFC <sup>(d)</sup>	Carbonato de metal alcalino (Li/K o Li/Na) fundido en matriz porosa	Material del electrodo	600-800	Sulfuros	Tolerante al CO  Posibilidad de trabajo con varios combustibles  Aprovechamiento del calor producido  Catalizador de bajo coste	El electrolito disuelve el catalizador del cátodo  Extremadamente largo tiempo de arranque  CO <sub>2</sub> debe ser inyectado al cátodo  Mantenimiento del electrolito	Generación de energía estacionaria con cogeneración  Aplicaciones de generación de energía ininterrumpida
Membrana de intercambio protónico	PEMFC <sup>(e),(f)</sup>	Polímero sólido flexible de ácido perfluorosulfónico	Pt	30-100	CO  Sulfuros  Iones metálicos  Peróxidos	Baja temperatura de operación  Elevada eficiencia  Elevada densidad energética del H <sub>2</sub>  Puesta en marcha relativamente rápida	Catalizador caro  Durabilidad de los componentes aún no suficiente  Bajo aprovechamiento del calor producido  Intolerancia al CO Necesidad de gestión del calor y del agua producidos	Aplicaciones portátiles, vehículos y estacionarias

<sup>(a)</sup> Siglas del término en inglés Alkaline Fuel Cell

<sup>(b)</sup> Siglas del término en inglés Phosphoric Acid Fuel Cell

<sup>(c)</sup> Siglas del término en inglés Solid Oxide Fuel Cell

<sup>(d)</sup> Siglas del término en inglés Molten Carbonate Fuel Cell

<sup>(e)</sup> Siglas del término en inglés Proton Exchange Membrane Fuel Cell

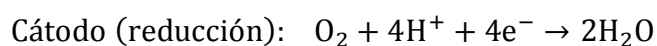
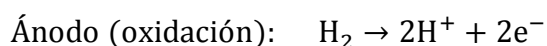
<sup>(f)</sup> Este tipo de pilas son también conocidas como pilas PEFC de sus siglas en inglés Polymer Electrolyte Fuel Cell

*Tabla 2: Clasificación de las diferentes pilas de combustible*

---

Este tipo de celdas poseen una membrana de intercambio de protones como electrolito. El combustible es hidrógeno puro o una mezcla de hidrógeno diluido generado mediante un proceso de reformado y el oxidante alimentado al cátodo puede ser oxígeno puro o aire.

Las semireacciones que se dan son las siguientes:



En este tipo de celdas, el hidrógeno alimentado se oxida produciendo dos protones que atraviesan la membrana y dos electrones que circulan por el circuito externo hacia el cátodo. El oxígeno suministrado reacciona con los protones y electrones generados para formar agua y calor ya que la reacción es exotérmica.

Una pila de combustible basada en electrolito polimérico de intercambio de protones, tiene una serie de componentes básicos que son: membrana polimérica, electrodos porosos, capa de difusión de gases, placas colectoras o bipolares.

Los detalles de la estructura general de una PEMFC quedan definidos en la Figura 4. En esta figura se observan los componentes principales que conforman una celda de combustible y su disposición en la misma. A continuación se describen brevemente dichos componentes.

- **Membrana de intercambio iónico**

La función de la membrana es proporcionar un paso a los protones, a la misma vez que impide que los gases se mezclen entre sí. Por lo tanto, es conveniente tener una alta conductividad protónica a la vez que es impermeable al paso de los gases.

Generalmente se trata de un copolímero de tetrafluoroetileno unido a monómeros perfluorosulfonados (Figura 5).

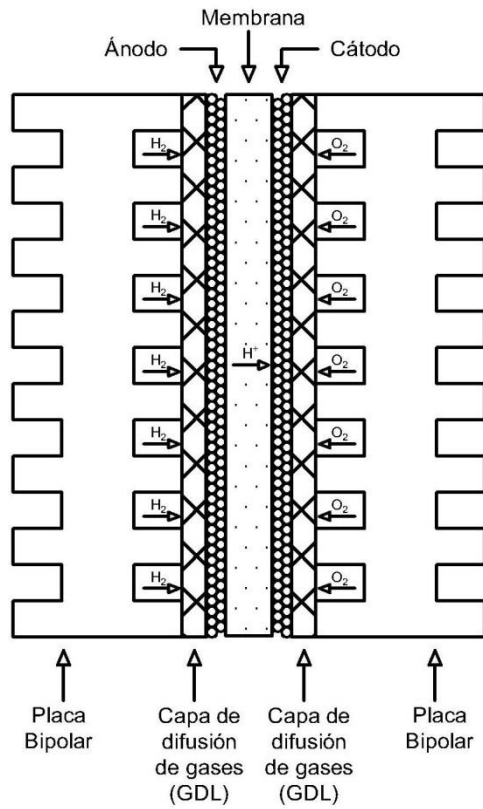


Figura 4. Esquema de una PEMFC

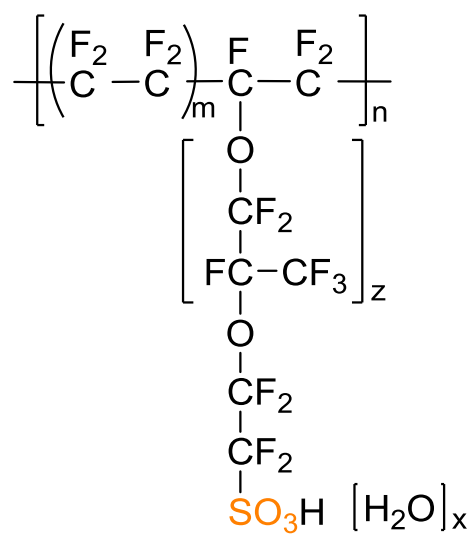


Figura 5. Estructura del polímero PSFA (Nafion®)

---

El grupo sulfónico ( $\text{SO}_3\text{H}^-$ ) es altamente hidrofílico, lo que hace que se absorban relativamente grandes cantidades de agua. El movimiento de los  $\text{H}^+$  en regiones bien hidratadas hace que el material del que está formada la membrana sea un buen conductor iónico.

Así, la conductividad iónica<sup>3</sup> de la membrana es altamente dependiente de su estructura y de su contenido en agua. Sin embargo, si bien hace falta que la membrana esté completamente humidificada para que no experimente un resaca, también es importante no excederse en el contenido de agua que se le aporta ya que podrían darse inundaciones en la celda lo cual aumentaría las pérdidas por transporte. Cualquiera de los dos efectos anteriores debe evitarse para asegurar un correcto funcionamiento de la pila.

Cabe también mencionar que la membrana puede cambiar alguna de sus propiedades físicas con el grado de humedad, lo cual puede afectar de forma significativa al ensamblado de la membrana dentro de la celda.

La conductividad iónica de una membrana completamente hidratada es tan sólo de un orden de magnitud inferior que la conductividad iónica que presenta una solución acuosa de ácido sulfúrico, esto es, alrededor de  $0.1 \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente.

#### ▪ **Electrodos**

Los electrodos de una pila de combustible son en esencia una fina capa catalítica que recubren ambas caras del área activa que presenta la membrana.

Para que la reacción electroquímica tenga lugar, es necesario que en el cátodo se encuentren tres especies ( $\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ) en un determinado espacio de la capa catalítica. Este espacio se denomina punto triple Figura 6.

---

<sup>3</sup> Conductividad iónica: Capacidad de una sustancia para permitir el paso de carga que es transportada por iones ( $\text{S/cm}$ ).

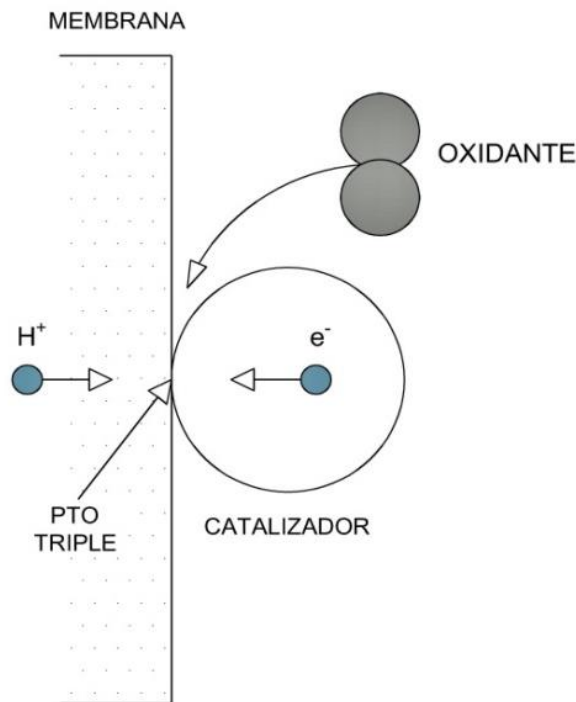


Figura 6. Esquema del punto triple

Los electrones son transportados a través del catalizador y los protones viajan a través de la membrana, lo cual implica que catalizador y membrana deban estar en contacto para que protones y electrones se encuentren con el gas en el mismo lugar. Los gases reactantes viajan a través de los poros existentes en los electrodos.

En la actualidad, el catalizador más común que se usa en pilas de intercambio iónico, tanto para la reacción de reducción de oxígeno como para la reacción de oxidación del hidrógeno, es el platino. La carga de catalizador usado varía según las exigencias y condiciones de operación de cada tipo de pila, encontrándose en el rango de 0.3 y 0.6 mg cm<sup>-2</sup>. Sin embargo, es la superficie catalítica expuesta, y no el peso de catalizador, lo que determina la respuesta de la celda. Es de vital importancia, por tanto, maximizar la superficie catalítica usando platino finamente dividido ( $\approx 1.5-2$  nm) disperso sobre un soporte, típicamente basados en carbón, que conduzca la corriente eléctrica.



---

- **MEA (Membrane Electrode Assembly)**

La MEA representa la unión de la membrana de intercambio iónico con las finas capas catalíticas que actúan como electrodos. La MEA puede prepararse de dos modos distintos. El primero es depositar la capa catalítica en un substrato poroso, la denominada capa de difusión de gases, GDL (Gas Diffusion Layer) y luego unir mediante calor esta capa a la membrana. El segundo modo, es aplicar la capa catalítica directamente a la membrana, obteniéndose así la denominada MEA de tres capas como se muestra en la Figura 7, y posteriormente se le añade la capa de difusión de gases, con lo cual obtendríamos una MEA de cinco capas, Figura 8.

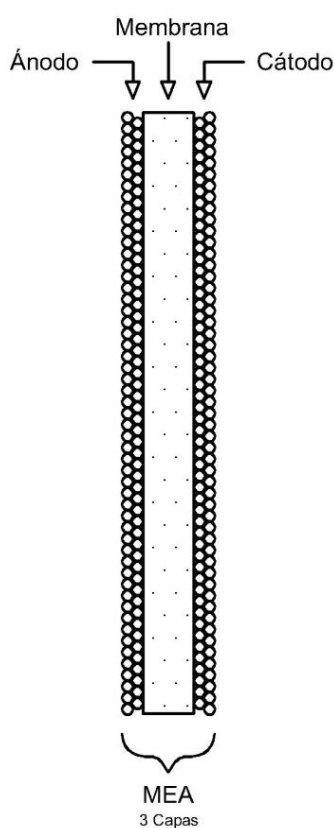


Figura 7. Esquema MEA de 3 capas

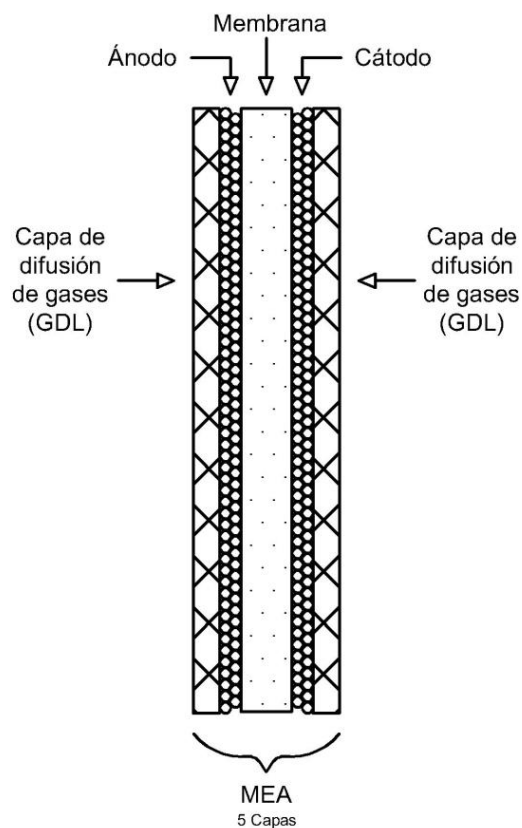


Figura 8. Esquema MEA de 5 capas

- **GDL (Gas Diffusion Layer)**

La GDL, denominada de ese modo por sus siglas en inglés "Gas Diffusion Layer", es una capa porosa situada entre los electrodos y las placas colectoras o bipolares que permite el paso de los reactivos gaseosos hacia la superficie catalítica.

---

A su vez, es el medio a través del cual se evacúa el agua producida en la reacción de reducción del oxígeno.

Otras de las características que tiene la GDL son:

- Debe permitir el paso de la corriente eléctrica desde las placas colectoras hasta el punto triple donde tendrá lugar la reacción.
- Debe ser un buen conductor de calor de forma que el calor generado en la reacción no se acumule y pueda ser eliminado de la celda.
- Debe actuar como soporte mecánico de la MEA para asegurar que ésta no bloquee los canales de flujo por donde circulan los gases.

Las GDLs que mejor cumplen con estas características están fabricadas a partir de papel de carbono o tela de carbono.

#### ▪ **Placas Colectoras/Placas Bipolares**

Las placas colectoras son el último componente de una pila de combustible. Mantienen GDLs, electrodos y membranas unidos entre ellos. Éstas proporcionan los canales por donde circulan los gases reactantes y los productos de la reacción. Deben ser buenas conductoras eléctricas para permitir el flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo, y buenas conductoras térmicas para poder evacuar el calor generado por la reacción electroquímica. A su vez, deben ser impermeables al paso de los gases de forma que no se pierdan reactantes hacia el exterior.

Si hablamos de una celda individual, hablamos de placas colectoras, pero si se trata de una pila de combustible, es decir, la unión de varias celdas individuales, hablamos de placas bipolares. Éstos unen el ánodo de una celda con el cátodo de otra contigua (Figura 9).

### 3.1.2. Pérdidas de tensión

La tensión de celda cuando el circuito eléctrico no está cerrado, es decir, cuando no se genera ninguna corriente eléctrica, se denomina potencial de circuito abierto (*Open-Circuit Voltage*, OCV). Esta tensión, para unas condiciones de operación dadas, es menor del potencial teórico que cabría esperarse (1.23 V). Este fenómeno sugiere la existencia de pérdidas en la celda que hacen que disminuya el rendimiento global del dispositivo.

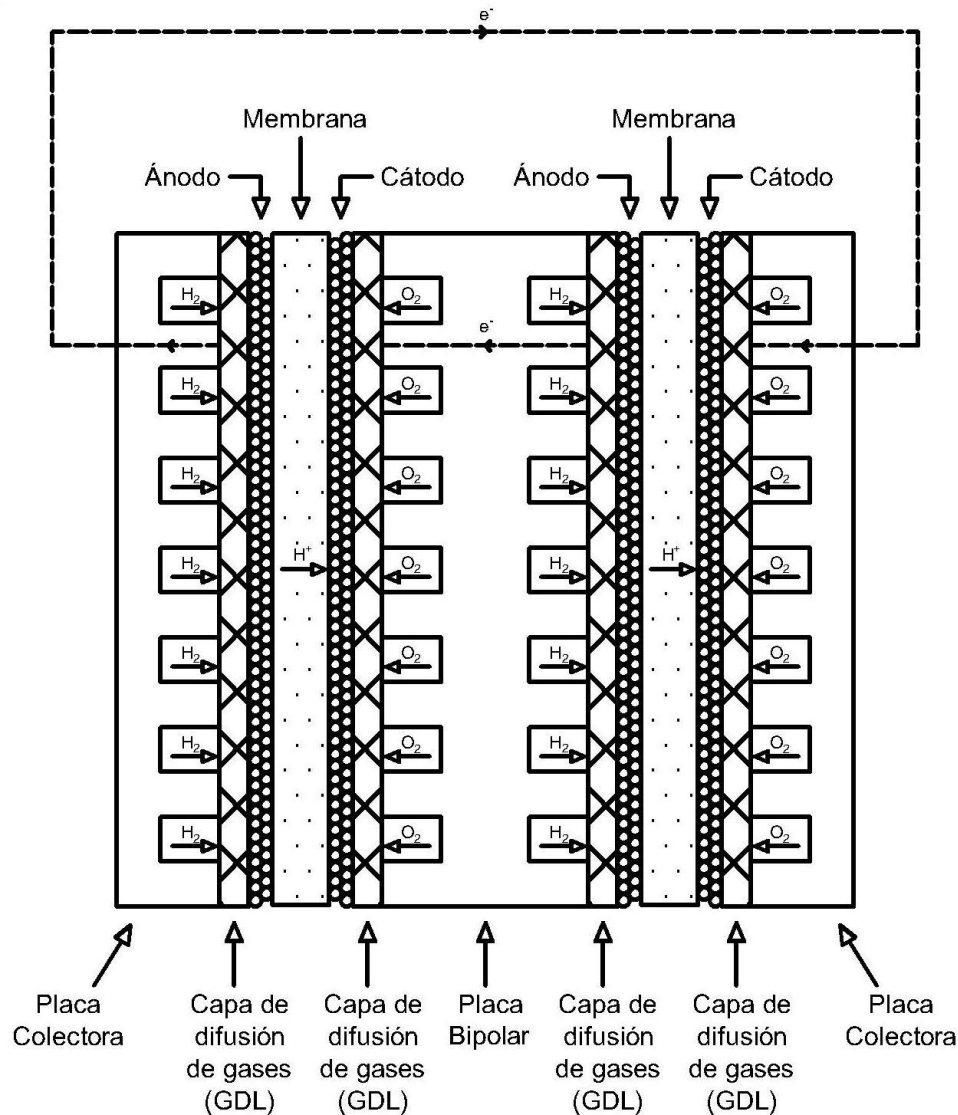


Figura 9. Esquema placas colectoras y bipolares

Los distintos tipos de pérdidas de potencial entre electrodos, que se observan son originados por diferentes fenómenos:

- 
- Pérdidas originadas por la cinética de las reacciones que tienen lugar tanto en ánodo como en cátodo, denominándose esta vía “polarización por activación”.
  - Pérdidas debidas a la resistencia iónica y eléctrica de los materiales, o “pérdidas óhmicas”.
  - Pérdidas debidas a la dificultad de difusión que presentan los gases reactantes, o “polarización por concentración”.
  - Pérdidas debidas al paso de Hidrógeno (H<sub>2</sub>) y electrones a través de la membrana desde el ánodo al cátodo: “fuel crossover/Internal current”.

- **Polarización por activación**

Las pérdidas por activación están originadas por las lentas velocidades de reacción que se dan en los electrodos. Al igual que en una reacción química, los reactivos de una reacción electroquímica deben superar una energía de activación para que dicha reacción tenga lugar. Estas pérdidas suceden tanto en ánodo como en cátodo, sin embargo la reacción de reducción del oxígeno debe superar sobrepotenciales mayores que en la oxidación del hidrógeno. Es decir, la reacción de reducción del oxígeno es mucho más lenta que la oxidación del hidrógeno.

Las pérdidas por activación pueden expresarse mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Delta V_{\text{act,ánodo}} = \frac{R \cdot T}{\alpha_a \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{i}{i_{0,a}} \right) \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\Delta V_{\text{act,cátodo}} = \frac{R \cdot T}{\alpha_c \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad \text{Ecuación 2}$$

---

Siendo:

R: Constante de los gases ideales ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

T: Temperatura de la celda (K)

F: Constante de Faraday ( $96485 \text{ C eq}^{-1}$ )

$\alpha$ : Coeficiente de transferencia

i: Densidad de corriente ( $\text{A cm}^{-2}$ )

$i_0$ : Densidad de corriente de intercambio ( $\text{A cm}^{-2}$ )

#### ▪ Pérdidas óhmicas

Las pérdidas óhmicas engloban aquellas pérdidas de tensión originadas debido a la resistencia al paso de los iones que presenta la membrana y la resistencia que ofrecen los componentes de la celda al paso de los electrones.

Estas pérdidas pueden describirse mediante la ley de Ohm:

$$\Delta V_{\text{ohm}} = I \cdot R_i = i \cdot S \cdot R_i \quad \text{Ecuación 3}$$

Siendo:

$R_i$ : Resistencia total de la celda ( $\Omega$ )

A: Área ( $\text{cm}^2$ )

#### ▪ Polarización por concentración

Las llamadas pérdidas por concentración son causadas por una reducción de la concentración de las especies reactantes en la superficie de los electrodos. En la superficie de los electrodos, se consumen combustible y oxidante a un ratio que viene determinado por la ley de Faraday (Ecuación 4).

$$n_{\text{consumido}} = \frac{i \cdot A}{n \cdot F} \quad \text{Ecuación 4}$$

---

Siendo:

$n_{\text{consumido}}$ : moles de reactivo consumidos ( $\text{mol s}^{-1}$ ).

$i$ : densidad de corriente ( $\text{A cm}^{-2}$ ).

$n$ : número de electrones (número de electrones/moles de especie de interés).

$F$ : constante de Faraday ( $96485 \text{ C eq}^{-1}$ ).

$A$ : Superficie ( $\text{cm}^2$ ).

La concentración en la superficie del catalizador llega a cero cuando el ratio de consumo excede al ratio de difusión, es decir, los reactivos son consumidos antes de que alcancen la superficie del catalizador. La densidad de corriente a la cual sucede esto es denominada densidad de corriente límite ( $i_L$ ).

La polarización por concentración se define mediante la siguiente expresión:

$$\Delta V_{\text{conc}} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad \text{Ecuación 5}$$

Siendo:

$n$ : número de electrones por molécula de  $\text{H}_2$  (2 electrones por molécula)

$i_L$ : Densidad de corriente límite ( $\text{A cm}^{-2}$ )

#### ▪ Paso de Hidrógeno y electrones a través de la membrana

Aunque la membrana es impermeable al paso de los gases, una pequeña cantidad de  $\text{H}_2$  puede permear y atravesar la membrana desde el ánodo hasta el cátodo (*fuel crossover*). A su vez, algunos electrones pueden encontrar la forma de atravesar la membrana a pesar de que ésta es no conductora de la electricidad (*internal current*).

Cada molécula de  $\text{H}_2$  que atraviesa la membrana y reacciona con el  $\text{O}_2$  en el cátodo supone dos electrones menos que circulan por el circuito externo. Estas pérdidas son menores en comparación a la polarización por activación, pérdidas

---

óhmicas o polarización por concentración, sin embargo, cuando estamos a circuito abierto, o se opera a muy bajas densidades de corriente, estas pérdidas cobran gran importancia.

### 3.1.3. Caracterización y parámetros de operación en pilas tipo PEM

- **Curva de polarización o curva I-V**

La curva de polarización es la representación gráfica de la tensión en los bornes de la pila (V) frente a la densidad de corriente (I) que circula por el circuito, la cual nos representa todas las pérdidas existentes en una pila. Por lo tanto, ésta es la herramienta estándar que mejor define las características de una pila. Puede usarse como herramienta de diagnóstico, control o dimensionamiento. Por otro lado, a partir de la curva de polarización se puede obtener la curva de potencia suministrada por la pila sin más que hacer el producto de la tensión por la intensidad (potencia:  $P = V \cdot I$ )

La relación entre la tensión y la densidad de corriente es la siguiente:

$$V_{\text{cell}} = E^0 - (\Delta V_{\text{act}} + \Delta V_{\text{conc}})_{\text{anodo}} - (\Delta V_{\text{act}} + \Delta V_{\text{conc}})_{\text{catodo}} - \Delta V_{\text{ohm}} \quad \text{Ecuación 6}$$

Siendo:

$E^0$ : Potencial de equilibrio (V)

$\Delta V_{\text{act}}$ : Pérdidas por activación (V)

$\Delta V_{\text{conc}}$ : Pérdidas por concentración (V)

$\Delta V_{\text{ohm}}$ : Pérdidas óhmicas (V)

De los tipos de pérdidas existentes en una pila de combustible, las pérdidas por activación son las que representan un mayor grado de influencia como puede observarse en la Figura 10.

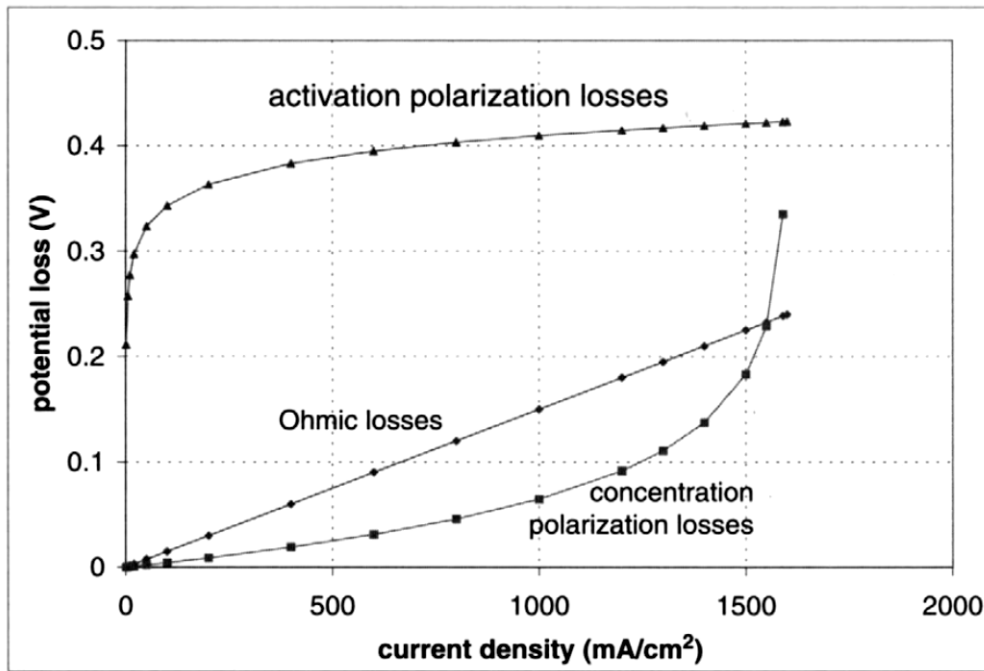


Figura 10. Descripción de los distintos tipos de pérdidas

Si englobamos todas las pérdidas y se las restamos al potencial de equilibrio nos queda la curva de polarización (Figura 11).

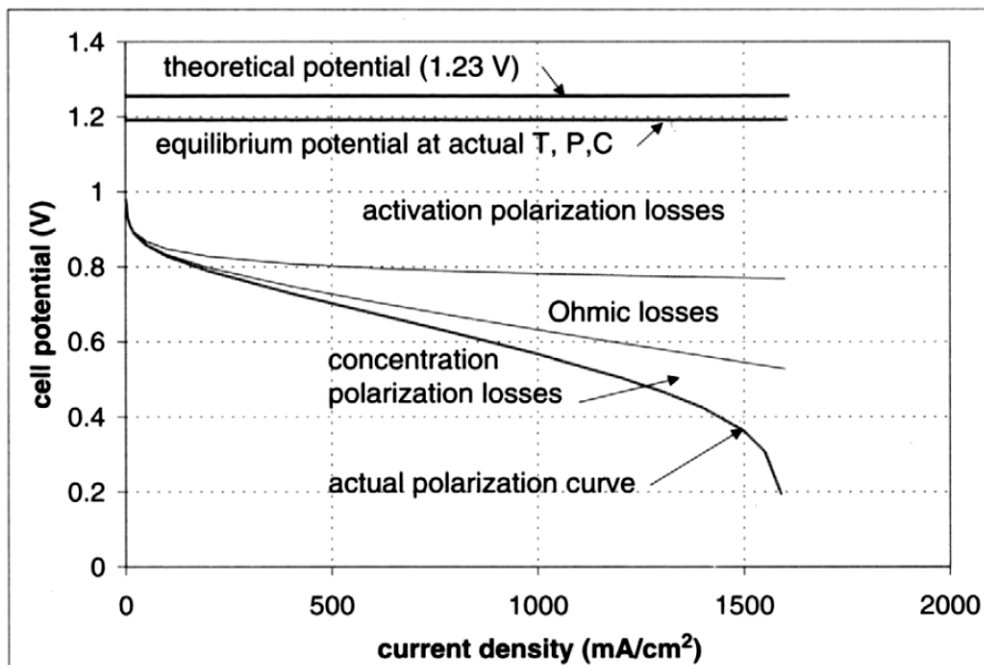


Figura 11. Curva de polarización



---

La máxima cantidad de energía eléctrica generada en una pila de combustible corresponde a la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$  (Ecuación 7).

$$dG = dH - TdS \quad \text{Ecuación 7}$$

De este modo, el potencial teórico quedaría:

$$E^0 = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{237340}{2 \cdot 96485} = 1.23 \text{ V} \quad \text{Ecuación 8}$$

El potencial de equilibrio puede calcularse a partir de la reacción de Nerst para la reacción entre hidrógeno y oxígeno para dar agua:

$$E(P, T) = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{0.5}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad \text{Ecuación 9}$$

#### ▪ **Parámetros de operación característicos en pilas de combustible tipo PEM**

Los parámetros que definen las prestaciones de una pila de combustible se listan a continuación:

- a) Tensión (V) e Intensidad (I).
- b) Presión de operación.
- c) Presión parcial de los reactivos.
- d) Temperatura de operación.
- e) Caudal de los reactantes.
- f) Humidificación de los reactantes.
- g) Composición de los gases de entrada.

- a) Tensión (V) e Intensidad (I).

La variación de la tensión con la intensidad es la característica más importante de una pila de combustible. La dependencia entre ambas (curva de polarización o

---

curva I-V) nos define las pérdidas existentes en la pila o monocelda y por lo tanto, el rendimiento que se obtendrá a partir de ésta.

Como ya se ha comentado anteriormente, existen cuatro tipos de pérdidas de tensión en una pila de combustible:

- *Polarización por activación*: Pérdidas originadas por la cinética de las reacciones que tienen lugar tanto en ánodo como en cátodo.

- *Pérdidas óhmicas*: Pérdidas debidas a la resistencia iónica y eléctrica de los materiales.

- *Polarización por concentración*: Pérdidas debidas a la dificultad de difusión que presentan los gases reactantes.

- *Pérdidas menores*: Pérdidas debidas al paso indeseado de hidrógeno y electrones a través de la membrana.

b) Presión de operación.

La monitorización de la presión de entrada y salida de los reactantes en una Pila o Monocelda nos permite conocer la pérdida de carga que se origina dentro del dispositivo. La monitorización de la pérdida de carga nos permite detectar si existen problemas en el flujo de los reactantes tales como bloqueo de los canales de flujo o inundación de la celda.

Es de vital importancia por tanto disponer de un sistema de medida de presión tanto a la entrada como a la salida de las corrientes gaseosas.

c) Presión parcial de los reactivos.

Otro de los parámetros que definen el comportamiento de una pila de combustible es la presión parcial de los gases reactantes.

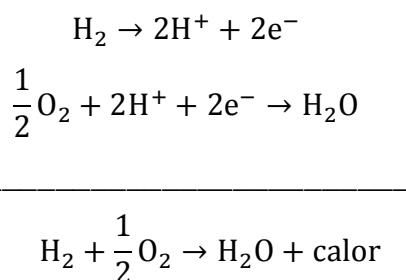
---

La relación existente entre la tensión de celda y las presiones parciales de los reactivos viene definida por la Ecuación 9.

A partir de esta ecuación puede concluirse que un aumento en las presiones parciales de los reactivos produce un incremento del potencial de celda, lo que conlleva un aumento en el trabajo eléctrico que se obtendrá a partir del sistema.

d) Temperatura de operación.

El control de la temperatura es un factor crítico ya que un aumento de la misma de forma incontrolada puede dañar algunos de los componentes de la pila. Debido a que la reacción electroquímica que se da en una pila de combustible es exotérmica:



La temperatura dentro de la celda irá aumentando a medida que se generan los productos de reacción.

Generalmente el comportamiento de una pila de combustible mejora al elevar la temperatura de operación, sin embargo existen ciertos matices que hay que tener en cuenta.

El potencial teórico de celda varía con la temperatura mediante la siguiente expresión:

$$E = -\left(\frac{\Delta H}{n \cdot F} - \frac{T \cdot \Delta S}{n \cdot F}\right) \qquad \text{Ecuación 10}$$

---

Según esta expresión, el potencial teórico disminuye al aumentar la temperatura ya que aumenta el término  $T\Delta S/nF$ .

Sin embargo, en general, un aumento de la temperatura de operación da como resultado un aumento del potencial. Este comportamiento puede explicarse debido a que un incremento de temperatura produce una disminución de las pérdidas de tensión, lo cual compensa las pérdidas en el potencial teórico.

e) Caudal de los reactantes.

El caudal de los reactivos a la entrada de una pila de combustible debe ser igual o mayor al ratio al cual están siendo consumidos en la celda.

A medida que se va demandando mayores densidades de potencia a una pila, mayor será el consumo de reactivos. Es necesario establecer un control del caudal de entrada de  $H_2$  y  $O_2$ /Aire que asegure la máxima generación de potencia.

Un elevado ratio de oxidante a la entrada mejora el rendimiento de la celda debido principalmente a dos motivos:

- Se mejora la eliminación del agua producida.
- Mantiene una elevada concentración de  $O_2$  en el cátodo.

f) Humidificación de los reactivos.

La membrana es uno de los componentes fundamentales de una pila de combustible. Ésta debe presentar una elevada conductividad iónica de forma que se maximice el rendimiento de la pila. Para asegurar esta conductividad, la membrana debe estar completamente hidratada y para ello, generalmente, es necesario humidificar los gases reactivos. Sin embargo, hay que tener un riguroso control del grado de humedad de la celda ya que, si bien una deficiente humidificación provoca un resecado de la membrana con el consiguiente aumento de la resistencia iónica,

---

un exceso de agua provoca que las pérdidas por transporte se hagan más significativas debido a la acumulación de agua en la celda.

A bajas temperaturas de operación (20 °C o 30 °C), se necesitan pequeñas cantidades de agua para saturar el aire, de forma que el agua producida en la reacción es suficiente. Sin embargo, la humidificación es necesaria para prevenir un ressecado de la membrana en las zonas más próximas a la entrada del aire.

g) Composición de los gases de entrada.

Un parámetro fundamental en la operación de una pila de combustible es la composición que presentan los gases reactivos ( $H_2$  y  $O_2$ /Aire).

Dentro del estudio de la composición de los gases reactivos, existen dos categorías a estudiar:

- Presencia de impurezas en las corrientes de entrada.
- Dilución de los gases reactivos: Uso de Oxígeno frente al uso de Aire como oxidante.

La corriente de  $H_2$  puede presentar trazas de diversos contaminantes tales como CO,  $CO_2$ ,  $H_2S$ , etc. que pueden afectar de forma negativa a los diversos componentes de una pila de combustible (MEA, GDL, etc.). A la misma vez, la corriente de oxidante contiene otra serie de impurezas ( $N_2$ ,  $NO_x$ ,  $SO_x$ , etc.) que también suponen un impacto en los componentes de la celda.

La presencia de estas sustancias no deseadas en las corrientes de los gases reactivos puede disminuir el rendimiento de la pila e incluso puede causar daños en la celda de forma irreversible (p.ej: degradación de la MEA por la acción de  $H_2S$ ).

---

Diluir los gases reactivos causa también un efecto negativo en las prestaciones de una pila de combustible. Así, el uso de Aire en lugar de O<sub>2</sub> como oxidante produce importantes pérdidas de rendimiento. La composición aproximada del aire seco es la definida en la Tabla 3.

Sustancia	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	% en volumen de aire seco
Nitrógeno	28.02	78.09
Oxígeno	32.00	20.95
Argón	39.88	0.93
Dióxido de carbono	44	0.03

*Tabla 3: Composición del aire seco.*

La dilución del oxígeno es evidente, ya que el N<sub>2</sub> es el constituyente mayoritario del aire atmosférico.

#### **3.1.4. Pilas de combustible PEM de alta temperatura**

La principal diferencia entre las pilas de combustible PEM de baja temperatura (LT PEMFCs) y las de alta temperatura (HT PEMFCs), es decir, aquellas que trabajan en un rango de operación comprendido entre 120 y 200 °C, es que las primeras basan su operación en membranas perfluorosulfonadas que necesitan de una elevada hidratación para asegurar una correcta conductividad iónica, mientras que las segundas usan membranas no fluoradas. Dentro del grupo de las membranas no fluoradas, las más usadas son las de polibenzimidazol (PBI) dopadas principalmente con ácido fosfórico.

Las HT PEMFCs ofrecen múltiples ventajas sobre aquellas que trabajan en un rango de temperaturas menor (LT PEMFC) (60-80 °C) [29-33]. Estas ventajas son principalmente las siguientes:

##### ***i. Mejora en la cinética de reacción***

A bajas densidades de corriente, las pérdidas dominantes son las relacionadas con la cinética de las reacciones que tienen lugar en los electrodos, especialmente, por la cinética de la reacción de reducción del oxígeno (ORR). En esta región de

---

densidades de corriente, el rendimiento de una pila de combustible puede ser definido mediante la ecuación de Tafel:

$$E = E^0 + b \cdot \log(i_0) - b \cdot \log(i) \quad \text{Ecuación 11}$$

Siendo  $E$ ,  $E^0$ ,  $b$ ,  $i_0$  e  $i$ , el potencial del electrodo, el potencial reversible, la pendiente de Tafel, la densidad de corriente de intercambio y la densidad de corriente respectivamente.

Es conocido que un aumento de la temperatura produce un incremento de la pendiente de Tafel ( $b$ ) a bajas densidades de corriente [34] y de la densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ) [34-36], y esto hace que disminuyan las pérdidas por activación del sistema. El potencial reversible ( $E^0$ ) disminuye al aumentar la temperatura, sin embargo este descenso se amortigua a temperaturas superiores a 100 °C.

## ***ii. Se simplifica el tratamiento y gestión del agua existente en la pila***

Las LT PEMFCs usan como electrolito membranas de polímeros perfluorados. De entre toda la variedad de membranas existentes, las más utilizadas actualmente son las de Nafion<sup>®</sup> desarrolladas por Dupont. El Nafion<sup>®</sup> es un copolímero sulfonado de tetrafluoroetileno. Está formado por cadenas de fluorocarbono en cada una de las cuales existe un grupo sulfónico ( $\text{SO}_3\text{H}^+$ ). La conductividad protónica que ofrece este tipo de polímero depende en gran medida del grado de hidratación de la misma, de forma que, a mayor grado de humedad en la membrana, mayor conductividad y mejores prestaciones ofrecerá la pila de combustible. Sin embargo, este tipo de membranas no podría trabajar a temperaturas superiores a 90 °C ya que la membrana se reseca perdiendo casi por completo su conductividad protónica [37]. Por esto, para asegurar una adecuada conductividad a elevadas temperaturas de operación, se está realizando un gran esfuerzo para obtener membranas que ofrezcan las prestaciones deseadas [29]. De entre todas ellas, las que parecen presentar mejores prestaciones son las membranas de polibenzimidazol (PBI) dopadas con ácidos, principalmente con ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [31]. Este tipo de

---

membranas no necesitarían ser humidificadas para ofrecer una adecuada conductividad protónica. De este modo, se elimina la necesidad de humidificación de las corrientes de reactivos, lo cual hace que se reduzca la presencia de agua en el interior del sistema. Además de esto, operando a temperaturas por encima de los 100 °C, el agua presente estaría en fase vapor lo que mejoraría la difusión de los reactivos y el transporte de la misma, permitiendo diseños más simples de los canales de flujo de las placas bipolares al no considerarse flujo bifásico.

### ***iii. Mejora el transporte de los gases***

Generalmente, los coeficientes de difusión de los reactivos son dependientes, entre otros parámetros, de la temperatura. La relación entre el coeficiente de difusión del H<sub>2</sub> (D<sub>H2</sub>) y del O<sub>2</sub> (D<sub>O2</sub>) con la temperatura en membranas de Nafion<sup>®</sup> completamente hidratadas se define según las siguientes expresiones [33, 38, 39]:

$$D_{H_2} = 4.1 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{2602}{T}\right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Ecuación 12}$$

$$D_{O_2} = 3.1 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{2768}{T}\right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Ecuación 13}$$

Mediante las expresiones anteriores puede evaluarse fácilmente cómo un aumento de temperatura implicaría un incremento de los coeficientes de difusión de los reactivos.

A su vez, la acumulación de agua líquida puede bloquear los poros de electrolito, GDL y canales de flujo aumentando la resistencia al transporte de los reactivos hacia la capa catalítica. Por esto, la inexistencia de agua en fase líquida a elevadas temperaturas de operación mejora el transporte de los reactivos, favoreciéndose de este modo el rendimiento de una PEMFC sobre todo a elevadas densidades de corriente donde las pérdidas por transporte son dominantes.

### ***iv. Posible aprovechamiento del calor de reacción***

Una operación a elevada temperatura permite aprovechar el calor residual, recuperándose en forma de vapor el cual puede ser usado para calentamiento



---

directo, procesos de reformado, etc lo cual hace que aumente la eficiencia global del sistema [40]. Además, en caso de tener que evacuar calor, si el foco térmico está a mayor temperatura es más sencillo poder hacerlo.

**v. Mayor tolerancia a impurezas/contaminantes en el H<sub>2</sub> alimentado**

Uno de las principales desventajas que presenta una LT PEMFC es la baja tolerancia a las diferentes impurezas que pueden estar presentes en los reactivos alimentados al sistema [16]. La degradación sufrida por el sistema debido a la presencia de contaminantes cobra mayor importancia en aquellas situaciones en las que se usa como combustible H<sub>2</sub> procedente de un proceso de reformado. Generalmente, una corriente de reformado está formada por H<sub>2</sub> (40-70 %), CO<sub>2</sub> (15-25 %), CO (1-2 %) y pequeñas cantidades de N<sub>2</sub>, vapor de agua y compuestos de azufre [5]. En la actualidad, el contaminante más estudiado es el CO debido principalmente a las importantes pérdidas de rendimiento que experimenta una PEMFC incluso a bajas concentraciones del mismo [5-9, 11-17, 41-47].

La degradación producida por la presencia de CO en el combustible se reduce significativamente al aumentar la temperatura de operación [43, 48-51]. La adsorción de CO en Pt es fuertemente favorecida a bajas temperaturas. Por lo tanto, un incremento en la temperatura favorece la electro-oxidación del mismo, es decir, se favorece la desorción del CO, quedando la superficie catalítica libre para la reacción de oxidación del H<sub>2</sub>.

## **3.2. EFECTO PRODUCIDO POR EL CO<sub>2</sub> PRESENTE EN EL COMBUSTIBLE ALIMENTADO AL ÁNODO DE UNA PEMFC**

### **3.2.1. Estudio del efecto dilución**

Debido a la elevada concentración de CO<sub>2</sub> en la corriente de H<sub>2</sub> obtenido a partir de un proceso de reformado (20-25 %) [5], son diversos los estudios que abordan las pérdidas de rendimiento en una PEMFC causadas por la dilución del combustible [25, 26, 28, 52-54].

Para poder discernir si la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible produce tan sólo un efecto dilución o si existe algún otro efecto adicional que hace que las pérdidas de tensión aumenten en relación a las aportadas por el efecto dilución, se han llevado a cabo diferentes estudios en los que se compara el rendimiento de una PEMFC alimentada con mezclas H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> [25-28, 53, 54].

Sishtla et al. [28] muestran las curvas de polarización características obtenidas al alimentar H<sub>2</sub> puro, una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 80/20 % y una mezcla H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 80/20 % a una temperatura de operación de 60 °C y una presión de 1 bar (Figura 12). A partir de los resultados los autores comprueban que las pérdidas obtenidas al usar como combustible la corriente de reformado (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 80/20 %) son mayores que al alimentar H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 80/20 %. Para explicar esto, los autores aceptan la posibilidad de la producción de CO a partir de la reacción RWGS. Es decir, al efecto dilución habría que sumarle el envenenamiento producido in-situ por el CO dentro de la PEMFC.

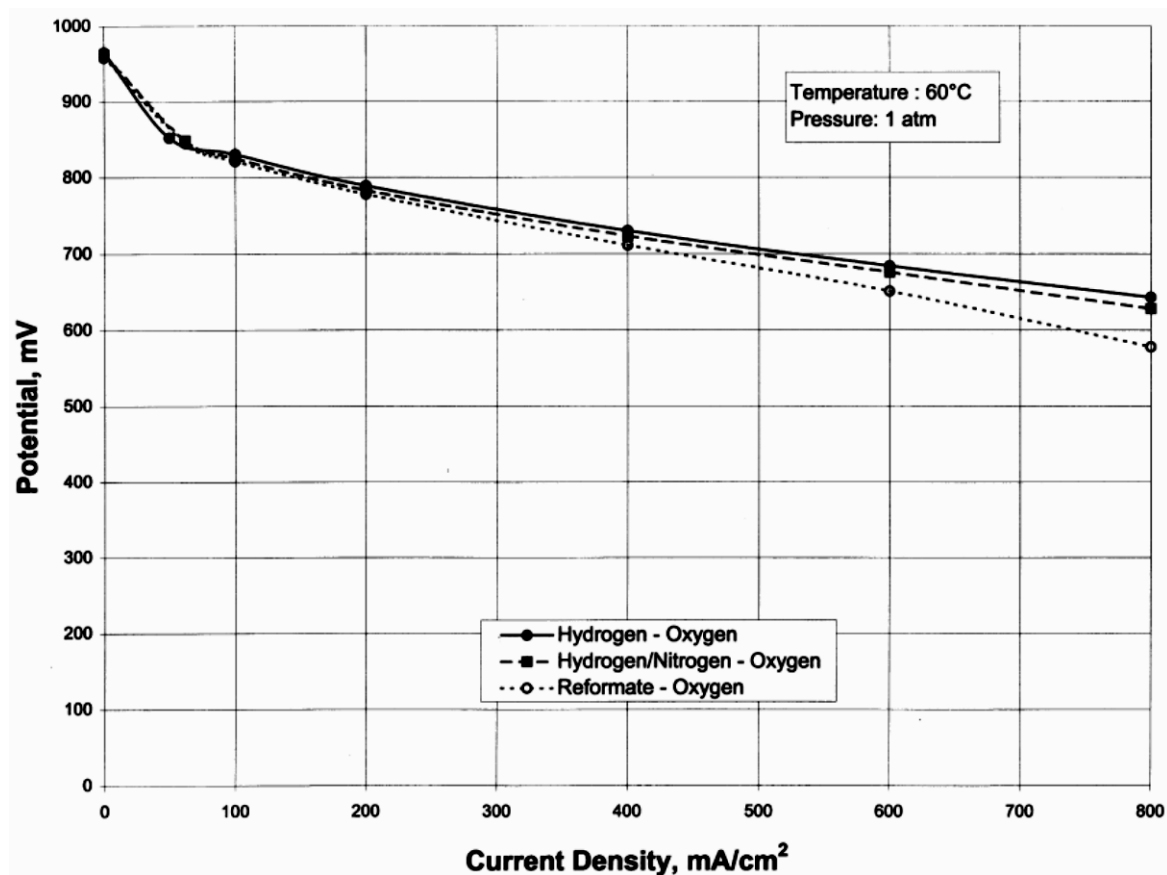


Figura 12. Efecto de la composición del gas anódico en el rendimiento de una PEMFC [28].

Tras el trabajo de Sishtla et al. varios autores profundizaron en este mismo tema. Gu et al. [25] estudian el efecto dilución del  $N_2$  y del  $CO_2$  individualmente y discuten la posible producción de  $CO$  a partir de la reacción RWGS para una PEMFC que trabaja a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  y 1 bar. En primer lugar, los autores estudian el efecto dilución producido por la presencia de diferentes concentraciones de  $N_2$  ( $H_2/N_2$  80/20 %,  $H_2/N_2$  60/40 %,  $H_2/N_2$  40/60 %,  $H_2/N_2$  20/80 %) en el  $H_2$  alimentado a una PEMFC con Pt/Ru como catalizador anódico y Pt puro como catalizador catódico (Figura 13). Los resultados muestran que la dilución producida por el  $N_2$  aumenta con la fracción molar del mismo en la alimentación al ánodo siendo las pérdidas de tensión mayores al incrementarse la densidad de corriente. El trabajo presentado por Kim et al. [54] también muestra el efecto producido por la presencia de  $N_2$  en el combustible trabajando a una temperatura de operación de  $70\text{ }^\circ\text{C}$  y 1 bar de presión (Figura 14). Al igual que en los estudios anteriormente descritos, los autores llegan a la conclusión de que la dilución del combustible origina pérdidas de tensión, las cuales aumentan al aumentar la concentración de  $N_2$  y la densidad de corriente.

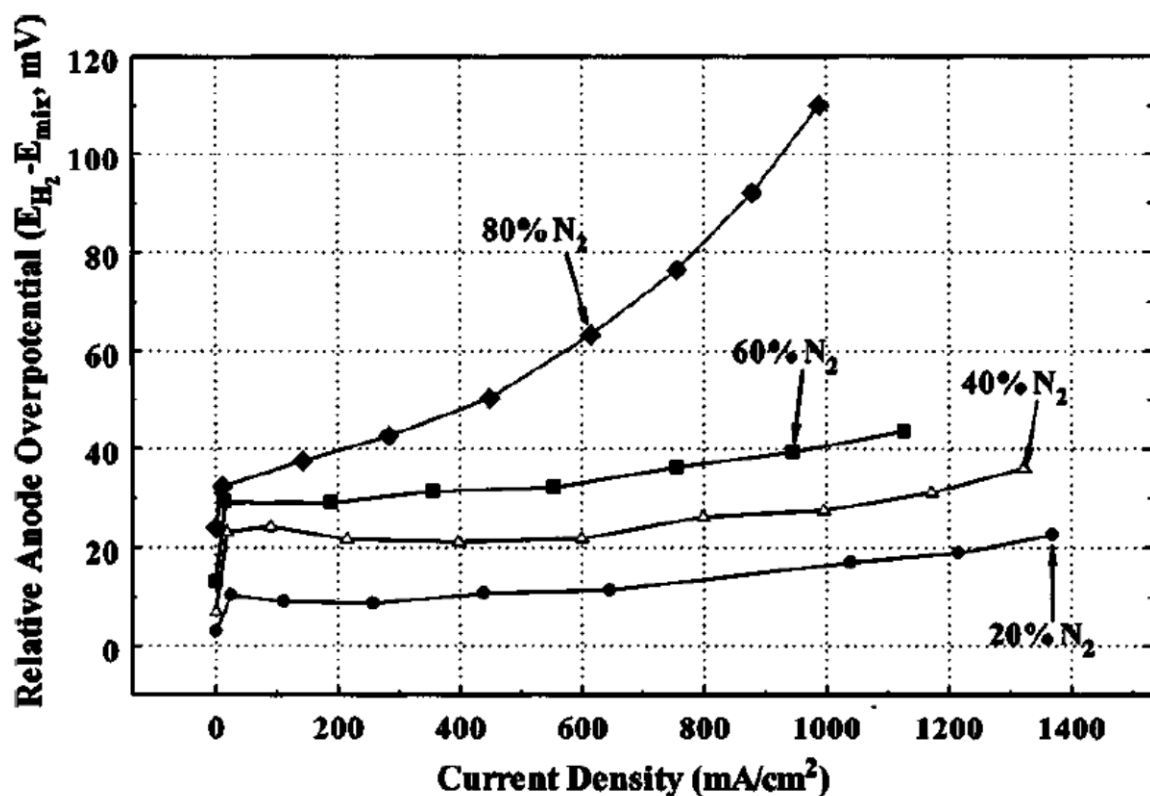


Figura 13. Sobrepotencial anódico relativo debido a la dilución con  $N_2$  para aleaciones anódicas de Pt/Ru [25].

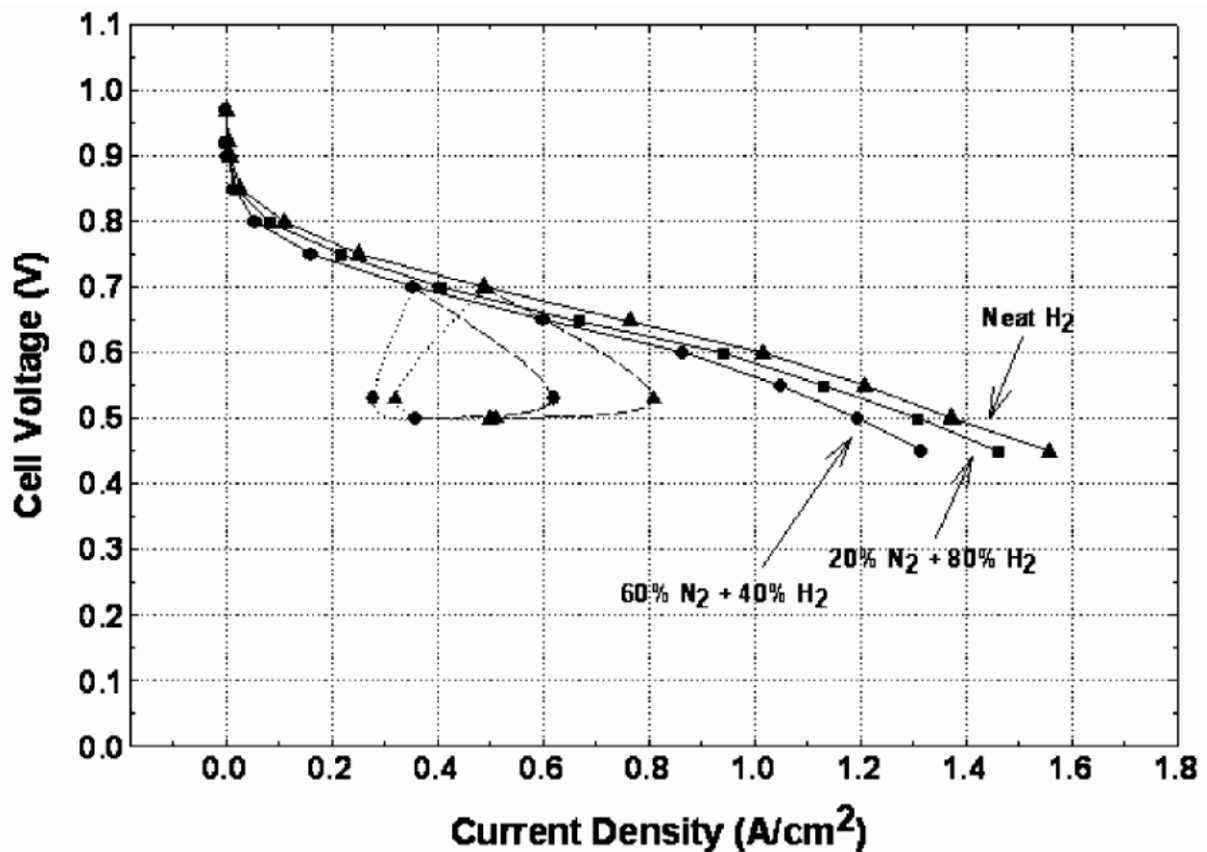


Figura 14. Curvas de polarización en PEMFC para varias concentraciones de H<sub>2</sub> [54].

Estos resultados difieren de los obtenidos por Bathia y Wang [52], en los que se muestra el efecto producido al alimentar una mezcla H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 40/60 % a una PEMFC a 80 °C y 3 bar (Figura 15). En este último trabajo, se observa que las pérdidas de tensión producidas por la presencia del N<sub>2</sub> en el combustible no son significativas. Chen et al. [53] coinciden en el bajo impacto originado por la presencia de 25% de N<sub>2</sub> en el combustible en una PEMFC que trabaja a 75 °C y 1.7 bar (Figura 16). Sin embargo, Gu et al. y Kim et al. [25, 54], para concentraciones similares de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, reportaron pérdidas de hasta 40 mV a una densidad de corriente de 1000 mA cm<sup>-2</sup>.

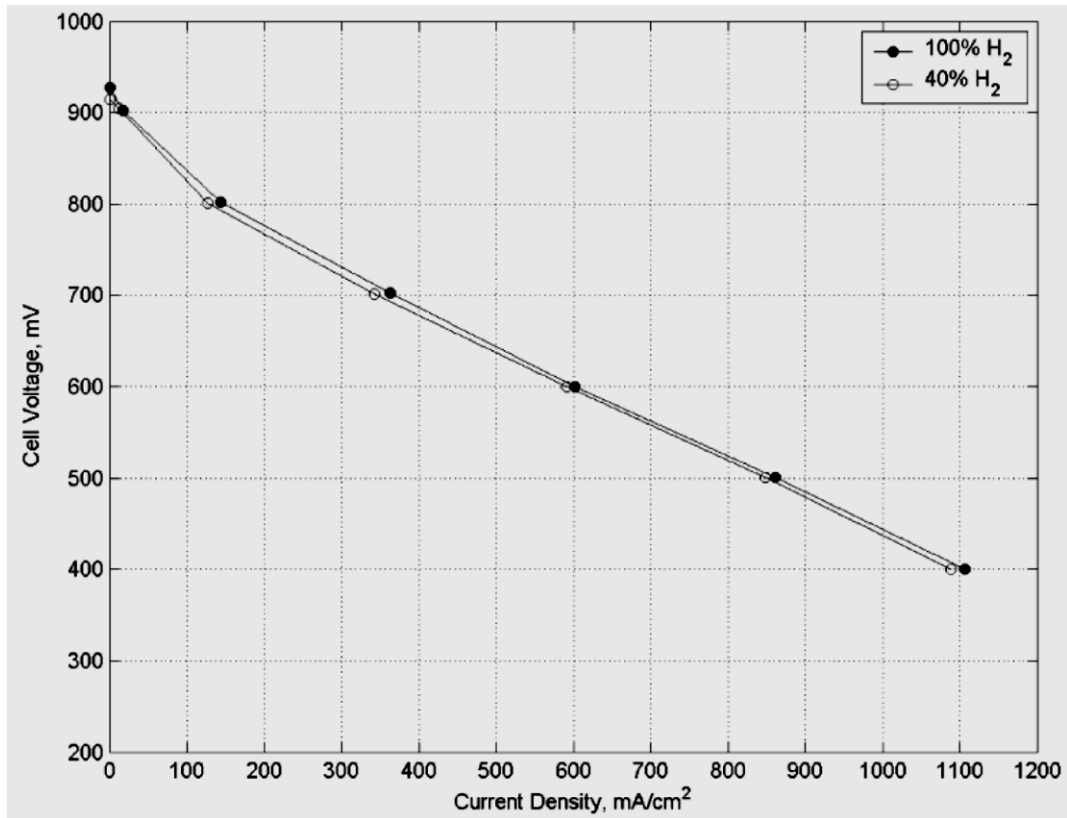


Figura 15. Polarización de celda en estado estacionario para H<sub>2</sub> puro y H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 40/60 % [52].

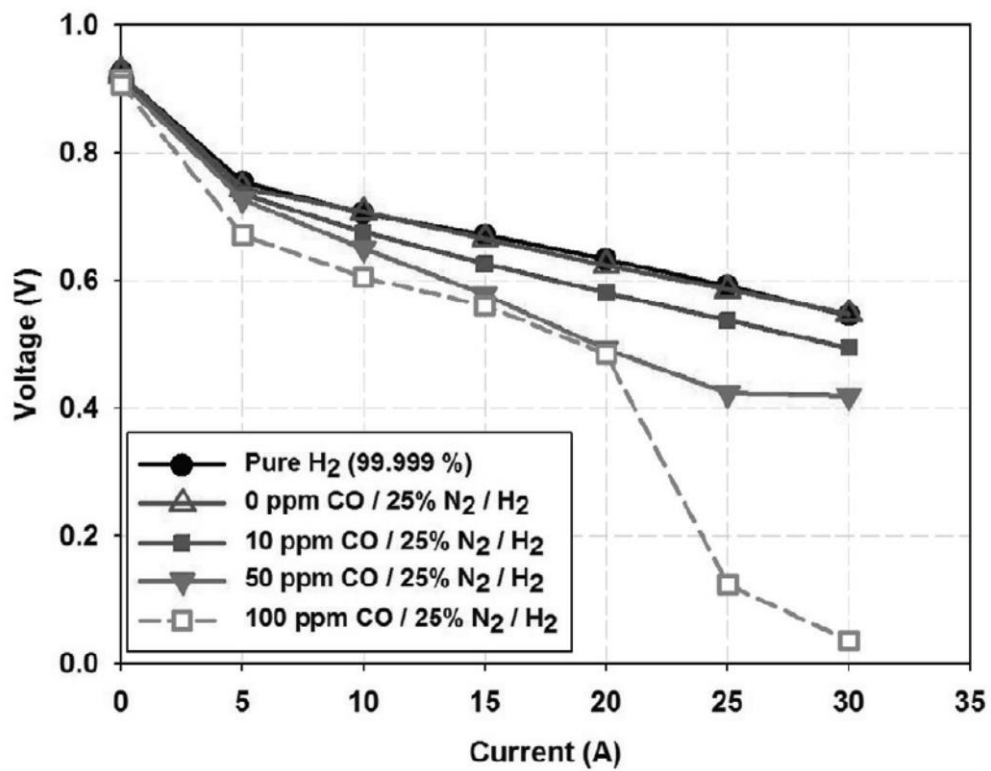


Figura 16. Curvas de polarización para diferentes concentraciones de CO en mezclas CO/25 % N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> [53].

A su vez, Gu et al. [25], también muestran un estudio comparativo del efecto producido al alimentar mezclas  $H_2/N_2$  y  $H_2/CO_2$  en una PEMFC en la que se usa Pt puro como catalizador anódico (Figura 17). A partir de los resultados los autores comprueban que las mezclas  $H_2/CO_2$  tienen una polarización adicional al efecto dilución lo cual es atribuido a la formación de CO dentro de la pila al reaccionar el  $CO_2$  con el  $H_2$  adsorbido en la superficie del catalizador. Resultados similares son obtenidos por Minutillo y Perna [26] y Bayrakçeken [27] llegando a la conclusión de que existe una producción in-situ de CO que hace que las pérdidas debidas a la presencia de  $CO_2$  sean mayores que aquellas obtenidas con  $N_2$  (Figura 18).

Es también interesante el trabajo desarrollado por K Bathia y C. Wang [52, 55] en donde los autores estudian el impacto originado por mezclas de diferentes concentraciones de  $H_2$ ,  $N_2$  y CO. A partir de este estudio, demuestran que la dilución del  $H_2$  amplifica el envenenamiento causado por el CO.

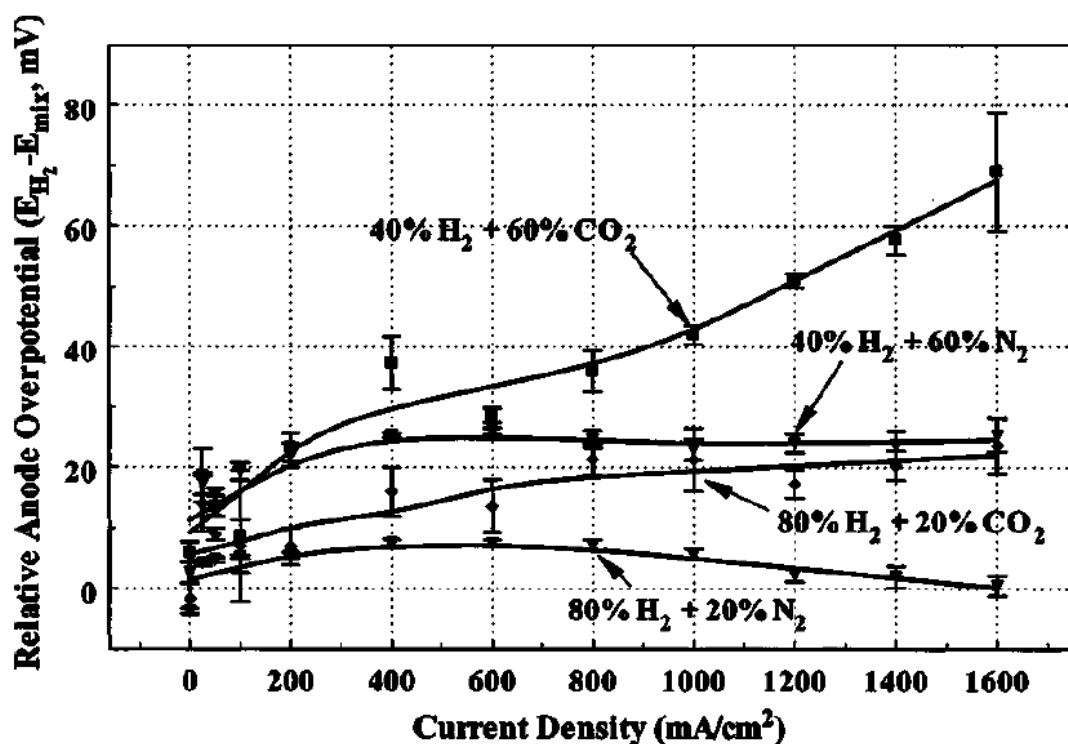


Figura 17. Sobrepotencial anódico relativo debido al efecto dilución por  $CO_2$  y  $N_2$  usando Pt como catalizador anódico usando aire como oxidante [25].

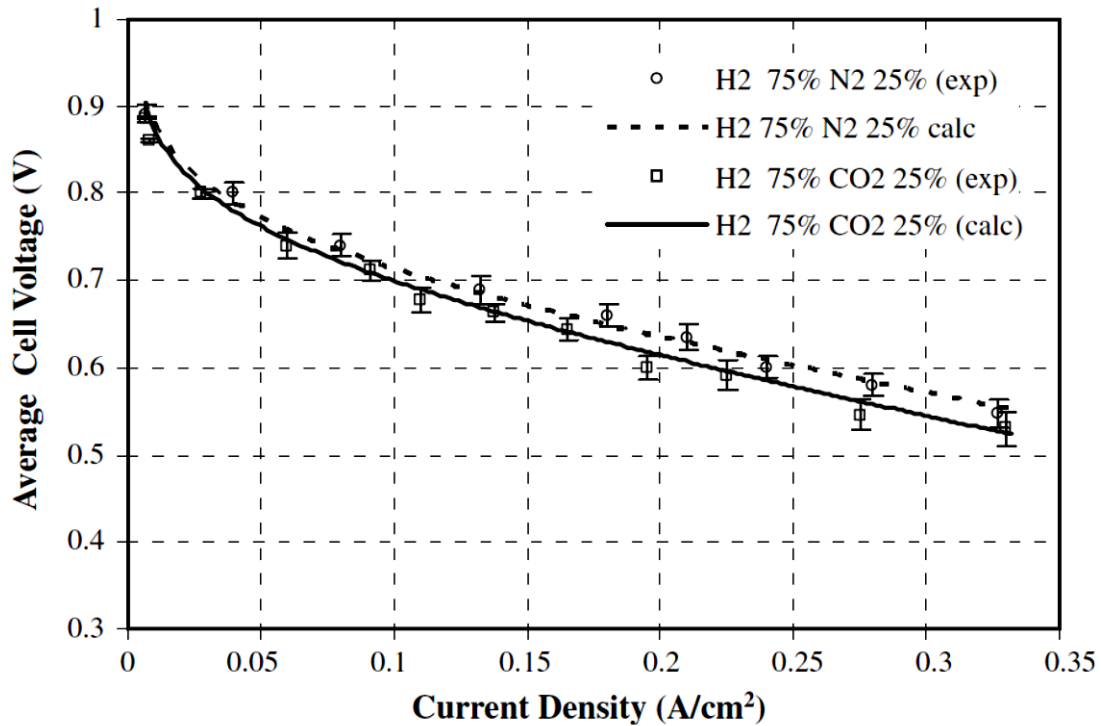


Figura 18. Curvas de polarización experimentales y calculadas. Hidrógeno diluido con  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  a  $25^\circ\text{C}$ . Estequiometría de ánodo y cátodo 1.25 y 2 respectivamente [26].

### 3.2.2. Reducción del $\text{CO}_2$ (“Reverse Water Gas Shift”)

A pesar de que las publicaciones centradas en el efecto producido por la presencia de  $\text{CO}_2$  en el combustible no son tan numerosas como en el caso del  $\text{CO}$ , actualmente existen diferentes estudios que ponen de manifiesto el efecto negativo causado por el mencionado contaminante ( $\text{CO}_2$ ). La mayoría de éstos se centran en tratar de comprobar si la degradación del comportamiento de una LT PEMFC es debido a la reacción RWGS (Reacción 7 y Reacción 8) o tan sólo se debe a un efecto dilución [14, 19-22, 24, 27, 56].

Uno de los primeros estudios en los que se trata la reducción electroquímica del  $\text{CO}_2$  sobre electrodos de Pt en disoluciones ácidas data de 1963 y fue desarrollado por Giner [22]. Este estudio muestra evidencias de que el  $\text{CO}_2$  puede reaccionar en soluciones ácidas con  $\text{H}_2$  previamente quimisorbido en la superficie de Pt en un rango de potencial de  $E = 0-250$  mV. Los resultados muestran la existencia de una especie quimisorbida producto de la reducción del  $\text{CO}_2$ , posiblemente  $\text{CO}$ . A la misma vez, los autores estudian la reducción del  $\text{CO}_2$  a cuatro temperaturas de

---

operación diferentes, 25 °C, 45 °C, 65 °C y 90 °C concluyendo que dicha reacción es fuertemente influenciada por la temperatura, aumentando la formación de la especie reducida del CO<sub>2</sub> al incrementarse ésta. El estudio de la reacción de reducción del CO<sub>2</sub> es también abordado en el trabajo realizado por Tserpe y Waugh en 1997 [56]. Los autores desarrollan un modelo para estudiar la reducción del CO<sub>2</sub> sobre cobre (Cu) a través de la reacción RWGS. A partir de los resultados obtenidos, los autores observan que la constante de la reacción RWGS aumenta con la temperatura, conclusión similar a la obtenida años antes por Giner [22] en su estudio.

Además de los estudios específicos centrados en la reducción del CO<sub>2</sub> mediante la reacción RWGS anteriormente mencionados, son varios los autores que estudian la posible producción de CO al reaccionar H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> bajo las condiciones normales de operación propias de una PEMFC en presencia de un catalizador. De este modo, diferentes trabajos pueden ser encontrados en la literatura especializada donde se muestra el impacto negativo del CO<sub>2</sub> en el combustible estudiado mediante la caracterización del sistema usando curvas de polarización [19, 23, 24, 27, 28].

Uno de los primeros estudios que pueden encontrarse en la literatura donde se analizan los efectos que produce alimentar mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> a una PEMFC es realizado por Sishla et al. en 1998 [28]. Para realizar la investigación, los autores usan un reformado sintético libre de CO consistente en una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 80/20 %. Esta publicación es una de las primeras que propone el mecanismo RWGS como posible vía de producción de CO en una PEMFC y, por lo tanto, es uno de los estudios pioneros en los que se trata al CO<sub>2</sub> como una posible fuente de envenenamiento, en lugar de tan sólo como un gas inerte. Los resultados muestran que la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible produce mayores pérdidas de tensión que si el sistema fuera alimentado con H<sub>2</sub> puro. Esas pérdidas serán mayores usando aire como oxidante que usando oxígeno puro (Figura 19).

Por su parte, de Bruijn et al. [19] realizan un estudio cuantitativo de las pérdidas de tensión causadas al alimentar el ánodo con mezclas de H<sub>2</sub> con diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>: 100/0, 90/10, 80/20 y 60/40 %) a 65 °C, una humedad relativa de un 100 % y una presión de 1.5 bar y Pt como catalizador tanto



en ánodo como en cátodo. Los resultados obtenidos por los autores muestran que incluso una concentración de  $\text{CO}_2$  menor de la obtenida generalmente en una corriente de reformado puede producir importantes pérdidas de rendimiento, las cuales aumentan con la densidad de corriente. El análisis de las curvas de polarización permite determinar a los autores que, para una concentración de 20 % de  $\text{CO}_2$  en la corriente de  $\text{H}_2$ , se obtienen pérdidas de aproximadamente un 30 % a una densidad de corriente de  $0.5 \text{ A cm}^{-2}$  (Figura 20). Al mismo tiempo, usan diferentes configuraciones de electrodos y los exponen a diferentes mezclas  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ . A partir de los resultados obtenidos, llegan a la conclusión de que la reacción RWGS es altamente dependiente de la concentración de  $\text{H}_2$  adsorbido en la superficie del catalizador, determinando que si esta concentración es muy baja, el efecto producido por la presencia de  $\text{CO}_2$  puede despreciarse.

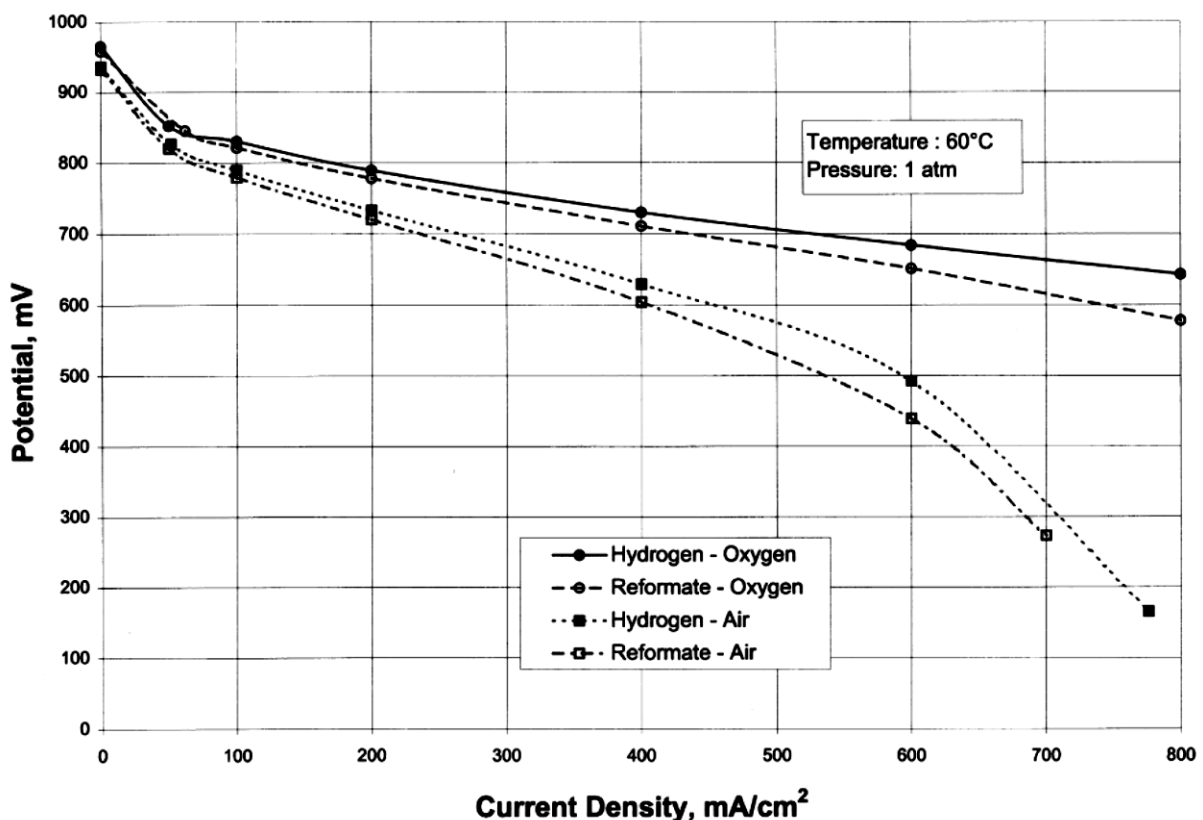


Figura 19. Efecto de la composición del oxidante en el rendimiento con hidrógeno y reformado [28].

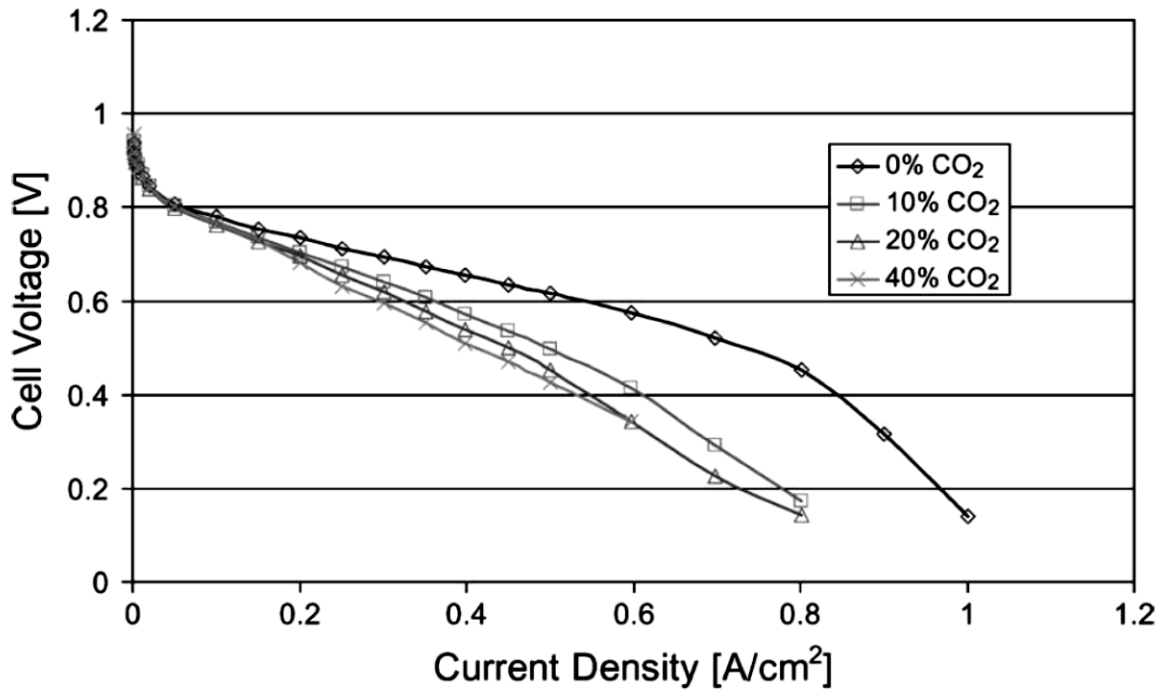


Figura 20. Curvas de polarización a varias concentraciones de CO<sub>2</sub>. Carga de catalizador en ánodo y cátodo = 0.35 mg Pt cm<sup>-2</sup> E-TEK ELAT GDL, Nafion 105. T<sub>celda</sub> = T<sub>hum</sub> = 65 °C. P = 1.5 bar [19].

A partir también de una caracterización electroquímica usando curvas de polarización, Urian et al. [24] demuestran el efecto de la presencia de CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 60/40%, 50/50 % y 40/60 %) usando Pt puro como catalizador a una temperatura de operación de 85 °C y una humedad relativa del 100 %. Los autores atribuyen las pérdidas de rendimiento a la producción de CO a partir de la reacción RWGS, siendo para esto necesario la presencia de H<sub>2</sub> adsorbido y centros activos en la superficie del catalizador, lo cual coincide con las conclusiones obtenidas en trabajos anteriores [19]. Los resultados permiten a los autores concluir que las pérdidas obtenidas al alimentar el ánodo con una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 40/60 % son equivalentes a aquellas obtenidas al usar una mezcla H<sub>2</sub> + 100 ppm de CO como combustible cuando se usa Pt como catalizador (Figura 21).

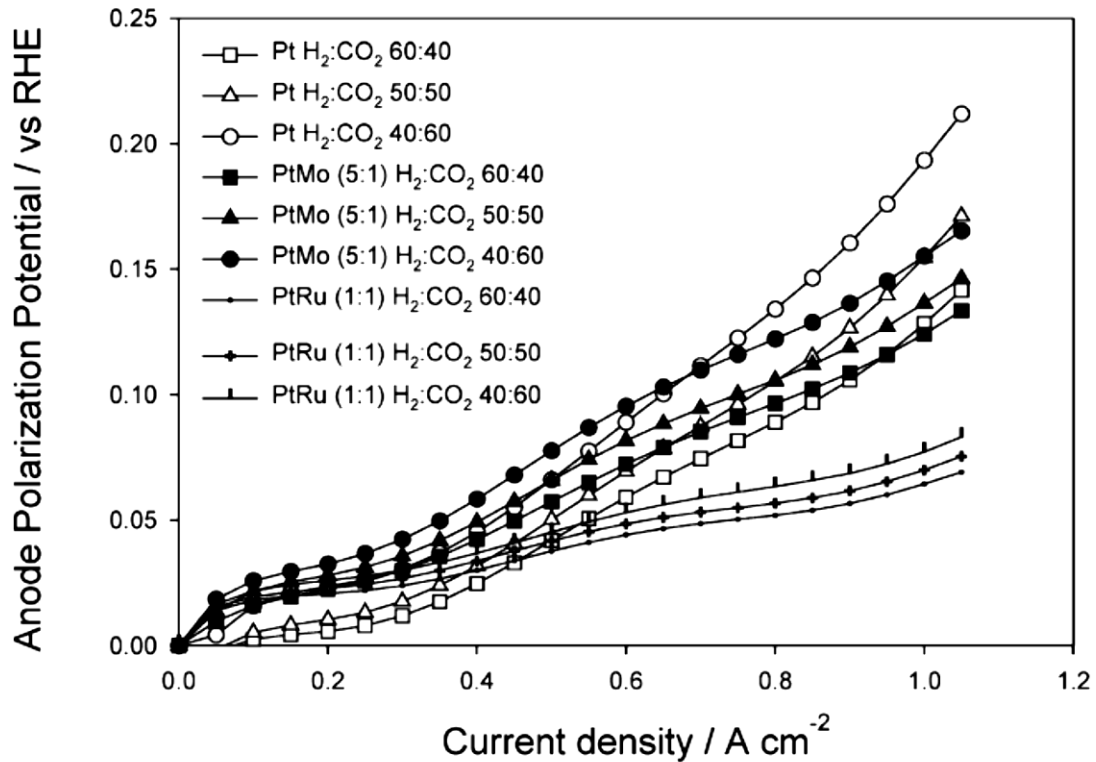


Figura 21. Sobrepotenciales obtenidos como función de la composición del combustible ( $\text{CO}_2/\text{H}_2$ ) y diferentes catalizadores [24].

Por su parte, Bayrakçeken et al. [27] dedican un apartado de su trabajo publicado en 2008 a analizar el efecto producido al usar como combustible mezclas de  $\text{H}_2$  con diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$  (0, 20, 30, 40 y 50 %). Al igual que en anteriores trabajos, los autores atribuyen las pérdidas registradas a la producción de CO a partir de la reacción RWGS. Simultáneamente, Bayrakçeken et al. llegan a la conclusión de que el rendimiento obtenido con una mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  70/30 % es similar al obtenido con  $\text{H}_2$  puro a densidades de corriente menores de  $300 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 22). Es decir, el efecto adverso debido a la presencia del  $\text{CO}_2$  cobra importancia a elevadas densidades de corriente. Este trabajo muestra también un ensayo en el que, tras exponer la PEMFC a un combustible contaminado con  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2/\text{CO}_2$  70/30 %), el sistema es alimentado con  $\text{H}_2$  puro (Figura 23). Los resultados obtenidos llevan a Bayrakçeken et al. a concluir que el efecto del  $\text{CO}_2$  es temporal y que el rendimiento original de la pila puede ser recuperado tan sólo eliminando el CO adsorbido en la superficie del catalizador.

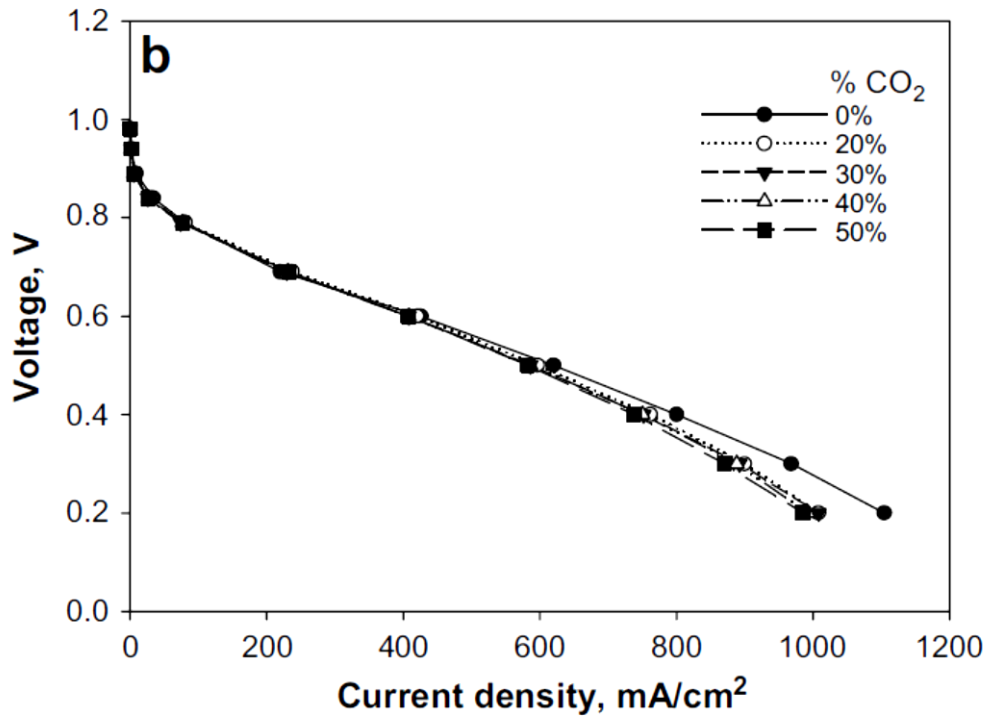


Figura 22. Efecto de la presencia de diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> en el combustible [27].

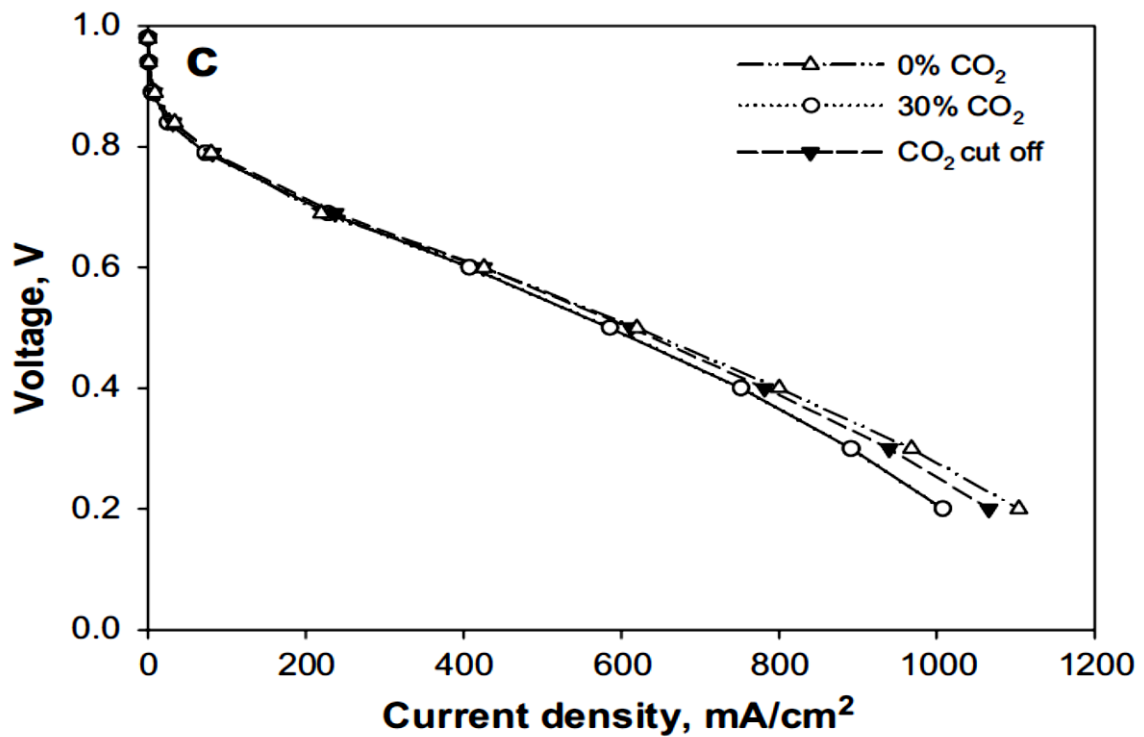


Figura 23. Rendimiento de la pila al cortar la entrada de CO<sub>2</sub> en el sistema [27].

Es también importante mencionar el trabajo de Smolinka et al. [23] en el cual, como primer paso, usan diferentes técnicas espectroscópicas para intentar identificar la naturaleza de la especie resultante de la reducción del  $\text{CO}_2$ . Así, la primera conclusión que alcanzan los autores es que la única especie adsorbida en la superficie del catalizador es  $\text{CO}$ , el cual puede unirse al catalizador de forma lineal o mediante una unión múltiple. De este modo, los autores rechazan las diferentes hipótesis que planteaban otras posibles especies adsorbidas tales como  $\text{COH}$  [57] o  $\text{COOH}$  [58]. Sin embargo, a pesar de que aceptan la producción de  $\text{CO}$  como producto de la reacción de reducción del  $\text{CO}_2$ , sus resultados presentan discrepancias con los trabajos centrados en la misma temática anteriormente expuestos [19, 24, 27]. Los autores determinan que la presencia de un 25 % de  $\text{CO}_2$  en la corriente de  $\text{H}_2$  a  $60^\circ\text{C}$  produce pérdidas de rendimiento muy limitadas, las cuales pueden ser achacadas tan sólo a la disminución de la presión parcial del  $\text{H}_2$  debido a la dilución del combustible (Figura 24).

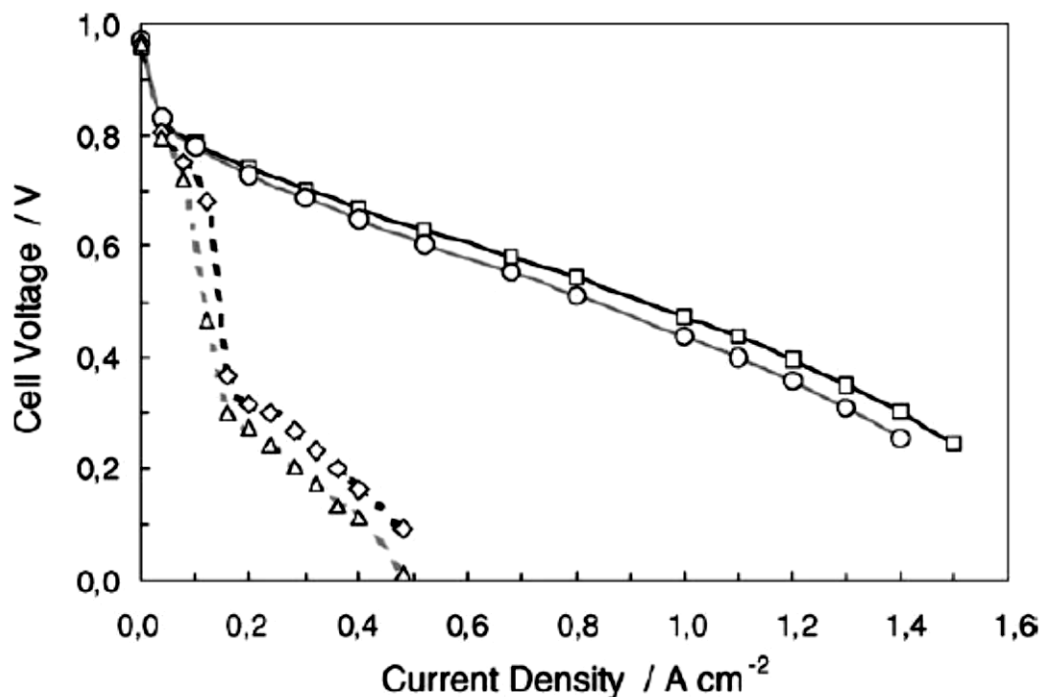


Figura 24. Curvas de polarización de una PEMFC alimentada con diferentes combustibles a  $60^\circ\text{C}$ : Cuadrados:  $\text{H}_2$  puro; Círculos:  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (25 %); Rombos:  $\text{H}_2/\text{CO}$  (50 ppm) Triángulos:  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (25 %)/ $\text{CO}$  (50 ppm) [23].

### 3.2.3. Efecto sinérgico CO y CO<sub>2</sub>

También pueden encontrarse en la literatura especializada diversos trabajos que estudian el efecto producido por una corriente de reformado compuesta por H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y pequeñas concentraciones de CO [14, 19, 23, 24, 59]. Estos estudios están centrados en analizar el efecto sinérgico existente al estar presentes en el combustible el CO<sub>2</sub> y el CO al mismo tiempo. El primer estudio que se encuentra en literatura en donde se trata la presencia de CO y CO<sub>2</sub> en una pila tipo PEM data de 1998 y fue realizado por Divisek et al [59]. En este estudio los autores mostraron un incremento en el envenenamiento del catalizador al añadir un 25 % de CO<sub>2</sub> a una mezcla H<sub>2</sub> + 100 ppm de CO con una temperatura de operación de 80 °C y Pt como catalizador (Figura 25). De Bruijn et al. [19] afirman en su estudio que la adición de 10 ppm de CO a una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 80/20 % aumenta las pérdidas de un 7 % (valor obtenido para la mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>), a un 22 %.

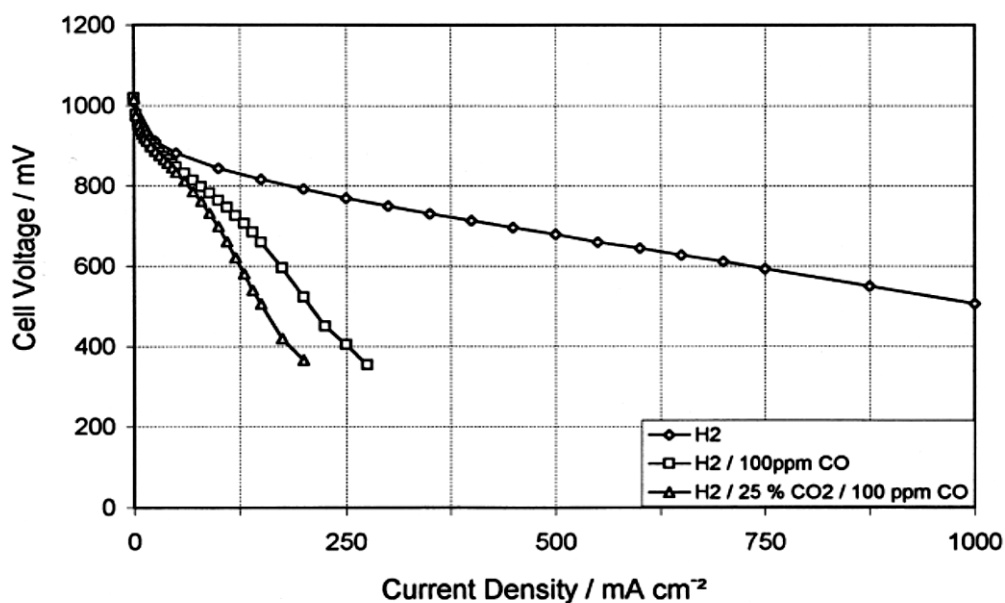


Figura 25. Rendimiento de celda usando diferentes combustibles; catalizador: Pt; T = 80 °C [59].

Por su parte, Urian et al. [24] muestran resultados en los que puede observarse que alimentar el sistema con un reformado de composición 45 % de H<sub>2</sub>, 10 ppm de CO, 15 % de CO<sub>2</sub>, 1 % de CH<sub>4</sub> y resto N<sub>2</sub>, presenta las mismas pérdidas de tensión que una mezcla H<sub>2</sub> + 100 ppm de CO. Es decir, que la presencia en el combustible

---

de CO y otras impurezas como el CO<sub>2</sub> simultáneamente incrementa las pérdidas de rendimiento consecuencia de la contaminación del catalizador.

Smolinka et al. [23] muestran en su estudio las curvas de polarización características de una PEMFC alimentada con una corriente de reformado sintético de composición H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % y 50 ppm de CO operando a 60 °C. A partir de los resultados obtenidos, concluyen que añadir 50 ppm de CO a la mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> causa una pequeña disminución del rendimiento adicional si se compara con aquel obtenido alimentando al ánodo una mezcla H<sub>2</sub> y 50 ppm de CO (Figura 26). Los autores afirman que el CO<sub>2</sub> presente en la mezcla no afecta de manera significativa cuando existe la presencia de CO al mismo tiempo, es decir, en estas condiciones el CO<sub>2</sub> sólo se comportaría como agente diluyente. Así, estos autores concluyen que el efecto sinérgico del CO y CO<sub>2</sub> sólo será relevante para bajas concentraciones de CO y bajos sobrepotenciales anódicos.

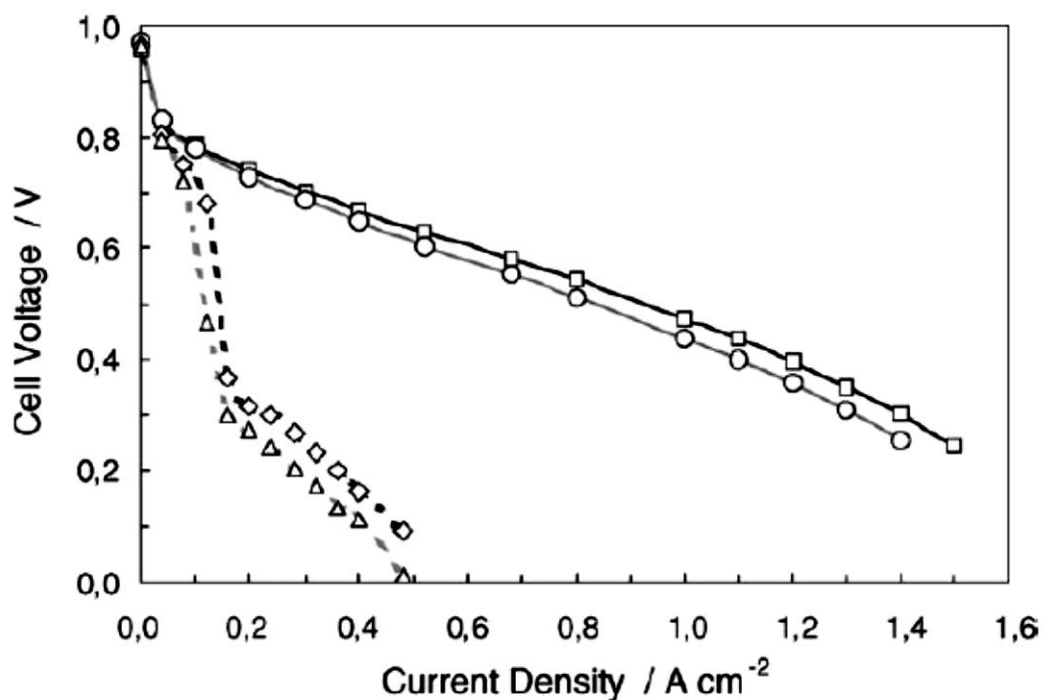


Figura 26. Curvas densidad de corriente-tensión de una PEMFC con diferentes composiciones del combustible a 60 °C. Cuadrados: H<sub>2</sub> puro; círculos: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (25 %); triángulos: H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (25 %)/CO (50 ppm). Aire usado como oxidante. Gases saturados con agua [23].

---

En la misma línea que los autores anteriormente mencionados Yan et al. [14] presentan un trabajo en el que, por modelación, estudian la influencia de la presencia de CO y CO<sub>2</sub> en régimen transitorio en una PEMFC. El modelo usado por los autores considera la adsorción, desorción y reacción electroquímica entre el H<sub>2</sub>/CO y la superficie del Pt. Al mismo tiempo, el modelo descrito también tiene en cuenta la producción de CO a partir del CO<sub>2</sub> presente en el combustible (RWGS). Los resultados obtenidos a partir del modelo muestran que, para un combustible con 10 ppm de CO y teniendo en cuenta la contaminación derivada de la presencia de CO<sub>2</sub>, el grado de adsorción del H<sub>2</sub> en el Pt disminuye desde un valor de 0.81 a 0.33 y la densidad de corriente decrece de 1.262 A cm<sup>-2</sup> a 0.908 A cm<sup>-2</sup>. Sin embargo, Yan et al. determinan que para altas concentraciones de CO, el efecto del CO<sub>2</sub> tiene un impacto relativamente bajo debido a que, en estas condiciones, el CO bloquea la mayoría de los centros activos por lo que no puede darse la reacción RWGS, la cual es catalizada por el Pt. En cambio, si la concentración de CO es baja, la reacción RWGS sí tiene lugar y por lo tanto las pérdidas de tensión debidas a la presencia de CO<sub>2</sub> aumentan.

#### **3.2.4. Uso de voltametría cíclica para el estudio del CO<sub>2</sub> en PEMFCs**

La contaminación derivada de la presencia de CO<sub>2</sub> en la corriente alimentada al ánodo no ha sido tan sólo estudiada mediante el uso de curvas de polarización, sino que existen diversos métodos de análisis que permiten obtener información de gran utilidad en el estudio de pilas tipo PEM. La voltametría cíclica (CV) es una técnica que permite estudiar en detalle la actividad catalítica in situ, convirtiéndose así en una herramienta de gran utilidad en el estudio de fenómenos de adsorción en la superficie de catalizadores. Esta técnica ha sido utilizada en diversos estudios [19, 21, 23, 24] para determinar el grado de contaminación causado por la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible y la naturaleza de la especie producida a partir de la reacción RWGS. Autores como de Bruijn et al. [19], Urian et al. [24], Gu et al. [21] y Smolinka et al. [23], usan voltametría cíclica para determinar la actividad catalítica tras la exposición a CO<sub>2</sub>. La principal conclusión obtenida por los autores es que, bajo las condiciones de operación normales dentro de una pila de combustible tipo PEM y en presencia de un catalizador, puede tener lugar la reacción RWGS y producir CO que se adsorbe preferencialmente en la superficie del catalizador.



De Bruijn et al. [19] estudian la influencia del  $\text{CO}_2$  en PEMFCs que usan Pt y aleaciones de Pt-Ru como catalizador. Mediante estos ensayos, los autores definen la cantidad de especies adsorbidas en la superficie del catalizador además del efecto que ejerce la temperatura. Los voltamogramas obtenidos indican que existe un fenómeno de adsorción en el catalizador que disminuye la superficie activa del mismo y que la cantidad de especies adsorbidas crece al disminuir el potencial al cual se realiza el ensayo. Los autores afirman que las caídas de tensión debidas a la presencia de  $\text{CO}_2$  en la corriente alimentada al ánodo son originadas directamente por la formación de CO a partir de la reacción RWGS según el mecanismo propuesto en la Reacción 7 y Reacción 8. Según los resultados obtenidos, de Bruijn et al. afirman que para que se produzca CO y se adsorba, es necesario que previamente exista hidrógeno adsorbido en la superficie del catalizador para reaccionar con el  $\text{CO}_2$  presente.

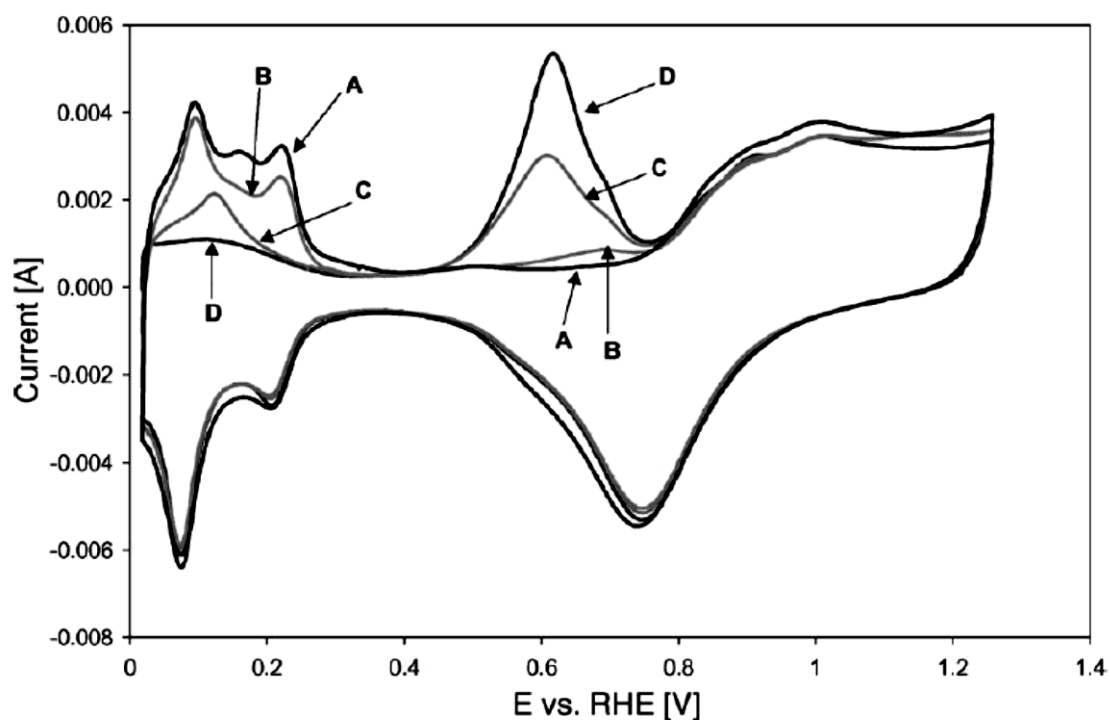


Figura 27. Voltametría cíclica usando Pt/vulcan XC72. Velocidad de escáner = 5 mV/s. Disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M tras exponer el electrodo a  $\text{CO}_2$  a diversos potenciales: (A) limpio, sin adsorción; (B) adsorción a 0.36 V; (C) adsorción a 0.15 V; (D) adsorción a 0 V.  $T = 25^\circ\text{C}$  [19].

Urian et al. [24] se apoyan en CV para estudiar el impacto causado por la presencia de  $\text{CO}_2$  en la corriente de combustible de una PEMFC que opera a  $85^\circ\text{C}$ . Para esto, analizan mediante la mencionada técnica mezclas  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de diferentes concentraciones ( $\text{H}_2/\text{CO}_2$  60:40, 50:50 y 60:40) usando Pt puro como catalizador (Figura 28). Estos autores determinan que una mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  60:40 produce casi las mismas pérdidas de rendimiento que al alimentar una mezcla de  $\text{H}_2$  con 100 ppm de CO. Es decir, el grado de adsorción de CO en el Pt es similar en ambos casos. La conclusión principal que alcanzan los autores a partir de los datos obtenidos de los ensayos usando CV es que la exposición del catalizador a una corriente de  $\text{H}_2$  que contiene concentraciones de  $\text{CO}_2$  implica una cobertura de la superficie del mismo debida a la producción de CO.

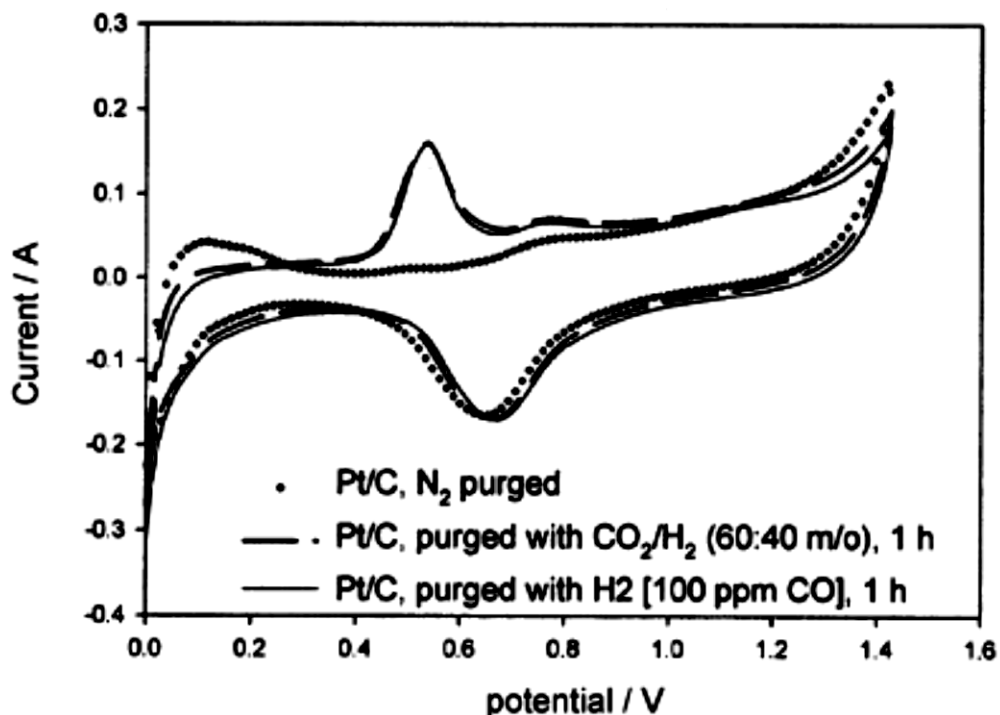


Figura 28. Voltametría cíclica usando 20 % Pt/C ( $0.4 \text{ mg cm}^{-2}$ ) como catalizador para diferentes composiciones del combustible [24].

A su vez, Gu et al. [21] asumen de partida que la reacción RWGS tiene lugar en las condiciones normales de operación de una PEMFC y estudian el grado de adsorción del CO producido por la reacción entre el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2$  mediante CV en condiciones de circuito abierto ( $i = 0 \text{ mA cm}^{-2}$ ). En primer lugar, los autores realizan

un análisis CV alimentando  $H_2$  puro a un electrodo con Pt como catalizador. Estos resultados se comparan con aquellos obtenidos al alimentar una mezcla 50/50 % de  $H_2/CO_2$  (Figura 29). El voltamograma obtenido para aquella situación en la que se alimenta la mezcla muestra la existencia de un pico correspondiente a la oxidación de CO adsorbido en la superficie del Pt. Los resultados permiten a los autores calcular un grado de cobertura o grado de adsorción en Pt puro de  $0.48 \mu\text{mol cm}^{-2}$ .

Smolinka et al. [23], usando esta misma técnica, exponen un electrodo de Pt puro a una mezcla  $H_2/CO_2$  80/20 % y estudian la influencia del tiempo de exposición variándolo entre 10 s y 30 min. A partir de los resultados concluyen que la acumulación de la impureza producto de la reducción del  $CO_2$  aumenta al aumentar el tiempo de exposición, es decir, la especie adsorbida presenta una naturaleza acumulativa.

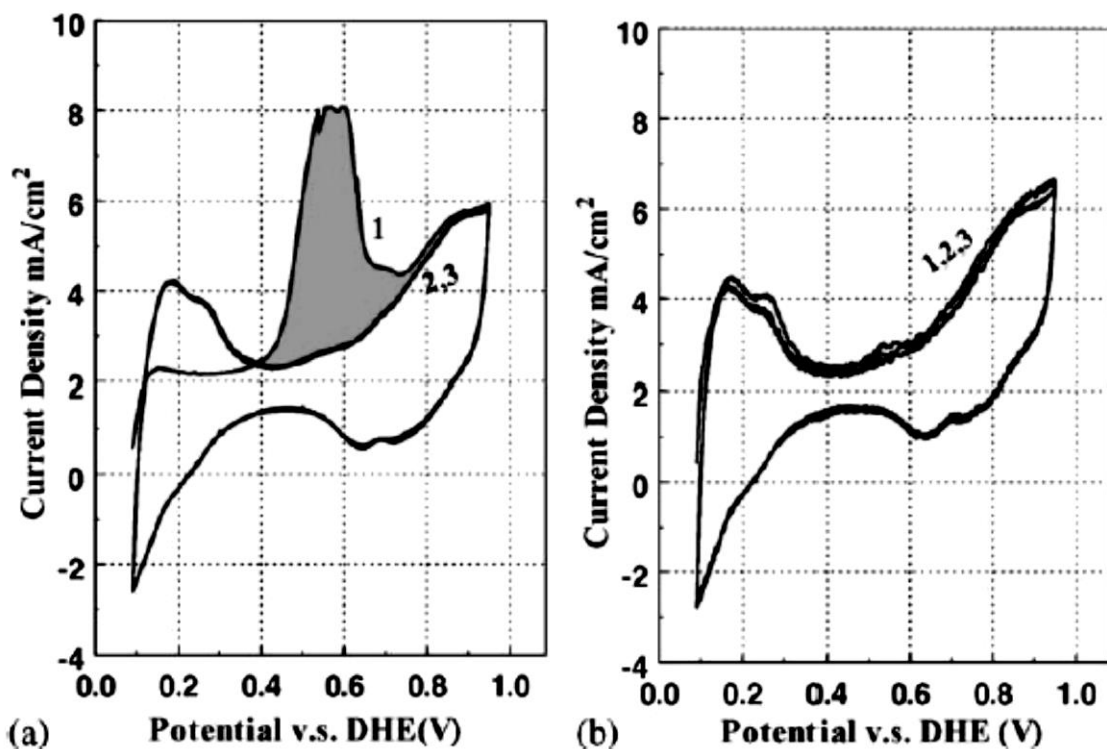


Figura 29. Voltametría cíclica usando Pt puro como catalizador. Velocidad de escaneo =  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T_{\text{celda}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $HR(A/C) = 100 \text{ } \%/100 \text{ } \%$ . (a)  $100 \text{ cm}^3$  de  $H_2/CO_2$  50 %/50 % durante 10 h antes de purgar con  $N_2$ ; (b) electrodo expuesto sólo a  $H_2$  puro [21].

---

### 3.2.5. Modelos y cálculos termodinámicos

El efecto del CO<sub>2</sub> en PEMFCs ha sido también abordado a partir del uso de modelos termodinámicos y la creación de diferentes modelos que definen en mayor o menor detalle el sistema estudiado [14, 19, 20, 26].

De Bruijn et al. [19], a partir de cálculos termodinámicos, estudian la producción de CO formado a partir de la reacción RWGS y el efecto de la temperatura y la humedad relativa en la concentración de CO resultante para una presión de 1.5 bar absolutos (Figura 30). A partir de los resultados mostrados por los autores puede comprobarse el elevado grado de dependencia que tiene el proceso de contaminación por CO<sub>2</sub> con la humedad relativa y la temperatura de operación. Los cálculos termodinámicos realizados por los autores muestran que, en un rango de temperaturas comprendido entre 40 y 60 °C, la humedad relativa no afecta significativamente a la producción de CO in situ. Sin embargo, a partir de 60 °C, un aumento de la humedad relativa disminuye la producción de CO drásticamente. También apoyándose en los resultados obtenidos a partir de cálculos termodinámicos, los autores muestran dos regiones en donde la tendencia que sigue la producción de CO difiere. La primera región corresponde a aquel rango de temperaturas en el que el agua está en fase vapor, y el otro es aquel donde existe agua líquida y en fase vapor al mismo tiempo. De Bruijn et al. llegan a la conclusión de que un incremento de la temperatura de operación favorece la producción de CO debido a la naturaleza endotérmica de la reacción RWGS siempre y cuando el contenido de agua sea constante. Por debajo de la temperatura donde el agua comienza a condensar, una disminución en la temperatura conlleva un incremento en la concentración de equilibrio de CO. Finalmente, los autores afirman que pueden formarse concentraciones de CO en un rango de 20-50 ppm, concentraciones de monóxido de carbono muy superiores a las obtenidas en un proceso de reformado y posterior purificación del gas resultante.

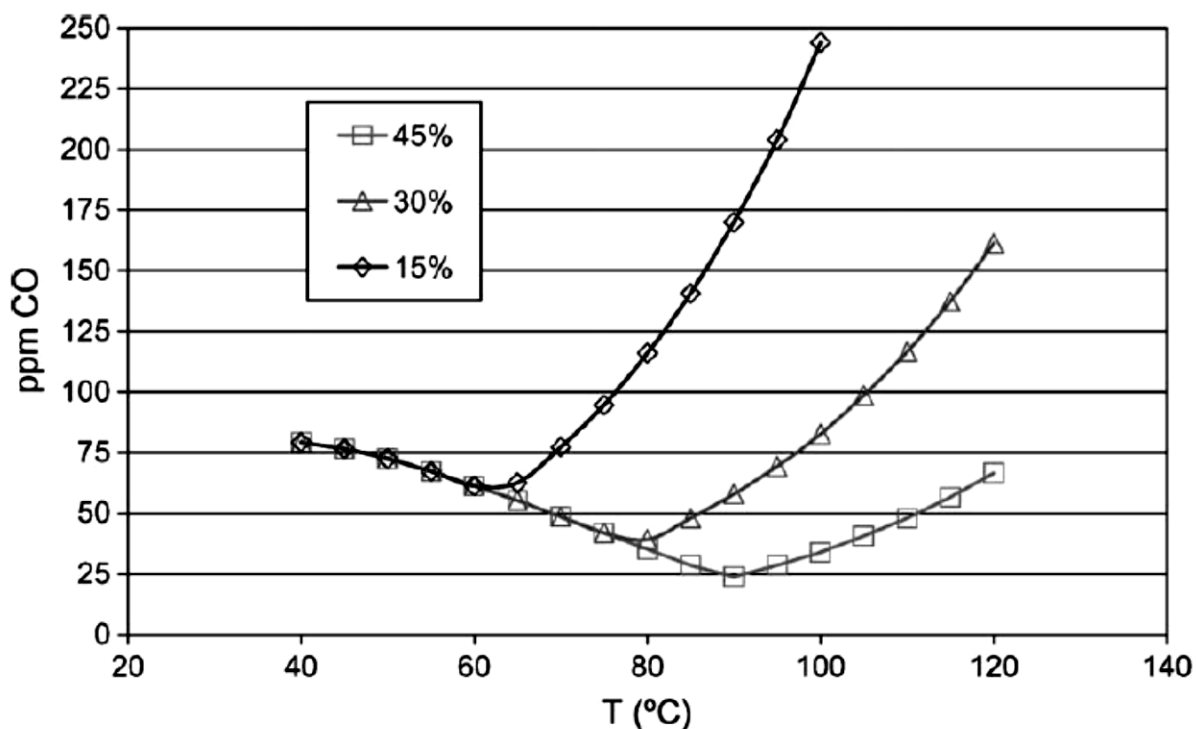


Figura 30. Concentración de equilibrio de monóxido de carbono en la reacción Water Gas Shift como función de la temperatura a varias concentraciones de agua para una mezcla  $H_2/CO_2$  (3:1) a 1.5 bar [19].

Janssen [20] estudia las pérdidas de tensión que se producen debido a la presencia de  $CO_2$  en la alimentación al ánodo mediante el análisis de un modelo cinético en el que se tiene en cuenta la reacción de oxidación del  $H_2$ , adsorción del CO, electro-oxidación del CO con  $H_2O$  y la reacción del  $CO_2$  con el  $H_2$  adsorbido (RWGS) (Reacción 3, Reacción 4, Reacción 5, Reacción 6, Reacción 7 y Reacción 8). A partir de los cálculos realizados con su modelo, el autor llega a la conclusión de que el principal efecto observado cuando existe  $CO_2$  en la corriente de combustible alimentada al ánodo se debe a la producción de CO a través de la reacción RWGS, de forma que gran parte de la superficie catalítica queda desactivada para la disociación del  $H_2$ . Los autores calculan las pérdidas de rendimiento suponiendo varias constantes de la reacción RWGS, comprobándose que aumentar ésta incrementa las pérdidas de rendimiento de la pila.

Janssen [20] también estudia mediante modelado del proceso el uso de una corriente de reformado que contiene 40%  $H_2$ , 40%  $N_2$ , 20%  $CO_2$  y 10 ppm de CO,

---

saturada en agua a 80 °C y 1.5 atm (Figura 31). Bajo la presencia de CO<sub>2</sub> y CO simultáneamente, la contaminación por CO<sub>2</sub> tendrá un efecto más significativo cuando el contenido en CO es pequeño y a bajas densidades de corriente.

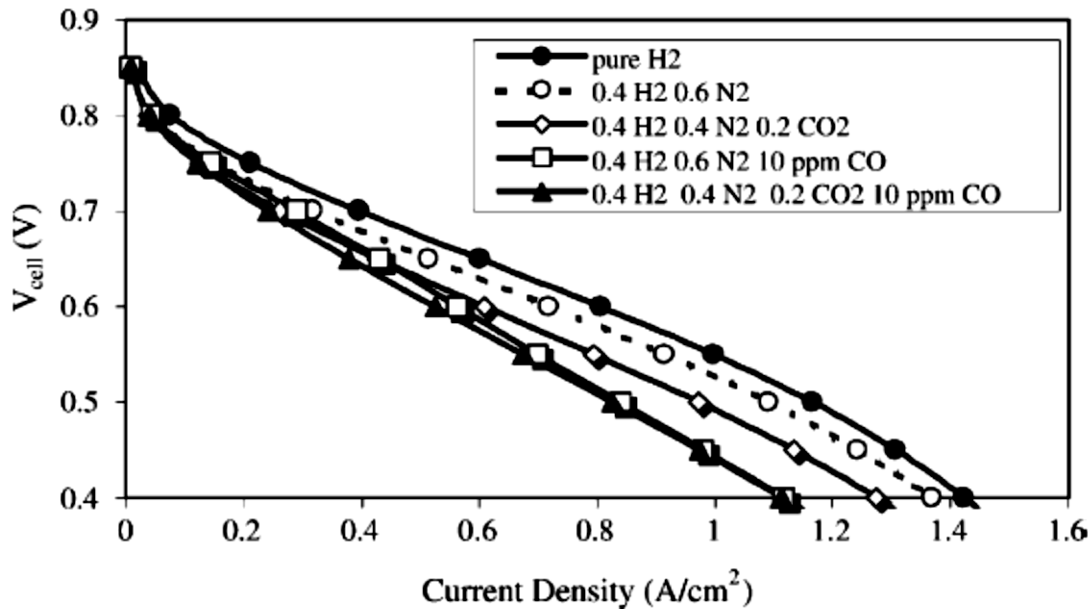


Figura 31. Curvas I-V calculadas para diferentes composiciones de combustible [20].

Por su parte, Yan et al. [14] muestran un estudio de la degradación sufrida por una PEMFC al alimentar el ánodo con mezclas de H<sub>2</sub> bajo la presencia de CO, CO<sub>2</sub> y ambos contaminantes a la vez. Se proponen las ecuaciones que gobiernan los principios físicos y químicos dentro de una PEMFC y se resuelven mediante el uso de métodos numéricos para una temperatura de 80 °C y una presión de operación de 3 atm.

En los modelos matemáticos descritos por el autor se tiene en cuenta la presencia en el ánodo de H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>, el cual puede formar CO al reaccionar con el H<sub>2</sub> adsorbido en la superficie del catalizador (RWGS).

De este modo, a partir de dicho modelo, los autores estudian el efecto que produce la presencia de diversas concentraciones de CO<sub>2</sub> (0, 10, 20 y 40 %) en el combustible alimentado al ánodo. A partir de los resultados expuestos se confirma que a mayor concentración de CO<sub>2</sub> mayores serán las pérdidas de tensión en la pila, teniéndose unas pérdidas de tensión de un 54.6 % para una concentración de CO<sub>2</sub> del 40 %.

---

La influencia del  $\text{CO}_2$  se estudia también para una mezcla de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  de 75 % y 10 % respectivamente, asumiendo una constante para la reacción RWGS igual a 0 y 0.02. De esta forma, los autores determinan que si la reacción RWGS no tiene lugar, el único efecto observado es un efecto dilución debido a la presencia de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, si la constante de reacción es de 0.02, la caída de tensión calculada a partir de los modelos matemáticos es considerablemente mayor. Es decir, el rendimiento del sistema en presencia de  $\text{CO}_2$  está directamente ligado a la constante de la reacción RWGS.

Un estudio más reciente llevado a cabo por Minutillo y Perna [26], usa un modelo para simular el rendimiento de una pila de combustible alimentada por un combustible que contiene 75 % de  $\text{H}_2$  y 25 % de  $\text{CO}_2$  a 25 °C. Según los cálculos realizados por los autores, la reacción RWGS puede despreciarse a menos que la concentración de  $\text{CO}_2$  sea igual o superior a 25 % y no exista  $\text{CO}$  en la corriente alimentada al ánodo (Figura 32). Si el combustible alimentado se trata de una mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  75/25 %, la influencia del contaminante no sólo es debida a la dilución del combustible, sino que también hay que considerar la producción de  $\text{CO}$  a partir de la reacción RWGS. Según los autores, la adsorción de  $\text{CO}$  disminuye al aumentar la densidad de corriente.

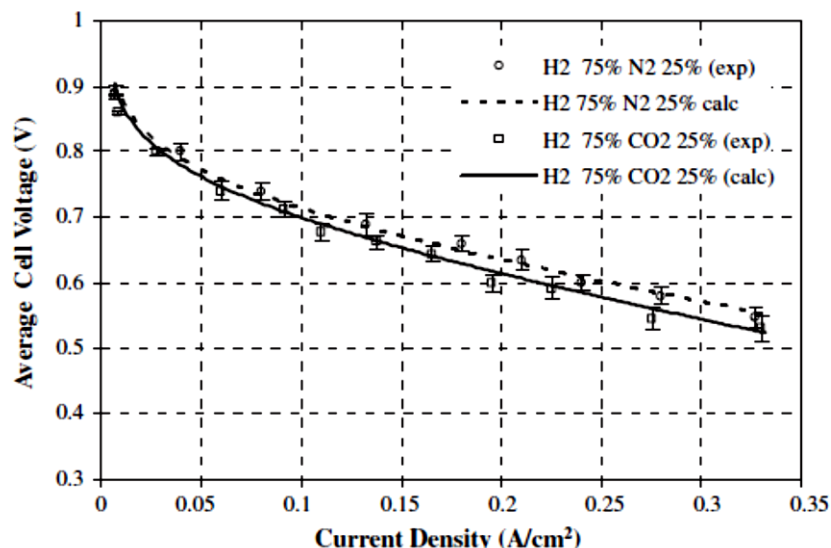


Figura 32. Curvas de polarización medidas y calculadas. Hidrógeno diluido con nitrógeno y dióxido de carbono. Temperatura de celda 25 °C. Estequiometría en ánodo y cátodo de 1.25 y 2, respectivamente [26].

---

También a partir del modelo propuesto, los autores estudian la influencia de la temperatura en el proceso de contaminación por CO<sub>2</sub>. Tras el análisis de los resultados, determinan que un aumento de la temperatura de operación no produce ningún cambio significativo en la producción y adsorción de CO.

### **3.2.6. Tolerancia del catalizador al CO<sub>2</sub>**

Al igual que para el caso del CO, son diversos los autores que han estudiado la tolerancia al CO<sub>2</sub> exponiendo distintas configuraciones de catalizadores a corrientes que contienen distintas concentraciones de CO<sub>2</sub> [19-21, 24, 27, 60].

Uno de los primeros estudios en los que se trata la tolerancia al CO<sub>2</sub> es el realizado por de Bruijn et al. [19] en 2002. En éste se estudia la influencia del CO<sub>2</sub> en PEMFC y comparan el rendimiento obtenido al usar Pt y una aleación de Pt-Ru como catalizador anódico. El primer análisis que realizan los autores es cómo afecta la temperatura a la tolerancia de los dos catalizadores estudiados. De este modo, los resultados muestran que un aumento de la temperatura de 65 °C a 80 °C empeora la tolerancia al CO<sub>2</sub> si se usa Pt como catalizador. Sin embargo, el efecto observado es el contrario si el catalizador anódico es una aleación de Pt-Ru. Es decir, a las dos temperaturas estudiadas, el uso de Pt-Ru resulta en una mayor tolerancia al CO<sub>2</sub>.

Al mismo tiempo, a partir de los resultados obtenidos de los ensayos CV, se observa que la fracción de espacios catalíticos disponibles para la adsorción de H<sub>2</sub> es mucho mayor en el caso en el que se usa Pt-Ru que en el caso del Pt. De Bruijn et al., achacan este hecho a la supresión de la reacción RWGS al usar Pt-Ru, más que a un incremento del grado de oxidación del adsorbato.

Urian et al. [24] comparan las curvas de polarización para Pt, Pt-Ru (1:1) y Pt-Mo (5:1) a tres concentraciones de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> diferentes (40:60, 50:50 y 60:40 relación molar) a T = 85 °C, un 100 % de humedad relativa y una presión de 4 bar. Observando los resultados obtenidos, los autores concluyen que existen dos comportamientos diferentes según el rango de densidades de corriente al que se trabaje. Para densidades de corriente superiores a 0.2 A cm<sup>-2</sup>, el Pt-Ru ofrece



---

mejores rendimientos que el Pt-Mo y Pt, especialmente a elevadas presiones parciales de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, para densidades de corriente menores (<0.2 A cm<sup>-2</sup>), es el Pt el que presenta la mejor tolerancia al CO<sub>2</sub>. Urian et al. destacan que cuando se usan aleaciones como catalizador, la reducción del CO<sub>2</sub> tiene lugar incluso a densidades de corriente muy bajas. Por contra, en el caso en el que se usa Pt puro como catalizador, la contaminación asociada a la presencia de CO<sub>2</sub> no es apreciable hasta densidades de corriente superiores a 0.4 A cm<sup>-2</sup>.

A su vez, analizando las curvas de polarización para el caso en que la PEMFC use Pt, Pt-Ru o Pt-Mo como catalizador, los autores muestran la respuesta del sistema al alimentar una corriente de reformado de composición: 45 % H<sub>2</sub>, 10 ppm CO, 15 % CO<sub>2</sub>, 1 % CH<sub>4</sub> y resto de N<sub>2</sub>. La principal conclusión es que aquellos casos en los que se usa una aleación de Pt-Mo soportado sobre carbono presentan una mayor tolerancia a la contaminación debida a la presencia de impurezas en el reformado.

Gu et al. [21], presentan una comparativa de las prestaciones ofrecidas por una PEMFC que opera con Pt y Pt-Ru. Este trabajo estudia la diferencia en la tolerancia ofrecida por estos dos catalizadores al CO<sub>2</sub> presente en el combustible alimentado al ánodo. Según los resultados obtenidos, existe un grado de cobertura para Pt-Ru y Pt de 0.44 μmol cm<sup>-2</sup> y 0.48 μmol cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Es decir, la adsorción de CO usando una aleación que contiene Pt y Ru es menor que al usar Pt puro. Los autores también muestran un estudio del efecto de la temperatura usando los dos tipos de catalizadores, concluyendo que la temperatura de operación no afecta de forma significativa al grado de recubrimiento de CO en el rango comprendido entre 50 y 90 °C. Sin embargo, lo que sí presenta una fuerte dependencia con la temperatura de operación es el potencial al cual se oxida el CO adsorbido, disminuyendo a medida que la temperatura aumenta. Ésta disminución en el potencial de oxidación del CO es superior en aquellos casos en los cuales se usan aleaciones de Pt-Ru si se comparan con los resultados obtenidos al usar Pt puro como catalizador.

A la misma vez, el estudio de Gu et al. [21] también analiza la influencia de la presión tanto con Pt como con Pt-Ru en presencia de CO<sub>2</sub>. A partir de los resultados

---

mostrados se puede observar que existe una clara dependencia entre la cantidad de CO adsorbido y la presión (backpressure). De este modo, tanto si se usa Pt como si se usa una aleación de Pt-Ru, un aumento en la presión provoca un crecimiento en el grado de adsorción de CO en la superficie del catalizador. Este aumento en la adsorción del contaminante será más pronunciada en el intervalo de presión comprendido entre 0 y 100 kPa. A pesar de que el comportamiento es el mismo independientemente del catalizador elegido, el CO adsorbido en el caso en el cual se usa una aleación de Pt-Ru como catalizador es menor que en el caso en el cual sólo se usa Pt.

Janssen [20] usa un modelo matemático para estudiar la tolerancia que presentan diferentes catalizadores (Pt, Pt-Ru y Pt-Mo) a la presencia de CO<sub>2</sub>. El análisis de los resultados lleva a los autores a concluir que el Pt-Ru es más tolerante al CO<sub>2</sub> que el Pt, y que este último presenta una mayor tolerancia que el Pt-Mo para una densidad de corriente de 350 mA cm<sup>-2</sup>. El autor atribuye la mayor tolerancia hacia el CO<sub>2</sub> del Pt-Ru a que la constante de la reacción RWGS es menor usando este catalizador que al usar Pt o Pt-Mo.

Por su parte, Russell et al. [60], dedican su estudio a realizar una comparativa de la tolerancia que exhibe el Pt, Pt-Ru y Pt-Mo a la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible. Los autores exponen los diferentes catalizadores a CO puro, CO<sub>2</sub> puro y mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % observando comportamientos diferentes para cada catalizador. A partir de los resultados obtenidos, los autores destacan el importante papel que juega la presencia de H<sub>2</sub> adsorbido en el proceso de contaminación por CO<sub>2</sub> ya que demuestran que las pérdidas de rendimiento en el sistema son mucho mayores en el caso en el que el combustible se trata de una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> que si fuera CO<sub>2</sub> puro. A partir de los datos obtenidos usando CV, los autores demuestran que la tolerancia al CO<sub>2</sub> es mayor en aquellos casos en los que se usa Pt-Ru como catalizador. Sugieren que este fenómeno es debido a que el Ru habilita la activación del agua a bajos potenciales lo cual facilita la electro-oxidación del CO adsorbido. Como conclusión, los autores afirman que la tolerancia al CO sigue la siguiente tendencia de mayor a menor: Pt-Mo, Pt-Ru y Pt. Sin embargo, la tolerancia al CO<sub>2</sub> es

---

distinta observándose como el Pt-Ru presenta la mayor tolerancia, seguido del Pt y Pt-Mo.

En un trabajo más reciente publicado en 2008, Bayrakçeken et al. [27] atribuyen la mayor tolerancia que exhibe el Pt-Ru al CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 70/30 %) a la reducción de la constante de reacción tanto de la RWGS como de la electro-oxidación del H<sub>2</sub>.

### **3.2.7. Estudio del efecto del CO<sub>2</sub> a altas temperaturas de operación.**

A pesar de que la RWGS presenta una fuerte dependencia con la temperatura, en la actualidad no existe ningún estudio que analice en detalle el comportamiento de una PEMFC que opera a altas temperaturas de operación (HT PEMFCs) (120-180 °C) usando una mezcla de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> como combustible. La mayoría de los estudios que tratan problemas de contaminación en HT PEMFCs están centrados en el aumento de la tolerancia al CO que experimentan este tipo de pilas con respecto a aquellas pilas que trabajan a menor temperatura (LT PEMFCs) (60-80 °C). Sin embargo, aunque no se analiza el efecto del CO<sub>2</sub> aisladamente, sí que existe un trabajo publicado en 2011 por Andreasen et al. [18], en el que se estudia el efecto que produce alimentar mezclas CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> en HT PEMFCs. En éste, se realiza un amplio análisis del comportamiento eléctrico de una pila basada en membranas PBI a altas temperaturas de operación usando análisis de impedancia electroquímica (EIS) como herramienta de diagnóstico.

El primer paso que realizan los autores es un extenso estudio de la influencia de la temperatura al operar usando como combustible H<sub>2</sub> puro. Se realizan diferentes diagramas de Nyquist para 5, 10 y 15 A variando la temperatura de operación en saltos de 10 °C entre 100 y 180 °C. Este estudio previo, permite a los autores definir la dependencia de cada una de las resistencias con la temperatura de operación.

A continuación se estudia el efecto que produce alimentar la pila con una mezcla de H<sub>2</sub>/CO (0.15, 0.25, 0.5, 1 % CO). A partir de los resultados obtenidos se comprueba que la resistencia óhmica ( $R_{\Omega}$ ) aumenta al incrementarse la concentración del CO en la corriente de H<sub>2</sub> alimentado. Del mismo modo, la presencia de CO causa un aumento en la resistencia de alta frecuencia ( $R_{HF}$ ). Este

---

efecto es menos pronunciado a medida que se aumenta la temperatura. La resistencia de frecuencia intermedia ( $R_{IF}$ ) aumenta al incrementarse la concentración de CO de igual modo que las resistencias anteriores. Este efecto es despreciable a altas temperaturas pero mucho más notable a temperaturas menores de 140 °C. El hecho de que la presencia de CO afecte a la  $R_{IF}$  demuestra que en esta resistencia se tienen en cuenta los fenómenos de carácter anódicos. Es decir, el CO ocupa los lugares catalíticos dificultando, de este modo, la reacción de electro-oxidación del  $H_2$ . Un análisis de la  $R_{LF}$  permite a los autores afirmar que, de nuevo, un aumento en la concentración de CO implica un aumento de dicha resistencia. Al igual que la  $R_{IF}$ , el efecto es más notable a temperaturas de operación bajas.

El último paso que realizan Andreasen et al. [18] es estudiar, también mediante EIS, cómo afecta alimentar al ánodo una mezcla de  $H_2/CO+CO_2$  (0.15, 0.25, 0.5, 1 % CO con 25 %  $CO_2$  para cada concentración de CO).

Un análisis detallado de los resultados muestra que la presencia de  $CO_2$  parece no afectar a la  $R_{\Omega}$ . Por su parte, la  $R_{HF}$  sí que se ve afectada por la presencia de este contaminante. A partir de estas observaciones los autores sugieren la posibilidad de que las pérdidas por activación estén relacionadas con la resistencia a alta frecuencia, y éstas directamente ligadas con el efecto dilución debido al  $CO_2$ . La  $R_{IF}$  parece no verse afectada por la presencia del  $CO_2$  a alta temperatura, sin embargo, a bajas temperaturas (120-140 °C) el  $CO_2$  afecta claramente a la impedancia. Esta observación es consistente con la idea de que la  $R_{IF}$  es producida por el incremento de la resistencia a la difusión del  $H_2$  producida por un efecto dilución. La  $R_{LF}$  presenta las variaciones más pronunciadas al introducir  $CO_2$  en el combustible, sobre todo cuando la concentración de CO es elevada.

Como principales conclusiones, los autores determinan que alimentar CO y  $CO_2$  en la corriente de combustible afecta a todas las resistencias en mayor o menor medida lo cual permite a los autores afirmar que los arcos de un espectro de impedancia se ven afectados por diversos efectos a la vez. La presencia de  $CO_2$  incrementa el tamaño de los espectros de impedancia, lo cual indica que es

---

necesario tener en cuenta la presencia de este contaminante en la corriente alimentada al ánodo de una HTPEMFC.

Las conclusiones y resultados obtenidos no pueden ser extrapolados a aquellos que se obtendrían al alimentar un combustible en el que existe presencia de CO<sub>2</sub> pero no de CO. Como ya ha sido demostrado en diferentes estudios anteriormente mencionados [14, 19, 23, 24, 59], el CO afecta de forma significativa al proceso de contaminación por CO<sub>2</sub>, amortiguando e incluso inhibiendo la reacción RWGS dependiendo de la concentración de CO.

### **3.3. CONCLUSIONES DEL ESTUDIO DEL ESTADO DEL ARTE**

La revisión realizada del estado del conocimiento permite comprobar la necesidad de profundizar en la investigación del CO<sub>2</sub> como una fuente de contaminación al ser alimentado en la corriente de combustible en pilas tipo PEM. Los autores mencionados en el presente estado del arte analizan el efecto producido por dicho compuesto con ayuda de diversas técnicas electroquímicas. La revisión de los trabajos publicados hasta la fecha muestra como conclusión general que el CO<sub>2</sub>, bajo las condiciones de operación adecuadas, puede producir CO a partir de la reacción RWGS (Reacción 7 y Reacción 8), produciendo graves pérdidas en el rendimiento global del sistema, más allá de las pérdidas producidas debido a la dilución del combustible.

A pesar de que cada vez pueden encontrarse más estudios que afirman que el CO<sub>2</sub> forma CO bajo las condiciones normales de operación de una PEMFC, aun hoy día hay discrepancias, existiendo autores que continúan atribuyendo el efecto observado en PEMFCs alimentadas con CO<sub>2</sub> tan solo a un efecto dilución. Una prueba de ello se encuentra en la lectura de los libros “Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability” (2009) de F.N. Büchi et al. [61] y “Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Contamination and Mitigation Strategies” (2010) de H. Li [62], publicaciones recientes y con muy poca diferencia en su año de distribución. En el capítulo “Performance and Durability of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Operating with Reformate: Effects of CO, CO<sub>2</sub>, and Other Trace Impurities” del libro publicado en 2009, “Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability”, se estudia el efecto del CO<sub>2</sub> en el

---

rendimiento de una PEMFC a partir de una revisión de los artículos publicados hasta la fecha sobre la temática. En el mencionado capítulo, se llega a la conclusión de que las pérdidas observadas al alimentar la pila con una mezcla de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, son demasiado bajas como para que se estén produciendo elevadas concentraciones de CO debido a la reacción RWGS. De este modo, los autores concluyen que las pérdidas observadas en presencia de CO<sub>2</sub> son debidas casi exclusivamente al efecto dilución. Es decir, la presencia del CO<sub>2</sub> aumenta la resistencia a la difusión del H<sub>2</sub> desde los canales de flujo hasta la superficie del catalizador.

Sin embargo, en el capítulo “Anode Contamination” del libro “Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Contamination and Mitigation Strategies” de 2010 [62], en el cual se analizan el efecto de los diferentes contaminantes que pueden estar presentes en la corriente de combustible, los autores afirman que el impacto negativo originado por la presencia de CO<sub>2</sub> se debe a la formación de CO mediante RWGS. Así, como principal conclusión de este capítulo, los autores determinan la necesidad de tener en cuenta la presencia del CO<sub>2</sub>, sobre todo cuando la concentración de CO de la corriente de alimentación es baja. De esta forma, una completa eliminación del CO no garantizaría que la pila ofrezca unas buenas prestaciones si en el combustible existe CO<sub>2</sub> como contaminante.

A su vez, existen algunos estudios que no muestran unanimidad en la influencia de las condiciones de operación en el proceso de contaminación causado por el CO<sub>2</sub>. Una de las discrepancias encontradas se centra en el papel que juega la densidad de corriente en el proceso de contaminación por CO<sub>2</sub>. Bayrakçeken et al. [27] afirman en su trabajo que el proceso de contaminación es favorecido a elevadas densidades de corriente mientras que Minutillo et al. [26] concluyen en su estudio que el recubrimiento de CO formado a partir de la reacción RWGS decrece con la densidad de corriente.

El estudio de la tolerancia que presentan diferentes catalizadores al CO<sub>2</sub> es también objeto de algunas controversias entre autores. Así, de Bruijn et al. [19] y Gu et al. [21] establecen que un catalizador formado por Pt y Ru es más tolerante al CO<sub>2</sub>

---

que el Pt, mientras que Urian et al [24], afirman que existe un determinado rango de densidades de corriente en el cual el Pt ofrece una mayor tolerancia al CO<sub>2</sub>.

El efecto de la temperatura de operación también presenta controversias entre autores. de Bruijn et al. [19], concluyen que, para una humedad relativa determinada, existe un rango de temperaturas en el cual la concentración de CO producida disminuye. Por su parte, Gu et al. [21] exponen como conclusión que la temperatura no afecta al grado de recubrimiento de CO en la superficie del catalizador, pero sí que podría disminuir su potencial de oxidación. Es decir, los autores afirman que la temperatura no afecta a la producción de CO pero sí al grado de desorción del mismo. Por otro lado, en el estudio llevado a cabo por Minutillo et al. [26] se afirma que variar la temperatura de operación no afecta a la producción y adsorción de CO, ya que, a pesar de que incrementar la temperatura aumenta la producción de CO, a la misma vez, y en mayor grado, aumenta el grado de desorción y se mejora la electro-oxidación del H<sub>2</sub>.

Llama la atención la carencia de estudios del efecto del CO<sub>2</sub> en pilas de combustible de alta temperatura, ya que es en estos casos donde es más probable que se utilicen corrientes de H<sub>2</sub> procedente de procesos de reformado con elevados contenidos en CO<sub>2</sub>. A pesar de que este tipo de pilas presentan una elevada tolerancia a la presencia de CO, es interesante conocer el grado de producción de este contaminante a partir de CO<sub>2</sub> al operar a temperaturas tan elevadas.

Se hace necesario por tanto un estudio en mayor profundidad en esta temática que permita aclarar las controversias anteriormente mencionadas de forma que se mejore el entendimiento en un campo de estudio (procesos de contaminación) que es de gran importancia para un mejor desarrollo de la tecnología basada en pilas de combustible tipo PEM. El estudio presentado en esta tesis también permite definir las condiciones de operación más adecuadas para minimizar el impacto causado por la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible alimentado a pilas tipo PEM.

En este escenario se enmarca la presente tesis doctoral, en la cual se realiza una investigación basada en un extenso estudio experimental donde se analiza en detalle el efecto producido por la presencia de diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> en

---

el combustible y se estudian los principales parámetros de operación en pilas de combustible de membrana de intercambio protónico tanto de baja (LT PEMFCs) (60-80 °C) como de alta temperatura (HT PEMFCs) (120-180 °C).



---

## Capítulo 4: Materiales y métodos

---

---

## 4. MATERIALES Y METODOS

- El primer apartado de este capítulo describe los materiales usados para el desarrollo de la fase experimental. Se detallan por tanto las monoceldas empleadas tanto para los ensayos realizados a baja como a alta temperatura, incluyendo membranas, GDLs, sellos, etc y el banco de ensayo en el cual se han desarrollado todos los experimentos incluidos en este trabajo.
- En el segundo punto de este capítulo se describe la metodología seguida para la obtención de las curvas de polarización que se muestran en el capítulo de resultados.
- Para finalizar, el apartado tercero de este capítulo desarrolla un procedimiento de ensayos enfocado en el estudio de contaminantes de naturaleza acumulativa como pueden ser CO y CO<sub>2</sub>.

### 4.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

#### 4.1.1. Monocelda para ensayos a baja temperatura

Los ensayos, a baja temperatura de operación (40-60 °C) se han realizado usando una monocelda comercial de 50 cm<sup>2</sup> de área activa de la compañía Electrochem, Inc. (Figura 33).



*Figura 33. Monocelda Electrochem FC50 de 50 cm<sup>2</sup> de área activa usada en los ensayos a baja temperatura*

---

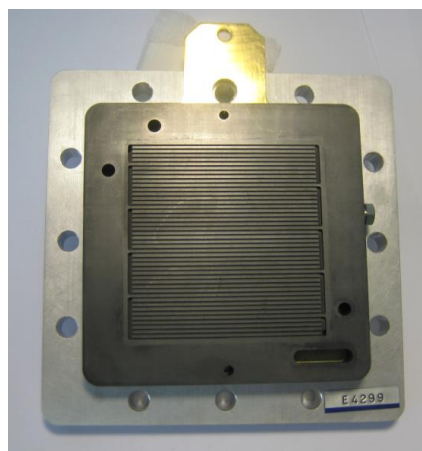
- **Placas terminales en monocelda de baja temperatura**

Las placas terminales (endplates) son de acero inoxidable. Las placas bipolares son de grafito con cinco canales en serpentin distribuidos en nueve filas. El ancho y la profundidad de los canales son 0.7 y 0.86 mm respectivamente. Para mantener la temperatura de operación durante el ensayo, se usan calentadores externos controlados mediante un PID.

- **MEAs de baja temperatura**

Para los ensayos a baja temperatura se han usado MEAs comerciales de siete capas de la empresa PaxiTech con un área activa de  $7 \times 7 \text{ cm}^2$ . Estas MEAs consisten en una membrana polimérica (membrana de intercambio catiónico perfluorada) de  $50 \text{ }\mu\text{m}$  de espesor recubierta en ambas caras con catalizador, y combinada con una capa de difusión gaseosa (GDL). Las MEAs incorporan sellos de  $15 \text{ }\mu\text{m}$  de espesor. La GDL es prensada en el área activa.

Los ensayos realizados en LT PEMFCs se han llevado a cabo usando MEAs con diferentes composiciones de catalizador, lo cual ha permitido estudiar el efecto del catalizador en el proceso de contaminación por  $\text{CO}_2$ . De este modo, se han usado MEAs con Pt puro soportado sobre carbono como catalizador ( $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ) tanto en ánodo como en cátodo, y MEAs con Pt/Ru sobre carbono ( $0.6 \text{ mg cm}^{-2}$ ) en ánodo y Pt sobre carbono ( $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ) en cátodo.

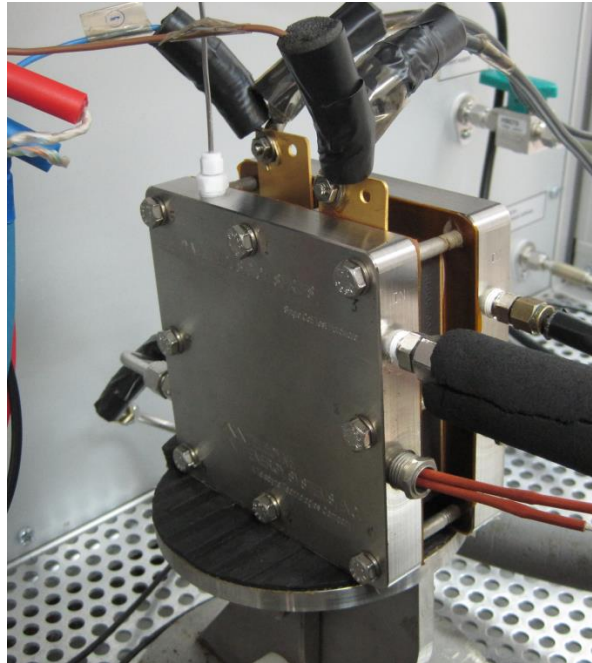


*Figura 34. Detalle de los canales de flujo.*

---

#### 4.1.2. Monocelda para ensayos a alta temperatura

Los ensayos a altas temperaturas (120-160 °C) han sido desarrollados usando una monocelda comercial de 50 cm<sup>2</sup> fabricado por Teledyne (Figura 35).



*Figura 35. Monocelda Medusa Teledyne de 50 cm<sup>2</sup> usada en los ensayos a altas temperatura.*

- **Placas terminales en monocelda de alta temperatura**

Las placas terminales (endplates) son de acero inoxidable con resistencias calefactoras integradas en ellas. Las placas bipolares son de grafito con tres canales en serpentín distribuidos en nueve filas. El ancho y la profundidad de los canales son 0.76 y 0.76 mm respectivamente (Figura 36).

- **MEAs de alta temperatura**

Los ensayos a alta temperatura se han desarrollado usando membranas de polibenzimidazol (PBI) dopadas con ácido fosfórico de la empresa BASF, modelo Celtec P1000. Estas membranas tienen una carga de catalizador (Pt) total de 1.75

---

mg cm<sup>-2</sup> (0.75 mg cm<sup>-2</sup> en ánodo y 1 mg cm<sup>-2</sup> en cátodo). El área activa de estas membranas es de 50 cm<sup>2</sup> y el espesor es de 70 μm aproximadamente.

La instalación de estas membranas encima de las placas bipolares requiere de la presencia de sellos resistentes a altas temperaturas de operación.

The GDL is a woven carbon cloth with a thickness of 400 μm

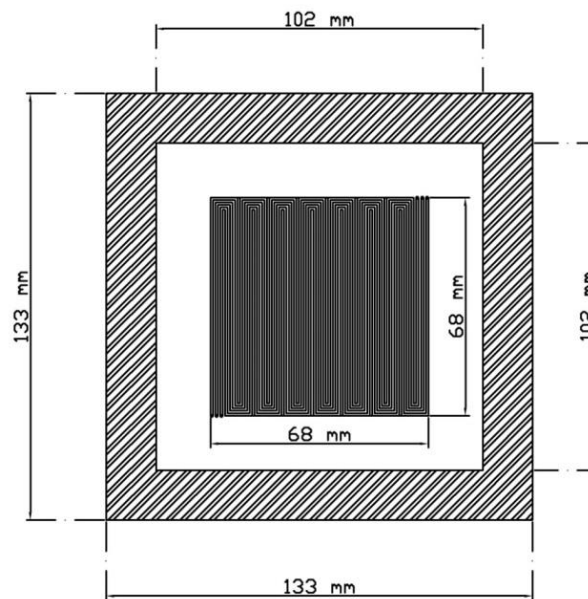


Figura 36. Dimensiones de la monocelda Medusa Teledyne.

#### 4.1.3. Banco de ensayo

Todos los ensayos expuestos en este trabajo se han llevado a cabo en el banco de ensayos de pilas de combustible FuelCon, modelo CT1000 del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), situado en El Arenosillo, Huelva. Este banco de ensayos permite ensayar monoceldas y pequeños stacks hasta una potencia máxima de trabajo de 600 W.

El banco de ensayos permite trabajar de dos formas diferentes:

Modo galvanostático: la carga electrónica demanda una intensidad al sistema que se traduce en una disminución de la tensión de celda.

---

Modo potencioestático: la carga electrónica varía la tensión de celda proporcionando la intensidad correspondiente según la curva de polarización.

Todos los ensayos realizados se han llevado a cabo en modo galvanostático por ser más representativos en aplicaciones reales.

El banco de ensayos está formado por sub-sistemas que permiten alimentar combustible y oxidante a la celda de forma controlada, asegurando las condiciones de operación (caudales, presiones, temperaturas y humedad relativa), una carga electrónica y un sistema de refrigeración para ajustar la temperatura de la celda.

La humidificación de los reactivos se realiza mediante dos burbujeadores (uno para los reactivos que van hacia el ánodo y otro para los que van hacia el cátodo) con agua desionizada.

El esquema general del banco de ensayos se muestra en la Figura 39 y Figura 40.



*Figura 37: Vista frontal del banco de ensayos FuelCon modelo CT1000*



Figura 38. Vista lateral del banco de ensayos FuelCon modelo CT1000

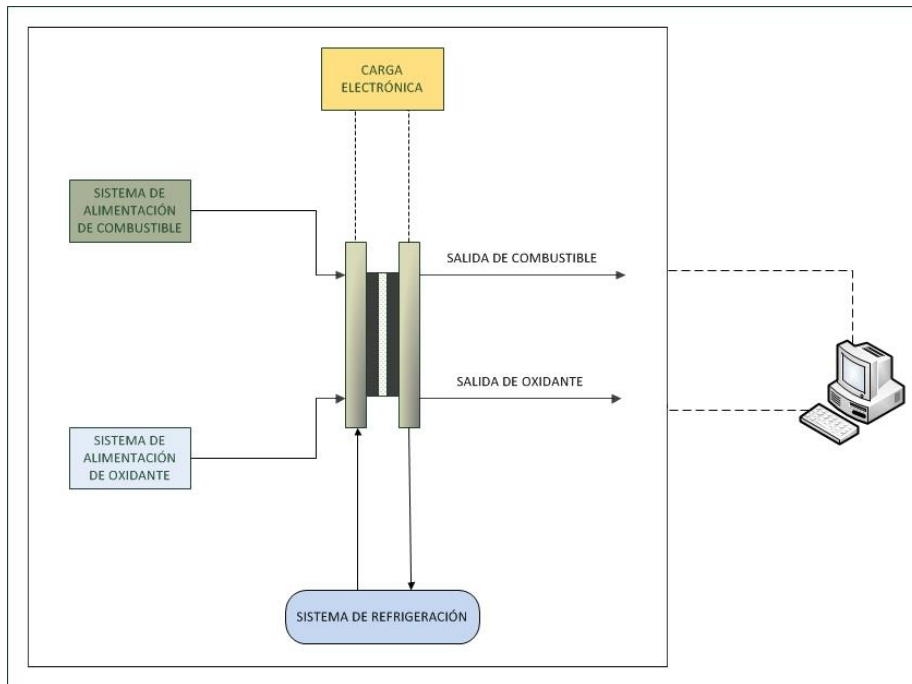


Figura 39. Esquema general banco de ensayos FuelCon C1000

---

El circuito se inicia con las botellas de gases comprimidos, que se usarán como reactivos, y las botellas de nitrógeno para purga del sistema. El caudal de hidrógeno y oxígeno se controla mediante los controladores de caudal F-1 y F-2, respectivamente.

la humidificación de los gases reactivos se consigue mediante dos burbujeadores (B-1 y B-2). Para determinar el grado de humidificación deseado se controla la temperatura de éstos y la de los gases reactivos. A su vez, existe la posibilidad de no humidificar los gases, en el caso de que la experiencia así lo requiera, mediante un “by-pass” situado a la entrada tanto del ánodo como del cátodo.

Para realizar los ensayos, es necesario controlar la temperatura de la monocelda mediante un calentamiento de la misma hasta las condiciones necesarias para la experiencia.

La presión del sistema está controlada mediante reguladores de presión al final de cada línea (P-3 y P-4).

## **4.2. METODOLOGÍA**

### **4.2.1. Condiciones de operación**

Dentro de este apartado se describen las condiciones de operación, que son aquellos parámetros que deben ser fijados por el investigador y que permanecerán inamovibles durante el ensayo (parámetros estáticos) y los parámetros que, debido a las características de las experiencias, deben variar para poder determinar el efecto que produce en la variable objeto de estudio.

#### 1) Parámetros estáticos

Parámetros que deben permanecer sin cambios durante la etapa de medida. Son fijados por el investigador dependiendo de los requerimientos del sistema y naturaleza de los ensayos a realizar (Tabla 4).



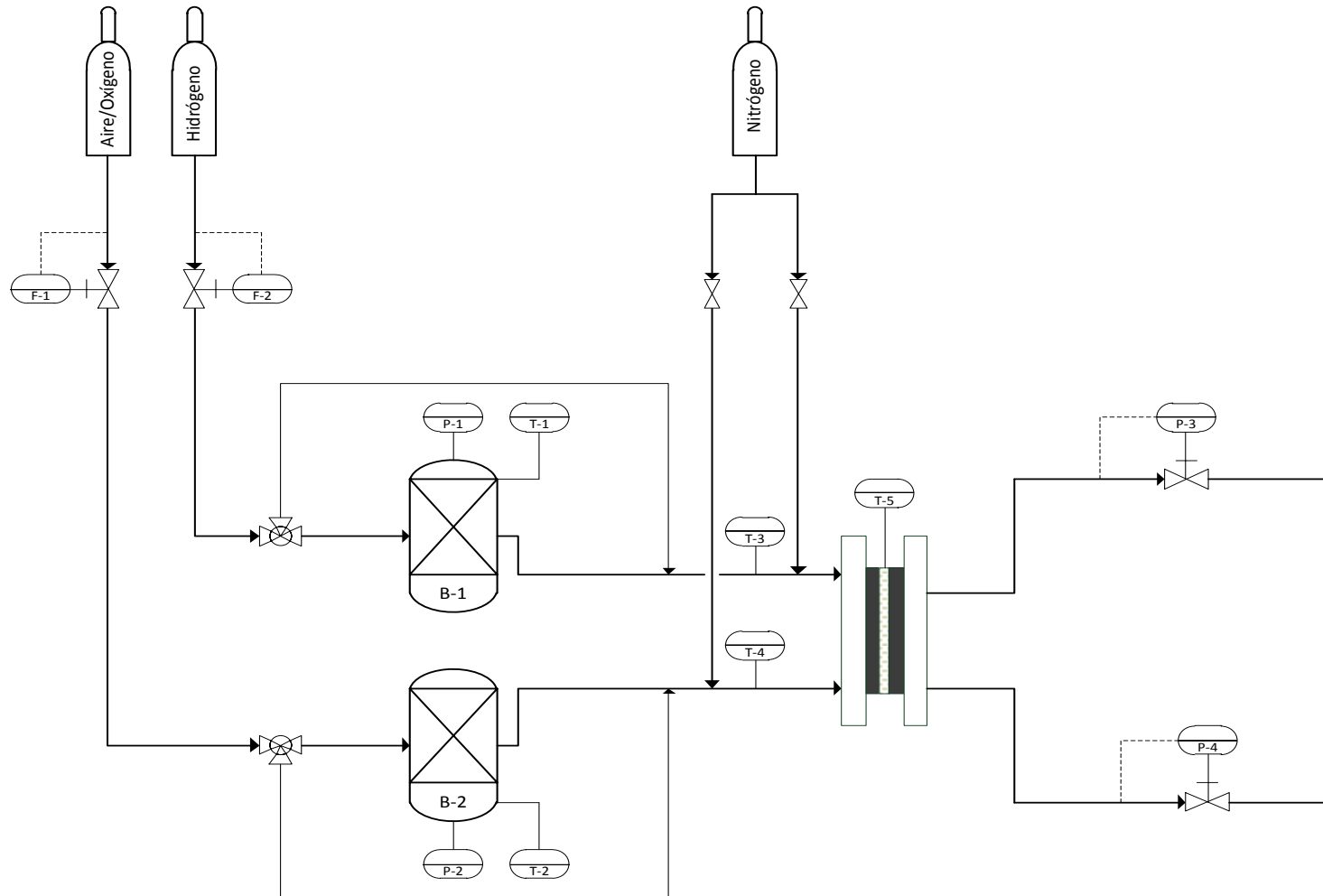


Figura 40. Diagrama detalle del banco de ensayos de pilas de combustible FuelCon CT1000

	<b>Descripción</b>	<b>Rango/Valor</b>	<b>Incertidumbre</b>
$X_{\text{combustible}}$	Composición del combustible	H <sub>2</sub>	+ 0/-0,001 % H <sub>2</sub>
$X_{\text{oxidante}}$	Composición del oxidante	O <sub>2</sub> puro o aire	± 1 % O <sub>2</sub>
$P_{\text{aire}}$	Presión de salida del aire	1-3 bar	± 2 %
$P_{\text{H}_2}$	Presión de salida de hidrógeno	1-3 bar	± 2 %
$HR_{\text{aire}}$	Humedad relativa del aire	0-100 %	± 5 %
$HR_{\text{H}_2}$	Humedad relativa del hidrógeno	0-100 %	± 5 %
$T_c$	Temperatura de celda	50-80 °C	± 2 °C
$\lambda_{\text{combustible}}$	Estequiometría del combustible	1,1-1,5	-
$\lambda_{\text{oxidante}}$	Estequiometría del oxidante	2-2,5	-

*Tabla 4. Parámetros estáticos.*

## 2) Parámetros variables

Parámetros que varían en la etapa inicial, acondicionamiento y medida (Tabla 5).

	<b>Descripción</b>	<b>Rango/Valor</b>	<b>Incertidumbre</b>
$i$	Densidad de corriente	0-2 A cm <sup>-2</sup>	± 2 % para $i < 0,1$ A cm <sup>-2</sup> ± 1 % para $i > 0,1$ A cm <sup>-2</sup>
$Q_{\text{combustible}}$	Caudal de combustible	$Q_{\text{combustible mínimo}} - Q_{\text{estequiométrico}}$	± 1 %
$Q_{\text{oxidante}}$	Caudal de oxidante	$Q_{\text{oxidante mínimo}} - Q_{\text{estequiométrico}}$	± 1 %

*Tabla 5. Parámetros variables.*

### 4.2.2. Estudio y puesta a punto de la metodología de ensayos

La metodología usada en esta tesis para el estudio del efecto ejercido por el CO<sub>2</sub> en el rendimiento de pilas de combustible tipo PEM, ha sido la comparación de las curvas de polarización características para cada uno de los ensayos previstos bajo las diferentes condiciones de operación a estudiar.

La presente tesis ha quedado estructurada en diferentes fases o etapas que han permitido la consecución de los objetivos planteados en la misma. Estas fases quedan descritas a continuación:

**Fase 1.** Estudio de la tecnología y estado del arte: revisión bibliográfica acerca de la tecnología de las pilas de combustible y de los procesos de contaminación en pilas tipo PEM tanto de alta como de baja temperatura.

**Fase 2.** Puesta a punto de los equipos y materiales, definición de los ensayos a realizar y desarrollo de la metodología de ensayos: esta fase engloba el aprendizaje del manejo del banco de ensayos y su puesta a punto, la realización de los primeros ensayos con el fin identificar las mejores condiciones de operación para asegurar la reproducibilidad en los resultados y, por último, la definición de una metodología de ensayos propia para el estudio del efecto ejercido por la presencia de CO<sub>2</sub>.

**Fase 3.** Desarrollo de la campaña de ensayos experimentales para monoceldas tanto de alta como de baja temperatura: una vez definida la metodología de ensayos a seguir, se definen los ensayos que será necesario realizar para alcanzar los objetivos propios de esta tesis. Estos ensayos quedan recogidos en la Tabla 6, Tabla 7, Tabla 8, Tabla 9 y Tabla 10.

- *Estudio de la influencia del CO<sub>2</sub> en LT PEMFCs y HT PEMFCs*

Estos ensayos fueron diseñados como primer paso para identificar y cuantificar el impacto real del CO<sub>2</sub> presente en la corriente de combustible tanto en pilas PEM de alta como de baja temperatura. A partir de la información recogida de estos primeros ensayos se continuó planteando el resto de ensayos experimentales.

Ensayo	Temperatura (°C)	Combustible	Oxidante	
1	60	H <sub>2</sub>	Aire	LT PEMFC
2	60	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (10 %)	Aire	
3	60	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (25 %)	Aire	
4	60	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (50 %)	Aire	
5	160	H <sub>2</sub>	Aire	HT PEMFC
6	160	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (10 %)	Aire	
7	160	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (25 %)	Aire	
8	160	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (50 %)	Aire	

*Tabla 6. Ensayos realizados para estudiar la influencia de la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible alimentado a una pila de combustible tipo PEM*

- *Estudio de la influencia de la temperatura de operación*

Ensayo	Temperatura (°C)	Combustible	Oxidante	
9	40	H <sub>2</sub>	Aire	LT PEMFC
10	40	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (25 %)	Aire	
11	122	H <sub>2</sub>	Aire	HT PEMFC
12	122	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (10 %)	Aire	
13	122	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (25 %)	Aire	
14	122	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (50 %)	Aire	

*Tabla 7. Ensayos realizados para estudiar la influencia de la temperatura en el proceso de contaminación por CO<sub>2</sub>*

- *Estudio de la influencia de la humedad relativa*

Ensayo	Temperatura (°C)	HR (%)	Combustible	Oxidante	
15	60	100	H <sub>2</sub>	Aire	LT PEMFC
16	60	100	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (25 %)	Aire	
17	60	50	H <sub>2</sub>	Aire	
18	60	50	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (25 %)	Aire	

*Tabla 8. Ensayos realizados para estudiar el efecto de la humedad relativa en el proceso de contaminación por CO<sub>2</sub> en LT PEMFCs.*

- *Estudio de la influencia del tipo de catalizador*

Ensayo	Temperatura (°C)	Catalizador	Combustible	Oxidante	
19	60	Pt puro	H <sub>2</sub>	Aire	LT PEMFC
20	60	Pt puro	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (25 %)	Aire	
21	60	Pt/Ru (50/50 %)	H <sub>2</sub>	Aire	
22	60	Pt/Ru (50/50 %)	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (25 %)	Aire	

*Tabla 9. Ensayos realizados para estudiar el efecto del tipo de catalizador usado en el proceso de contaminación por CO<sub>2</sub> en LT PEMFCs*

▪ *Estudio de la tensión en función del tiempo*

Ensayo	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Combustible	Oxidante	
23	60	400	H <sub>2</sub>	Aire	LT PEMFC
24	60	300	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> (25 %)	Aire	

*Tabla 10. Estudio de la tensión en función del tiempo*

**Fase 4.** Tras la campaña de ensayos prevista, se realizó el estudio estadístico de los resultados obtenidos y se alcanzaron las conclusiones.

#### **4.2.3. Procedimiento para la obtención de las curvas de polarización**

Para el desarrollo de las curvas de polarización que se muestran en este trabajo, se ha seguido el procedimiento descrito en el documento TM PEFC SC 5-2 - Testing the voltage-power as function of the current density (Polarization Curve for a PEFC single cell) [63]. Este procedimiento describe la forma de caracterizar una monocelda en términos de tensión y potencia como función de la densidad de corriente. El mencionado protocolo de ensayos es el resultado de una profunda investigación a nivel internacional dentro del marco de los proyectos europeos FCTESTNET (FP5, ENK5-CT-2002-20657) y FCTESTQA (FP6, 020161). Con estos procedimientos se pretenden homogeneizar los resultados obtenidos entre diferentes laboratorios, estandarizando los protocolos de ensayo para asegurar la reproducibilidad de los resultados obtenidos.

La importancia de seguir la metodología descrita en el protocolo TM PEFC SC 5-2 queda patente en el trabajo desarrollado por A. Iranzo et al. [64]. En este estudio, el autor muestra diferentes curvas de polarización para una misma monocelda realizadas sin seguir el procedimiento FCTESTNET y siguiéndolo. A partir de los resultados obtenidos por el autor, puede observarse claramente la amplia diferencia entre curvas de polarización obtenidas bajo mismas condiciones de operación sin seguir ningún protocolo de ensayos (Figura 41). Sin embargo, seguir los pasos establecidos por procedimiento permite obtener una elevada reproducibilidad de las curvas obtenidas (Figura 42).

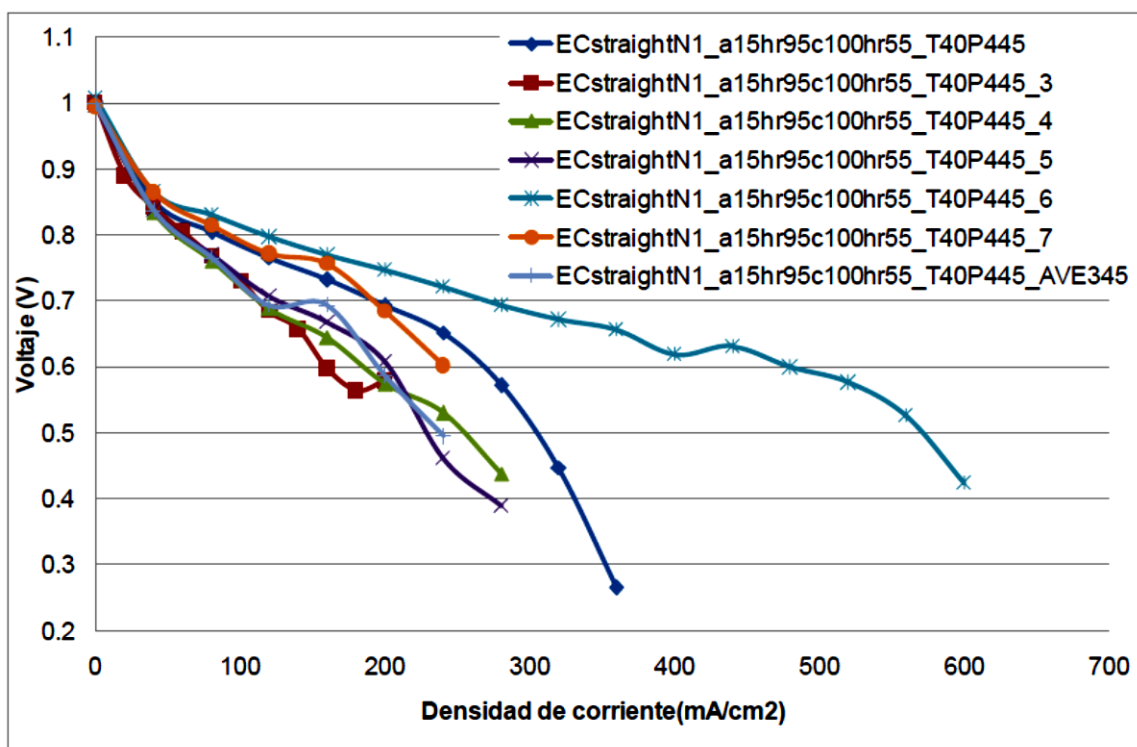


Figura 41. Curvas de polarización obtenidas para una misma monocelda y condiciones de operación sin seguir ningún procedimiento de ensayo estandarizado.

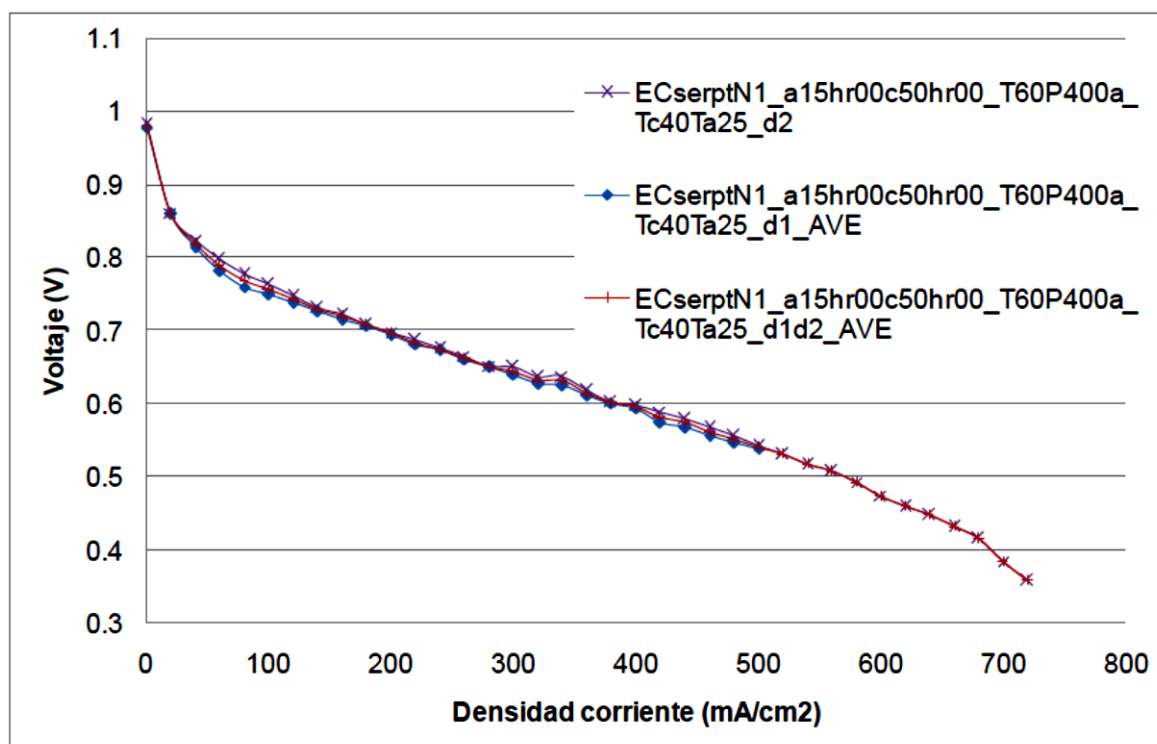


Figura 42. Curvas de polarización obtenidas para una misma monocelda y condiciones de operación siguiendo el procedimiento de ensayo estandarizado TM PEFC SC 5-2.

---

El procedimiento estandarizado descrito en el documento TM PEFC SC 5-2 se divide en varias etapas:

### **Etapas de pre acondicionamiento de los materiales**

En el momento en el que se pretende ensayar por primera vez con una membrana comercial, es necesario realizar un pre acondicionamiento o activación para, en primer lugar caracterizar las prestaciones de la misma y realizar una primera humidificación en el caso de las membranas de baja temperatura (las MEAs de alta temperatura no requieren humidificación). Este procedimiento se desarrolla según consejos del fabricante.

El procedimiento seguido para las MEAs de baja temperatura consistió una subida de densidad de corriente aplicando una humidificación del 100 % tanto en ánodo como en cátodo. Cada punto de densidad de corriente se mantenía hasta que el valor de la tensión se mantenía en un valor constante al menos una hora. La activación finaliza una vez se alcanza el 80 % del valor de la densidad de corriente máxima fijada para el ensayo a realizar, asegurando siempre un valor de tensión superior a 0.5 V. Una vez finalizada la activación, se realizan seis curvas de polarización para verificar la reproducibilidad de la línea de referencia o línea base.

Las MEAs de alta temperatura no necesitan ser humidificadas para asegurar una elevada conductividad protónica por lo que la activación de este tipo de membranas se realiza de forma similar a las de baja temperatura pero sin humidificación en ánodo y en cátodo.

### **Etapas de acondicionamiento**

El test comienza llevando las condiciones de operación a los valores previstos para la etapa de acondicionamiento. Conseguir la estabilidad de los parámetros estáticos es el principal objetivo de esta etapa.

---

Una vez que las condiciones de operación se han alcanzado, se opera en modo galvanostático a la temperatura de operación elegida para el ensayo incrementando la densidad de corriente en pasos de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  mientras se mantiene la tensión de celda en valores superiores a 500 mV para las condiciones de operación elegidas. Cada uno de los pasos durará como mínimo 5 minutos para que se establezca el valor de la tensión.

La etapa de acondicionamiento debe durar al menos 1 hora trabajando a una densidad de corriente a la cual el valor de la tensión sea de aproximadamente 500 mV. Si transcurrido este tiempo no se han conseguido los criterios de estabilización fijados, se debe aumentar el tiempo de acondicionamiento hasta lograr que la tensión se mantenga estable.

Como recomendación, se considera que la tensión es estable cuando la desviación estándar relativa es menor que 1 % durante los últimos 30 minutos de operación. Este es un criterio que puede ser modificado a juicio del investigador si se observa que es demasiado restrictivo para las características del ensayo a realizar.

El periodo de acondicionamiento permite que los componentes de una celda alcancen un punto de trabajo óptimo y operen en éste durante un tiempo prolongado antes de pasar a la etapa de medida.

Una vez transcurrido el tiempo de acondicionamiento se disminuye la densidad de corriente hasta llegar a circuito abierto (Open-Circuit Voltage, OCV). Se recomienda mantener condiciones de circuito abierto al menos 30 s pero siempre menos de 1 min.

### **Etapas de medida**

El propósito de esta etapa es determinar la tensión de celda al variar la densidad de corriente, es decir, la obtención de la curva de polarización característica del sistema.



---

En el caso de que las condiciones de operación en la etapa de medida sean diferentes a las elegidas en el acondicionamiento, será necesario siempre como requisito alcanzar las condiciones elegidas antes de comenzar la etapa de medida.

En esta etapa se trabaja en modo galvanostático incrementando la densidad de corriente por pasos de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  y manteniendo la tensión de celda en valores superiores a 500 mV. Cada uno de los pasos durará al menos 5 minutos.

Una vez alcanzada la densidad de corriente máxima, a la cual la tensión es de aproximadamente 500 mV, se comienza la rampa inversa de bajada de intensidad hasta circuito abierto en pasos de 2 minutos.

La Figura 43 muestra el procedimiento general para la realización de una curva de polarización.

### **Tratamiento de datos**

Como ya se ha comentado, cada punto  $k$  de densidad de corriente se mantiene un mínimo de 5 minutos en la fase de medida. El tiempo de adquisición de datos del banco de ensayos es de 1 s. Esto quiere decir, que para cada punto  $k$ , se obtendrá un mínimo de 300 datos de tensión. A pesar de esto, para la obtención de un valor medio de tensión para cada punto  $k$ , no se toman todos los datos obtenidos en el rango de medida. Este rango está compuesto por varios periodos: periodo de equilibrio ( $t_{eq}$ ), periodo de estabilización ( $t_{stab}$ ), periodo de adquisición de datos ( $t_{acq}$ ) y periodo de compensación ( $t_{offs}$ ).

Cada intervalo  $k$  dura 5 minutos, en los que se asumen 3 minutos como periodo de equilibrio y estabilización ( $t_{eq} + t_{stab}$ ), 1.5 minutos como periodo de adquisición de datos ( $t_{acq}$ ) y 0.5 minutos como periodo de espera ( $t_{offs}$ ) antes de realizar el siguiente incremento de densidad de corriente.

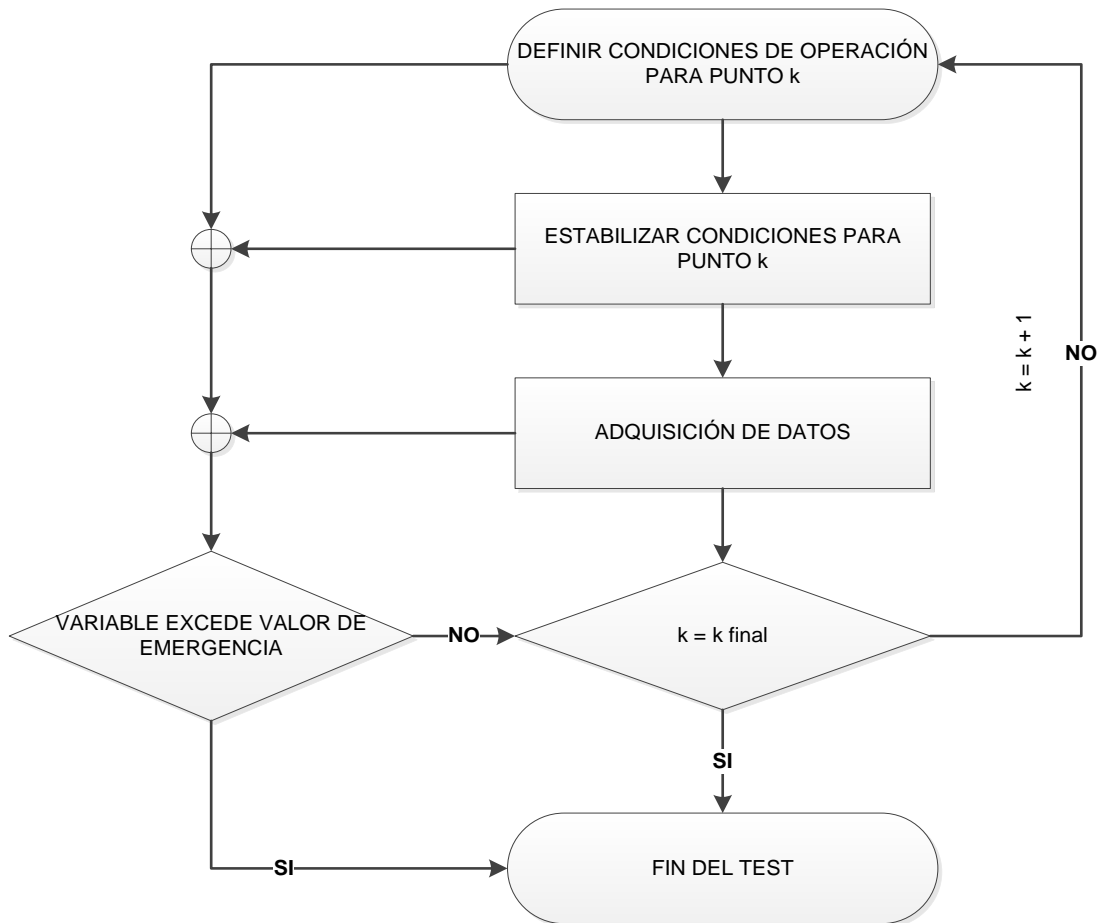


Figura 43. Procedimiento general de una curva de polarización

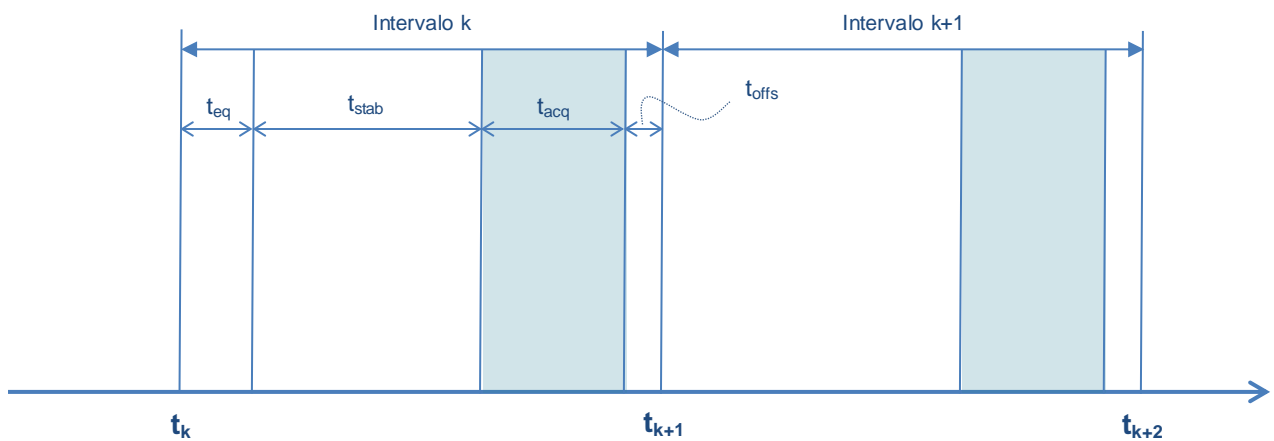


Figura 44. Intervalos de adquisición de datos

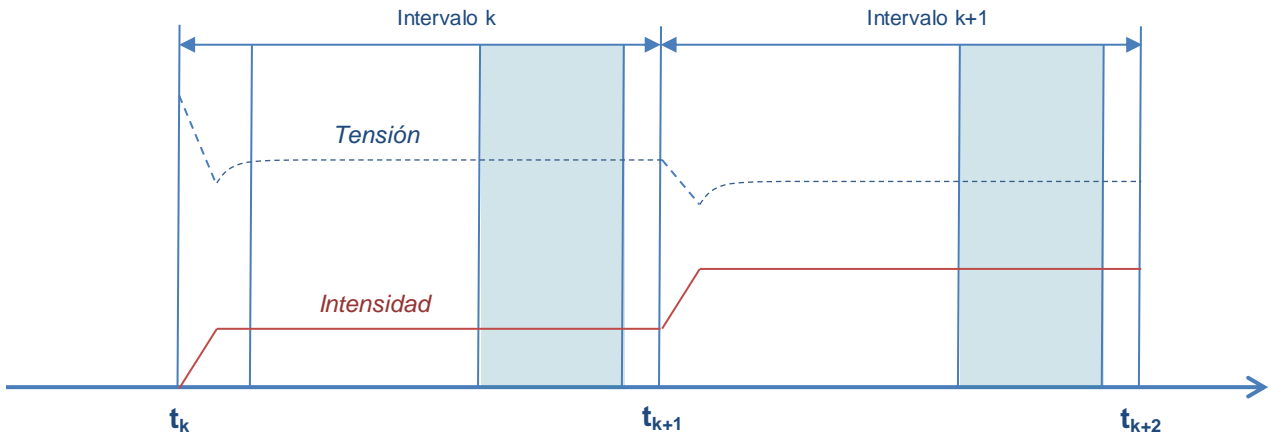


Figura 45. Perfil general tensión-intensidad de corriente

Para cada intervalo  $k$ , se calcula la media de la tensión, media de la densidad de potencia y desviación estándar. Graficando esta última es posible determinar si existen puntos de densidad de corriente en los cuales la variabilidad de los resultados ha aumentado a causa de problemas en el control de las variables de operación.

Cada curva de polarización es el resultado de, como mínimo, tres ensayos completos. Es decir, la media de la tensión, media de la densidad de corriente y la media de la densidad de potencia mostrada en las gráficas son el resultado de la media de los ensayos realizados (Ecuación 14). A su vez, cada punto en la curva de polarización viene acompañado por su error en forma de desviación estándar (Ecuación 15).

$$X_{k, \text{ med}} = \frac{1}{m} \cdot \sum_{i=0}^{n-1} X_{k,i} \quad \text{Ecuación 14}$$

$$X_{k,\text{sd}} \equiv S = \sqrt{\frac{1}{m-1} \cdot \sum_{i=0}^{n-1} (X_{k,i} - X_{\text{med}})^2} \quad \text{Ecuación 15}$$

---

## Rechazo de valores sospechosos

En el caso que exista algún valor que se considere sospechoso por diferir demasiado de la tendencia esperada, antes de descartar dicha medida de forma aleatoria, se realizará el test de Grubbs (Método recomendado por norma ISO 5725-2 1994).

El test de Grubbs permite detectar valores anómalos en una distribución normal de datos con una determinada tolerancia, es decir, con un determinado riesgo de rechazar un valor no anómalo (normalmente se asume un 5 % de nivel de significación). Esta prueba consiste en hallar la diferencia entre el valor sospechoso y la media y dividirla por la desviación estándar de la muestra:

$$t_{\max} = \frac{U_{\max} - U_{\text{med}}}{S} \quad \text{Ecuación 16}$$

$$t_{\min} = \frac{U_{\text{med}} - U_{\min}}{S} \quad \text{Ecuación 17}$$

Una vez calculado el valor de los parámetros “t” del test de la distribución t-student, se compara con el valor de los estadísticos tabulados de forma que:

Si  $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabulado}}$  se rechaza el valor sospechoso.

### 4.3. PROTOCOLO DE ENSAYOS PARA EL ESTUDIO DEL EFECTO DEL CO<sub>2</sub> EN PEMFCS

En esta sección se define el procedimiento para el desarrollo de la metodología de ensayos seguida a lo largo de la tesis para el estudio de la influencia que ejerce alimentar CO<sub>2</sub> en la corriente de combustible introducida en el ánodo de una pila de combustible tipo PEMFC.

---

Inicialmente, se evaluó la posibilidad de usar la metodología descrita en el procedimiento “TP PEFC SC 5-2 – PEFC single cell CO tolerance test” [65]. Sin embargo, la metodología usada en el mismo no es adecuada para los ensayos específicos que requiere la presente investigación como se analizará a continuación, y puede llevar a malinterpretar los datos obtenidos a partir del mencionado procedimiento.

El citado documento [65] propone analizar tres concentraciones diferentes de CO, 10 ppm, 100 ppm y 0.1 %. El procedimiento propone la realización de una primera curva de polarización con H<sub>2</sub> puro, a continuación se realizan las curvas de polarización incluyendo el contaminante en el combustible. Estas curvas se realizan una a continuación de la otra comenzando por la mezcla de menor concentración en CO siguiendo lo descrito en la Tabla 11. El procedimiento seguido se describe en el diagrama de flujo mostrado en la Figura 46.

Punto m	Concentración
1	H <sub>2</sub> puro
2	H <sub>2</sub> + CO 10 ppm
3	H <sub>2</sub> + CO 100 ppm
4	H <sub>2</sub> + CO 0.1 %
5	H <sub>2</sub> puro

*Tabla 11. Concentraciones estudiadas en el procedimiento TP PEFC SC 5-2*

Estudiar la influencia del CO<sub>2</sub> está íntimamente ligado al estudio del proceso de contaminación por CO, debido a la producción de este último a partir de la reacción RWGS (Reacción 7 y Reacción 8). El proceso de contaminación por CO es de naturaleza acumulativa, es decir, si el tiempo de exposición es lo suficientemente prolongado, incluso una pequeña concentración de este contaminante puede hacer que todos los centros activos del catalizador queden ocupados por el mismo, disminuyéndose el rendimiento global del sistema [14, 19, 23, 24, 59].

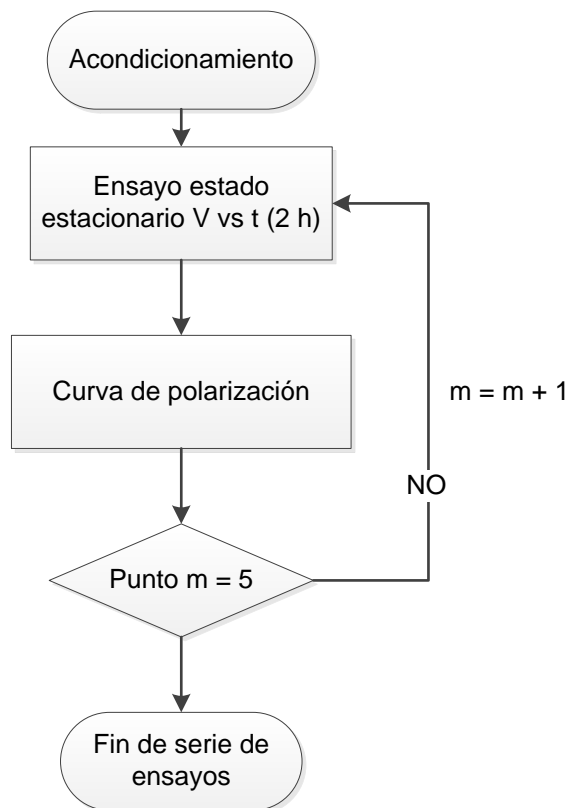


Figura 46. Procedimiento para el estudio de la influencia del CO del protocolo TP PEFC SC

5-2

A la misma vez, la eliminación del contaminante de la corriente de combustible no haría que se volviese al estado previo a la contaminación de forma inmediata, necesiándose un proceso de regeneración para ello. Es en este hecho donde radica el error de seguir el protocolo anterior. Indudablemente, realizar un ensayo tensión frente a tiempo (ensayo estado estacionario), curva de polarización alimentando H<sub>2</sub> puro y primera curva de polarización realizada bajo la presencia del contaminante puede aportar datos válidos al poder comparar la tensión obtenida en la primera curva (H<sub>2</sub> puro, punto m = 1) con la tensión obtenida en la segunda (primera mezcla H<sub>2</sub>/contaminante, punto m = 2). Sin embargo, como puede observarse en la Figura 46, tras el estudio de la primera concentración de CO, se vuelve a realizar un ensayo tensión frente a tiempo de 2 h de duración y una nueva curva de polarización aumentando la concentración del contaminante, en este caso, el CO. Esta nueva curva, y las consecutivas, no aportarían datos válidos por diversas razones: la primera de estas razones es que tras el primer proceso de contaminación con CO, los centros activos del Pt quedarían parcial o totalmente bloqueados por el

---

contaminante. En segundo lugar, dejar operando la celda 2 h en presencia de CO no haría sino beneficiar el recubrimiento de la superficie del catalizador por el contaminante. Esto haría que, la curva de polarización con la nueva concentración de CO no fuera representativa ya que el proceso de adsorción no sería el mismo que si estuviera la superficie “limpia”, invalidando la comparativa sugerida en el protocolo entre  $V_{H_2 \text{ puro}}$  y  $V_{H_2 + CO}$  (punto  $m = 3$  y  $m = 4$ ).

Existen diversos estudios que muestran como, tras un periodo de exposición suficientemente largo de la membrana a CO, el proceso de contaminación se detiene o ralentiza al no existir más espacios activos disponibles en el catalizador para ser ocupados por el contaminante [14, 23]. De este modo, para poder estudiar eficazmente el impacto que ejerce la presencia de un contaminante con naturaleza acumulativa, es necesario introducir el contaminante en un sistema en el que la membrana no esté contaminada y comparar la tensión resultante con aquella obtenida con  $H_2$  puro justo antes de dicho proceso de contaminación.

En esta tesis se ha desarrollado como procedimiento de análisis de contaminantes el descrito en la Figura 47. Esta metodología de ensayos comienza con el preacondicionamiento de la membrana, en aquel caso en el que sea de nueva utilización. Tras esto, se comienza con un proceso de acondicionamiento para alcanzar las condiciones de operación elegidas para el ensayo previsto y estabilizarlas según el criterio elegido por el investigador. Una vez alcanzada la estabilidad en las variables de operación, se procede a realizar las curvas de polarización con  $H_2$  puro que servirán como curva de referencia o curva base del ensayo en proceso. Esta curva se realizará un mínimo de tres veces tras lo cual se comprobará la reproducibilidad de los puntos obtenidos entre curvas. Si se observa una variabilidad de los resultados elevada, se repite la curva hasta conseguir la reproducibilidad de las mismas.

Una vez definida la curva de referencia, se procede a realizar la curva inyectando la mezcla  $H_2$ /contaminante. La curva de polarización alimentando la mezcla elegida al ánodo se hace bajo las mismas condiciones de operación y con los mismos tiempos que la curva de polarización obtenida con  $H_2$  puro para poder de este modo

---

comparar los resultados obtenidos. El sobrepotencial obtenido se calculará según la diferencia  $V_{H_2 \text{ puro}} - V_{H_2/\text{Contaminante}}$ .

Tras esta curva, la superficie del catalizador queda contaminada debido a la fuerte adsorción del contaminante en los lugares activos del catalizador. Por esto, es necesario realizar un proceso de regeneración para poder volver al estado inicial de la membrana. En el presente trabajo, se han realizado dos procedimientos de regeneración: dejar pasar  $H_2$  puro o dejar pasar aire bajo condiciones normales de operación.

Es habitual que no logre alcanzarse el mismo rendimiento de la celda antes de contaminar, existiendo ligeras diferencias con el rendimiento inicial que ofrece la membrana. Por esta razón, una vez finalizada la etapa de regeneración, es necesario volver a definir la curva de referencia. En cualquier caso, si tras cinco ciclos de regeneración no se alcanza un rendimiento similar al inicial, se debe sustituir la membrana por una nueva.

Una vez estudiadas todas las concentraciones del contaminante objeto de estudio, se pasaría al tratamiento estadístico de los datos obtenidos.



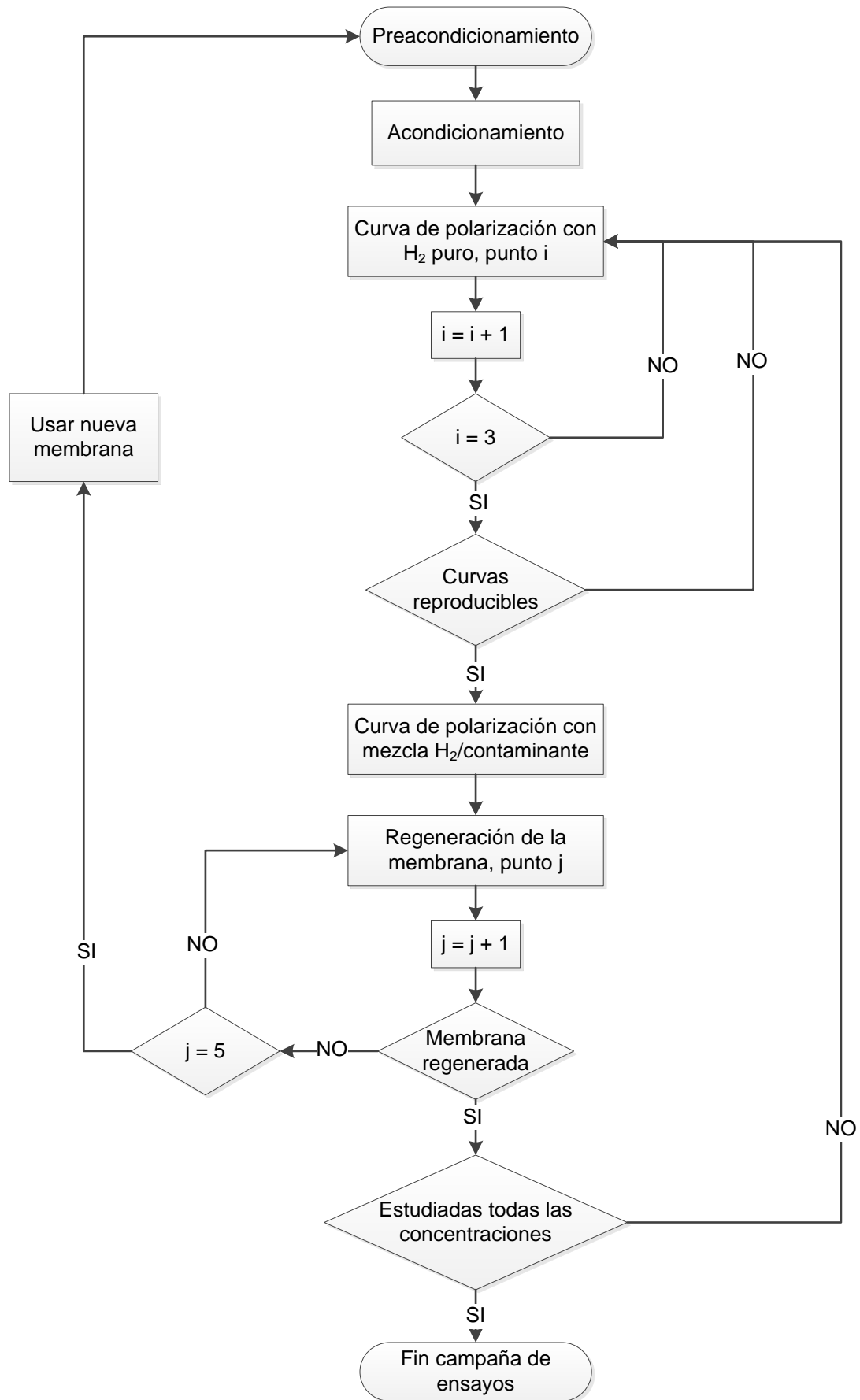


Figura 47. Procedimiento optimizado de estudio de contaminantes en PEMFCs

---

## Capítulo 5: Resultados y discusión

---

---

## **5. RESULTADOS Y DISCUSION**

Este capítulo muestra el estudio de la influencia del CO<sub>2</sub> en pilas de combustible tipo PEM de baja y alta temperatura. A baja temperatura, se estudia el efecto de la temperatura (T = 40 °C y 60 °C), humedad relativa (HR = 50 % y 100 %), composición del catalizador (Pt y Pt-Ru) y tiempo de operación en el proceso de contaminación. A su vez, se estudian dos métodos de regeneración: alimentación con H<sub>2</sub> puro y alimentación de aire humidificado tras el proceso de contaminación. El estudio realizado a alta temperatura compara los efectos del CO<sub>2</sub> a T = 160 °C y T = 122 °C. De nuevo, se estudia la efectividad de la regeneración de la membrana alimentando H<sub>2</sub> puro a las dos temperaturas de operación mencionadas.

### **5.1. INFLUENCIA DEL CO<sub>2</sub> EN LT PEMFCS**

#### **5.1.1. Resumen**

Estudio experimental del efecto producido por la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible alimentado a una LT PEMFC. Se evalúan las pérdidas de tensión obtenidas al alimentar una monocelda de 50 cm<sup>2</sup> con mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10 %, 75/25 % y 50/50 % usando Pt como catalizador en ánodo y cátodo. El análisis de los resultados se lleva a cabo calculando el denominado sobrepotencial de operación. Este parámetro es la diferencia, calculada para cada densidad de corriente, entre la tensión obtenida alimentando H<sub>2</sub> puro al sistema y aquella obtenida al alimentar la mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. De esta forma, es posible comparar las pérdidas relativas para cada una de las mezclas estudiadas.

A la misma vez se muestra una investigación de la influencia de la temperatura de operación en la producción de CO a partir de la reacción entre H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. En este estudio se determinan las pérdidas de rendimiento derivadas de alimentar al ánodo mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % a T=40 °C y T=60 °C. El efecto de la humedad relativa, catalizador y tiempo de operación es también abordado en este capítulo mediante el estudio de los sobrepotenciales medidos.

---

El proceso de contaminación estudiado es de carácter reversible debido a que las especies adsorbidas en la superficie del catalizador pueden ser eliminadas mediante el uso de diferentes técnicas. Este capítulo muestra la eficiencia de dos técnicas de regeneración del ánodo contaminado: alimentación de H<sub>2</sub> puro tras contaminar con CO<sub>2</sub>, y usar aire como agente oxidante en el ánodo, tras el proceso de contaminación y purga con N<sub>2</sub>.

### 5.1.2. Efecto del CO<sub>2</sub> en LT PEMFCs

El impacto producido por la presencia de CO<sub>2</sub> en la corriente alimentada al ánodo ha sido analizado a 60 °C usando como herramienta de diagnóstico curvas de polarización. La degradación se determinó usando diferentes mezclas de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (90/10 %, 75/25 % y 50/50 %) y estudiando la diferencia obtenida con aquella experiencia en la cual se usó H<sub>2</sub> puro como combustible (la cual quedará definida como línea de referencia). Los resultados se muestran en la Figura 48, Figura 49 y Figura 50 para mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10 %, 75/25 % y 50/50 % respectivamente. A partir de estas figuras puede observarse claramente que en todos los casos en los cuales se usa como combustible una mezcla de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, el rendimiento de la pila se encuentra por debajo de la línea de referencia. La Figura 51 muestra la diferencia obtenida entre la tensión de la línea de referencia (curva con H<sub>2</sub> puro) y aquella obtenida al usar las diferentes mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> como combustible. Esta diferencia quedará definida como un sobrepotencial que experimenta el sistema al existir la presencia del contaminante en la corriente alimentada al ánodo. A partir de los resultados, puede concluirse que incluso bajas concentraciones de CO<sub>2</sub> en el combustible conllevan elevadas pérdidas por polarización. De este modo, el sobrepotencial a 400 mA cm<sup>-2</sup> es de 0.024, 0.035 y 0.108 V cuando se usan mezclas de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> con concentraciones 90/10 %, 75/25 % y 50/50 % respectivamente. Del mismo modo, puede observarse fácilmente que las pérdidas de rendimiento aumentan a medida que se incrementa la concentración de CO<sub>2</sub>. Las pérdidas de potencia a 400 mA cm<sup>-2</sup> pueden alcanzar más de 2 W (lo cual representa una disminución del 20 % aproximadamente) cuando se usa como combustible una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 50/50 % (Figura 51).

---

A pesar de que la regeneración de la pila contaminada será analizada en posteriores apartados (ver apartado 5.1.7 “Estudio de los procesos de regeneración en LT PEMFCs”), los resultados de la regeneración con H<sub>2</sub> puro serán presentados a continuación ya que a partir de ellos se obtienen importantes conclusiones que ayudan al entendimiento del proceso de contaminación con CO<sub>2</sub>.

Una vez el proceso de contaminación ha finalizado, se alimenta H<sub>2</sub> puro como combustible para investigar la posible recuperación del sistema e intentar alcanzar el rendimiento obtenido antes de la introducción del CO<sub>2</sub> (Figura 52,

Figura 53 y Figura 54). Si sólo existiera un efecto dilución, una vez desaparece la presencia de CO<sub>2</sub> del combustible, se debería recuperar completamente el rendimiento característico de la línea de referencia. Sin embargo, observando la Figura 52,

Figura 53 y Figura 54 , se comprueba que esto no sucede. De hecho, incluso tras operar la celda y realizar cuatro curvas de polarización con H<sub>2</sub> puro, no se alcanza el mismo rendimiento de la línea de referencia. Este comportamiento puede ser explicado aceptando que existe alguna especie producida in-situ que se adsorbe en la superficie del catalizador, no pudiendo ser eliminada completamente tan sólo usando H<sub>2</sub> puro. De acuerdo con trabajos anteriores [14, 16, 18-22, 24-26, 66], es probable que, en las condiciones de operación normales en una PEMFC y en presencia de catalizador, se produzca monóxido de carbono (CO) debido a la reacción entre el H<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> presentes en el combustible. Esta reacción es conocida como “Reverse Water Gas Shift” (RWGS) (Reacción 9 y Reacción 10):



El CO producido se adsorbe fuertemente a la superficie del Pt en el ánodo, lo que hace que su desorción sea muy difícil de conseguir, limitándose de este modo la reacción de electro-oxidación del H<sub>2</sub> [16]. Como puede observarse en la Figura 52,

Figura 53 y Figura 54, a una densidad de corriente de 480 mA cm<sup>-2</sup>, las diferencias entre la línea de referencia y aquella correspondiente al proceso de regeneración son 0.022, 0.014, 0.006 y 0.010 V para el primer, segundo, tercer y cuarto proceso de regeneración respectivamente. Es decir, a esta densidad de corriente, no es posible alcanzar la tensión de la línea de referencia tan sólo usando H<sub>2</sub> puro.

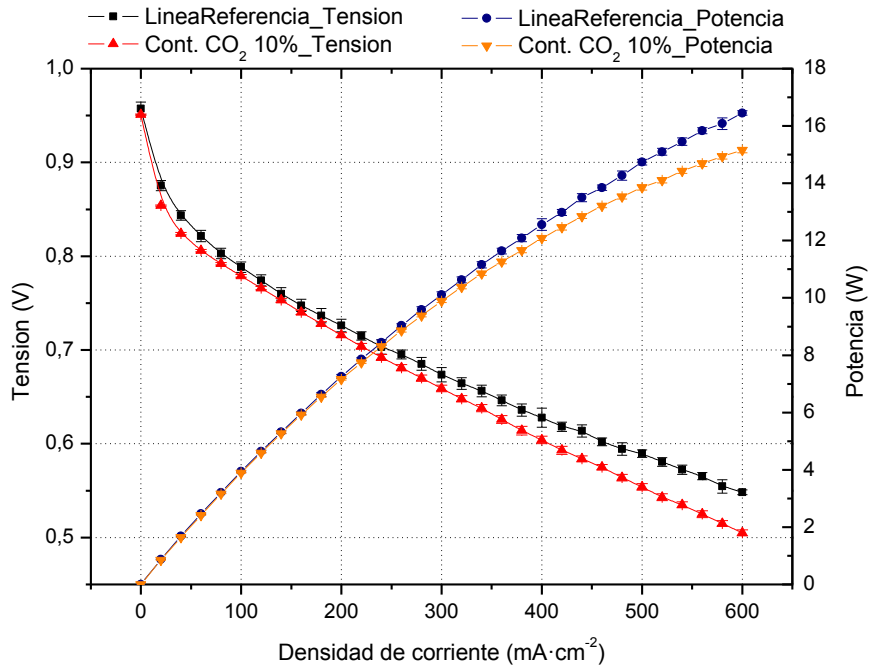


Figura 48. Efecto producido por una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10 % en el rendimiento de una PEMFC operando a una T=60 °C. HR=100 %. P = 3 bar (absolutos).

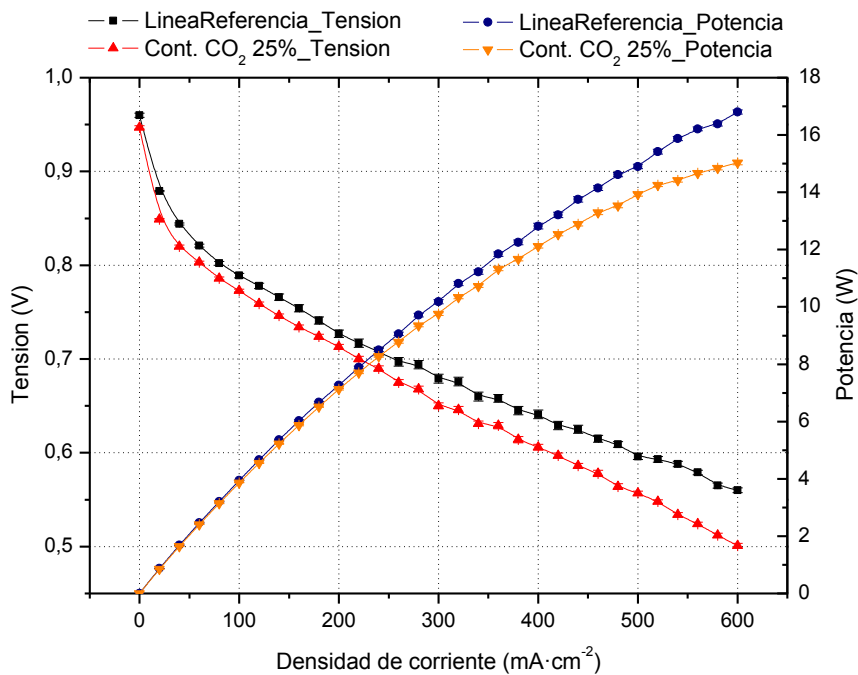


Figura 49. Efecto producido por una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % en el rendimiento de una PEMFC operando a una T=60 °C. HR=100 %. P = 3 bar (absolutos).

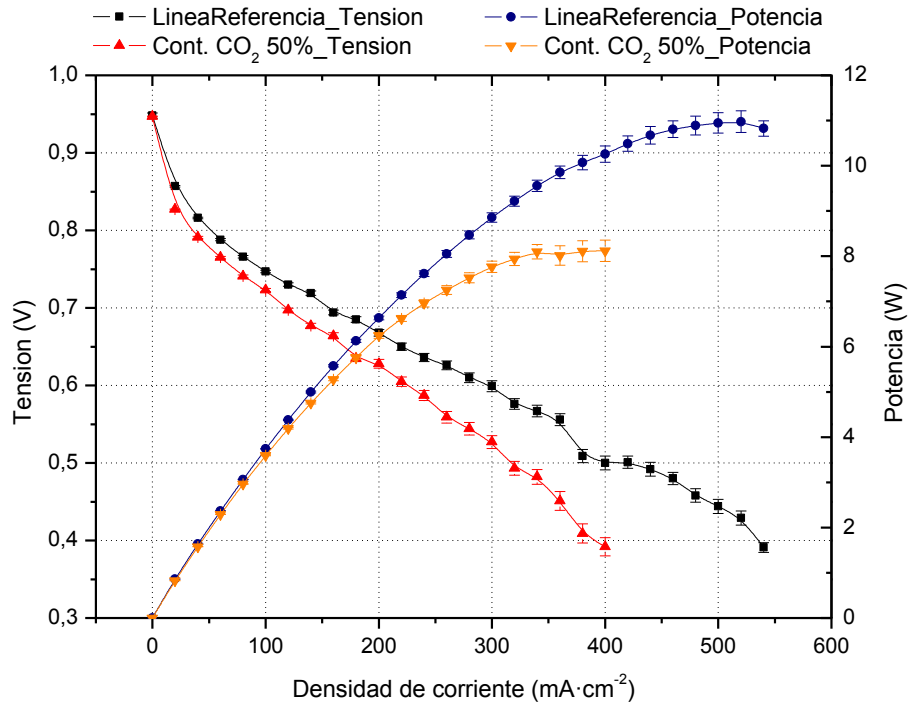


Figura 50. Efecto producido por una mezcla  $H_2/CO_2$  50/50 % en el rendimiento de una PEMFC operando a una  $T=60$  °C.  $HR=100$  %.  $P = 3$  bar (absolutos).

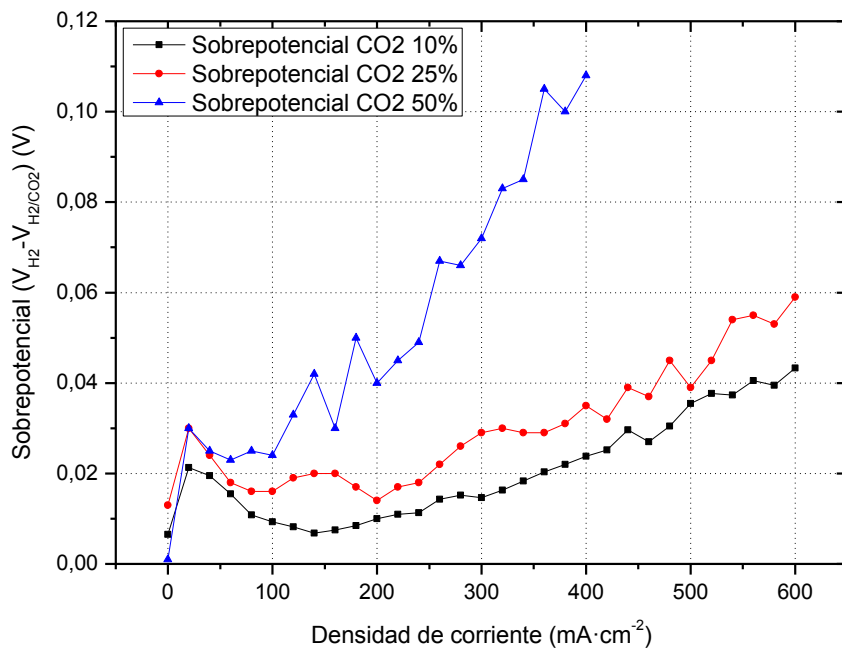


Figura 51. Comparativa de los sobrepotenciales ( $V_{H_2} - V_{H_2/CO_2}$ ) obtenidos para mezclas  $H_2/CO_2$  90/10 %,  $H_2/CO_2$  75/25 %,  $H_2/CO_2$  50/50 % a  $T=60$  °C.

La hipótesis de la existencia de CO producido a partir de la reacción RWGS (Reacción 9 y Reacción 10) permite explicar algunos de los fenómenos observados en las figuras anteriormente expuestas. La Figura 51 muestra un sobrepotencial relativamente alto a bajas densidades de corriente ( $\approx 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ). En este rango de densidades de corriente las pérdidas por activación predominan sobre otros tipos de polarizaciones. El origen de este tipo de pérdidas es el sobrepotencial de tensión que es necesario para superar la energía de activación característica de la reacción electroquímica que tiene lugar en la superficie del catalizador. Esta energía de activación depende fuertemente del tipo de catalizador, morfología, composición y pureza. Es decir, aquellos fenómenos que afectan al catalizador (como la adsorción de impurezas en su superficie), serán mucho más evidentes en esta zona de densidades de corriente. Así, si el CO se adsorbe en la superficie del mismo, la energía de activación que es necesario superar aumentará, siendo este incremento más acusado a bajas densidades de corriente.

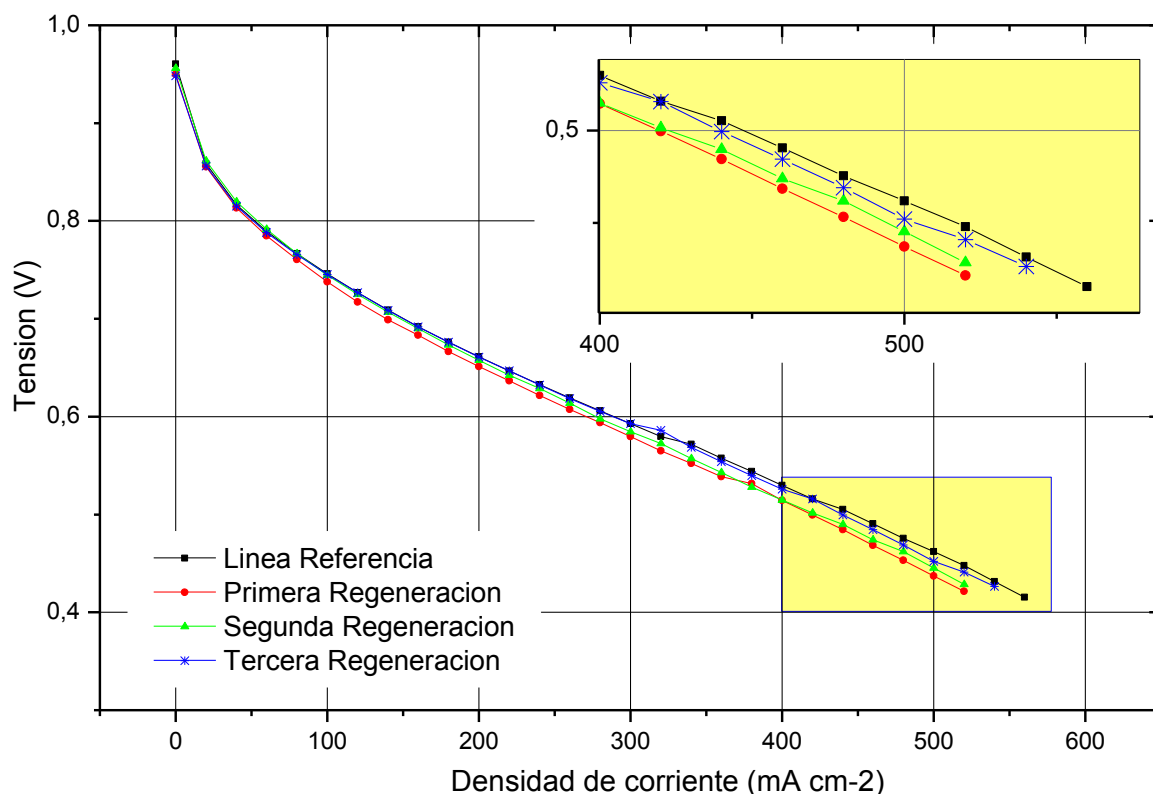


Figura 52. Detalle comparativa curva de polarización tras regeneración con  $H_2$  puro vs línea de referencia.



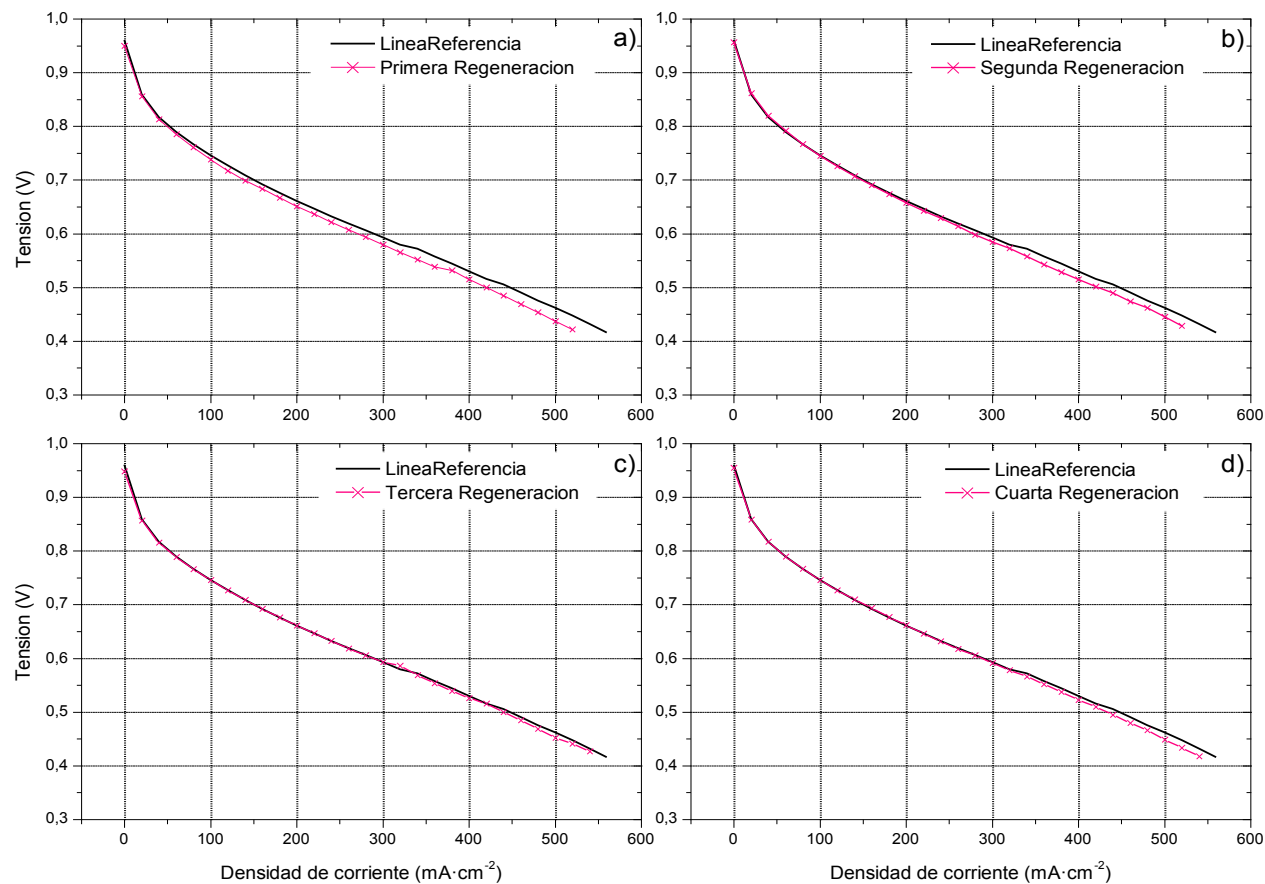


Figura 53. Comparación de la línea de referencia y las curvas de polarización obtenidas con  $H_2$  puro tras el proceso de contaminación. (a) Resultados obtenidos tras el primer proceso de regeneración usando  $H_2$  puro; (b) Resultados obtenidos tras el segundo proceso de regeneración usando  $H_2$  puro; (c) Resultados obtenidos tras el tercer proceso de regeneración usando  $H_2$  puro; (d) Resultados obtenidos tras el cuarto proceso de regeneración usando  $H_2$  puro.  $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ .  $HR = 100\%$ .  $P = 3\text{ bar}$  (absolutos).

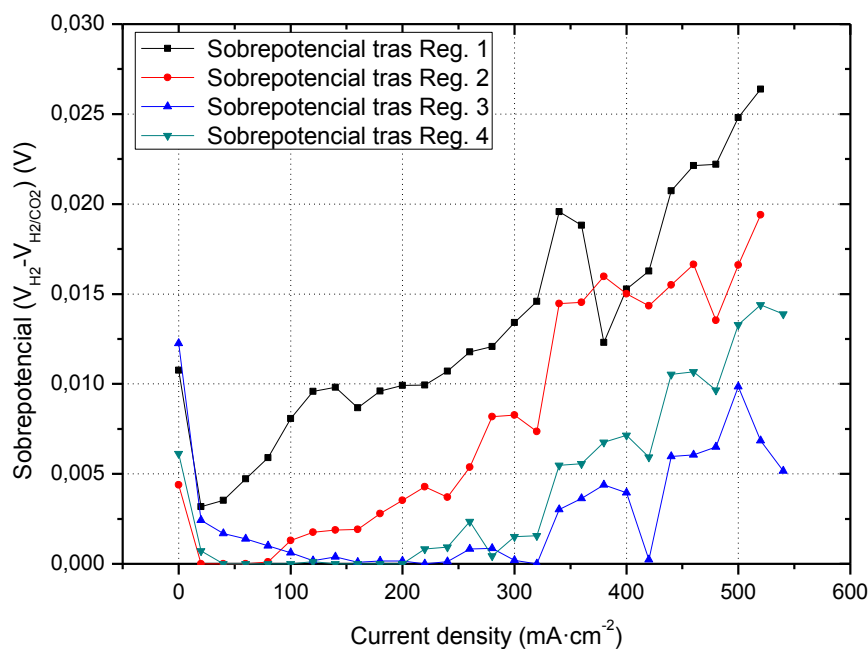
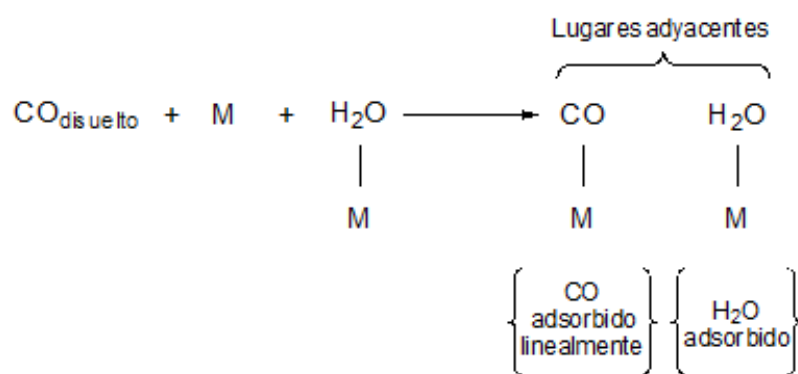


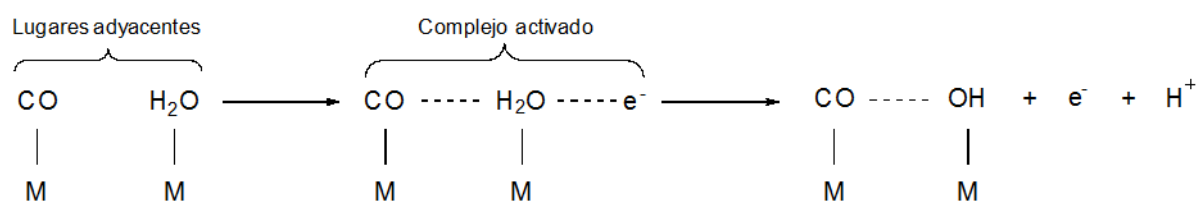
Figura 54. Sobrepotenciales ( $V_{H_2} - V_{H_2/CO_2}$ ) obtenidos tras las diferentes regeneraciones usando  $H_2$  puro después del proceso de contaminación con una mezcla  $H_2/CO_2$  75/25 % a  $T=60$  °C.  $HR=100$  %.  $P=3$  bar (absolutos).

A su vez, es importante destacar que las pendientes de los sobrepotenciales obtenidos usando mezclas  $H_2/CO_2$  90/10 % y 75/25 % son similares (Figura 51). Mientras que la pendiente del sobrepotencial obtenido al alimentar una mezcla  $H_2/CO_2$  50/50 % es mucho mayor que para los casos anteriores. Esto significa que la producción de CO aumenta claramente al incrementar la concentración del  $CO_2$  en el combustible. También a partir de la Figura 51 puede observarse que un incremento de la densidad de corriente causa mayores pérdidas de rendimiento sea cual sea la mezcla usada como combustible. A elevadas densidades de corriente, donde las pérdidas por concentración son predominantes, la difusión de los reactivos hacia la superficie del catalizador se convierte en un parámetro crítico. De este modo, la dilución del combustible debido a la presencia de  $CO_2$  afecta negativamente la difusión del  $H_2$ , siendo este efecto mayor a elevadas densidades de corriente [25, 26]. A la misma vez, a medida que aumenta la densidad de corriente, el recubrimiento de la superficie catalítica se hace cada vez mayor por diversas razones. Por un lado, aumentar la densidad de corriente implica un mayor tiempo de exposición a la mezcla  $H_2/CO_2$ , lo que se traduce en una producción continua de CO [47]. Por otro lado, estudios previos han demostrado que la electro-

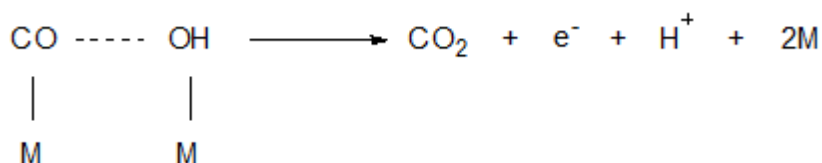
oxidación de CO tiene lugar en un rango de potencial de electrodo de 0.6-0.9 V [7, 16] y que el valor de este potencial de electrodo aumenta con la densidad de corriente. Sin embargo, la electro-oxidación de H<sub>2</sub> en Pt, es tan rápida que hace que controle el potencial de electrodo (0-0.2 V), siendo este potencial menor que el necesario para electro-oxidar el CO, lo que se traduce en una acumulación del mencionado contaminante. A la misma vez, también ha quedado demostrado que la oxidación de CO es mayor en catalizadores con bajo grado de cobertura, es decir, con poco CO adsorbido. Esto puede explicarse considerando que se necesitan sitios adyacentes para que tenga lugar la electro-oxidación del CO según el mecanismo descrito a continuación [67]:



Reacción 11. Etapa de adsorción



Reacción 12. Etapa de transferencia electrónica



Reacción 13. Etapa final de transferencia de electrones

---

### 5.1.3. Influencia de la temperatura de operación sobre el efecto del CO<sub>2</sub> en LT PEMFCs

La Figura 55 muestra el impacto originado al introducir una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % en una PEMFC que trabaja a una temperatura de 40 °C. A su vez, la Figura 49 muestra la curva de polarización para la misma mezcla pero a una T=60 °C. Para analizar en detalle el efecto que ejerce la temperatura de operación en el proceso de contaminación por CO<sub>2</sub>, se han graficado los sobrepotenciales obtenidos a 40 °C y 60 °C (Figura 56). A partir de esta comparativa, puede observarse que el sobrepotencial a T=60 °C es mayor que a T=40 °C. Esto indica claramente que existe un proceso de contaminación asociado a la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible, ya que el rendimiento de una PEMFC tendería a aumentar con la temperatura, debido a la mejora en la cinética de la reacción electroquímica, lo que se traduciría en menores sobrepotenciales. Los resultados también muestran que la contaminación por CO es mayor al incrementar la temperatura de operación. Es bien sabido, que un incremento en la temperatura de operación facilita la electro-oxidación del CO adsorbido [41], pero al mismo tiempo, un incremento en la temperatura favorece la producción de CO debido a la naturaleza endotérmica de la RWGS [19]. En las condiciones particulares de operación y con las MEAs analizadas, los resultados experimentales demuestran que un incremento de la temperatura conlleva una mayor producción de CO. Es decir, el efecto positivo de la temperatura en la producción de CO es mayor que la promoción de la electro-oxidación del mismo.

A partir de la Figura 55 y la Figura 56 se puede comprobar que a 40 °C y trabajando a densidades de corriente menores que 200 mA cm<sup>-2</sup> aproximadamente, la diferencia entre la tensión de la línea de referencia y la tensión obtenida durante el proceso de contaminación es casi despreciable. A una temperatura de operación de 40 °C y una densidad de corriente menor de 200 mA cm<sup>-2</sup>, la producción de CO y la exposición al contaminante son muy bajos. Al mismo tiempo, a bajas densidades de corriente, la polarización causada por la resistencia a la transferencia de masa (polarización por concentración) es despreciable si se la compara con las pérdidas por activación. De esta forma, las pérdidas causadas por la dilución del combustible serán difícilmente observables a bajas densidades de corriente [25, 53]. Sin

embargo, a medida que aumenta la densidad de corriente, aumenta el tiempo de exposición al contaminante, es decir, la acumulación de CO en la superficie del catalizador crece. A su vez, esto hace que se dificulte la electro-oxidación del CO adsorbido [67] y, por lo tanto, el sobrepotencial aumentará con la densidad de corriente.

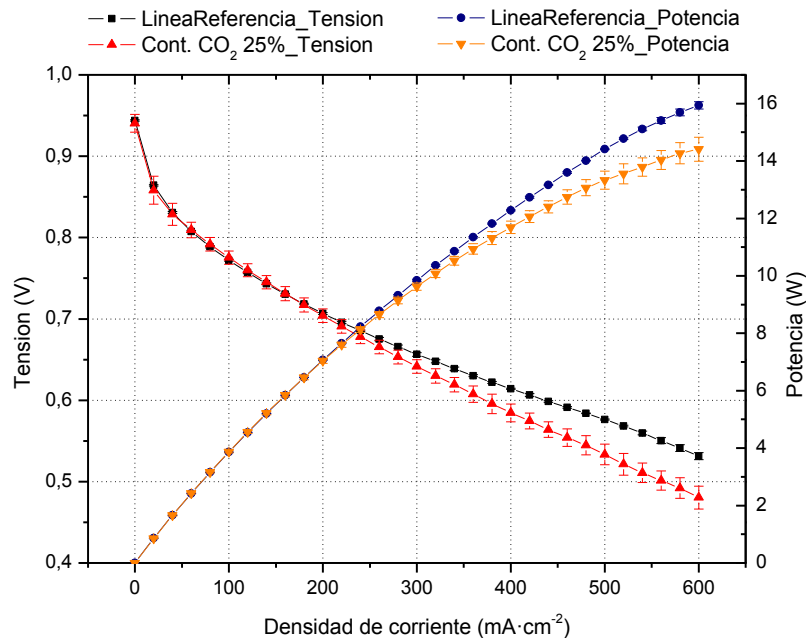


Figura 55. Efecto producido por una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % en el rendimiento de una PEMFC operando a una T=40 °C. HR=100 %. P = 3 bar (absolutos).

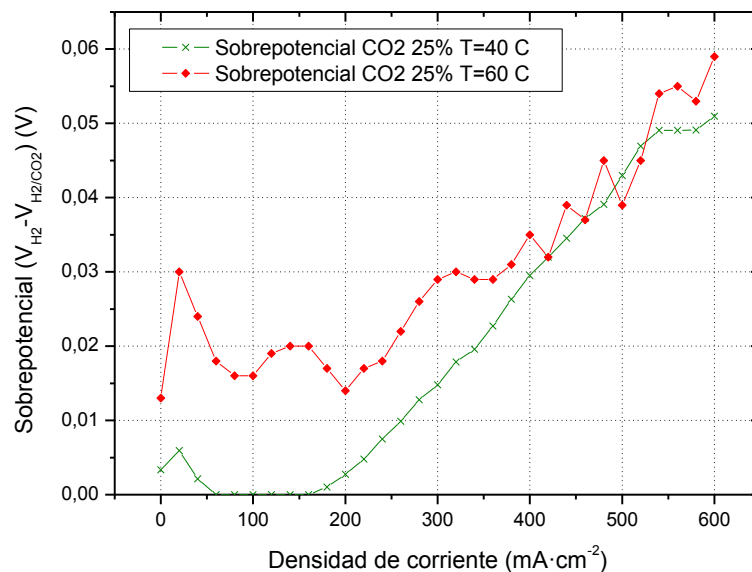


Figura 56. Comparativa de los sobrepotenciales (V<sub>H₂</sub> - V<sub>H₂/CO₂</sub>) obtenidos para una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 %, a T=60 °C y T=40 °C.

---

La Figura 56 también muestra que, por encima de  $400 \text{ mA cm}^{-2}$ , la tendencia del sobrepotencial obtenido a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  y aquel obtenido a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  tienden a valores similares a medida que aumenta la densidad de corriente. A una temperatura de trabajo de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , la producción de CO a partir de la reacción RWGS es menor que a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . De este modo, el sobrepotencial obtenido a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  debería ser mayor que a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  a cualquier valor de densidad de corriente. Sin embargo, también hay que tener en cuenta que la electro-oxidación del CO es mayor a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . De este modo, es probable que la relación definida como *Producción de CO/Electro-oxidación de CO* alcance un mismo valor para las dos temperaturas estudiadas ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y, por lo tanto, el sobrepotencial tienda a ser el mismo en ambos casos.

De forma similar al estudio de la contaminación por  $\text{CO}_2$  a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , tras el proceso de contaminación con una mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  75/25 % a  $T=40 \text{ }^\circ\text{C}$ , se realiza un proceso de regeneración (2.5 h) usando  $\text{H}_2$  puro como combustible, para intentar alcanzar las prestaciones de la línea de referencia (Figura 57 y Figura 58). De nuevo, se comprueba que alimentar el sistema con  $\text{H}_2$  puro no resulta en una completa recuperación de las prestaciones de forma inmediata, como cabría esperarse si la presencia de  $\text{CO}_2$  en el combustible sólo produjera un efecto dilución.

La Figura 54 y Figura 58 ayudan a comprender con más detalle cual es el comportamiento de la regeneración con  $\text{H}_2$  puro a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente. A partir de los resultados se observa que, para una misma densidad de corriente, el sobrepotencial ( $V_{\text{H}_2} - V_{\text{Tras regeneración}}$ ) a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  es mayor que a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual significa que la diferencia entre la tensión de la línea de referencia y aquella obtenida tras el proceso de regeneración con  $\text{H}_2$  puro es mayor contra menor es la temperatura de operación. Por ejemplo, a  $500 \text{ mA cm}^{-2}$ , los sobrepotenciales a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  son  $0.025 \text{ V}$  y  $0.017 \text{ V}$  para la primera y segunda regeneración respectivamente, mientras que a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  los sobrepotenciales son  $0.028 \text{ V}$  y  $0.020 \text{ V}$ . Es decir, el proceso de regeneración a  $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$  es más efectivo que a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual es lógico ya que la electro-oxidación del CO es un proceso que se ve favorecido por la temperatura [5, 16, 44].

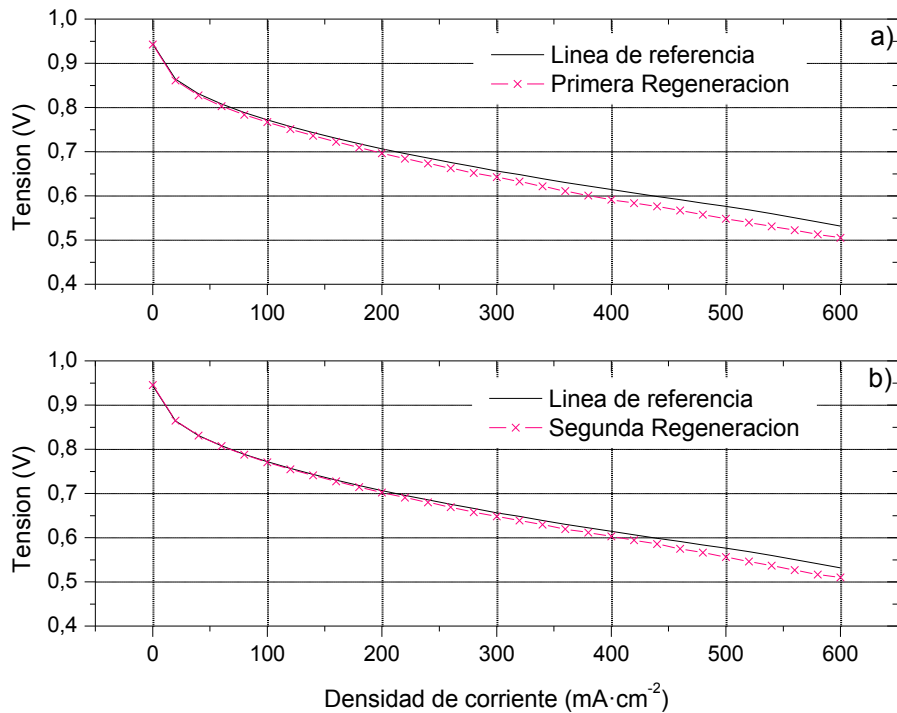


Figura 57. Comparación de la línea de referencia y las curvas de polarización obtenidas con H<sub>2</sub> puro tras el proceso de contaminación. (a) Resultados obtenidos tras el primer proceso de regeneración usando H<sub>2</sub> puro; (b) Resultados obtenidos tras el segundo proceso de regeneración usando H<sub>2</sub> puro. T=40 °C. HR = 100 %. P = 3 bar (absolutos).

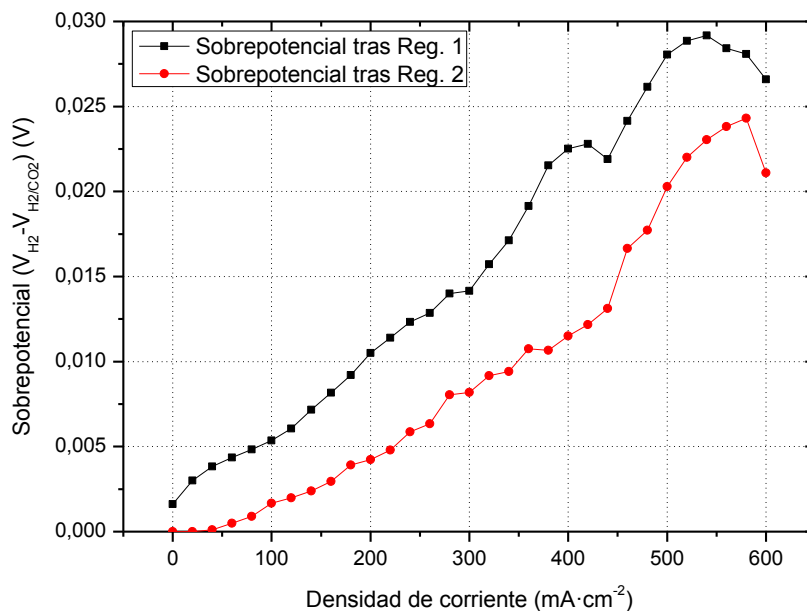


Figura 58. Sobrepotenciales ( $V_{H_2} - V_{H_2/CO_2}$ ) obtenidos tras las diferentes regeneraciones usando H<sub>2</sub> puro después del proceso de contaminación con una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % a T=40 °C. HR=100 %. P=3 bar (absolutos).

---

#### 5.1.4. Influencia de la humedad relativa (HR) en el proceso de contaminación por CO<sub>2</sub>

El control de la humedad relativa (HR) en una LT PEMFC es un factor crítico que afecta de forma significativa las prestaciones del sistema [68-75]. Así, una baja humidificación supondría importantes pérdidas de rendimiento [76, 77], mientras que una humidificación excesiva puede hacer que se acumule en la celda un exceso de agua que no puede ser eliminado por completo por la corriente de oxidante, produciéndose condiciones de inundación [76, 78-82]. A la misma vez, la HR es uno de los parámetros más importantes al tratar procesos de contaminación por CO [44]. La electro-oxidación del mismo y, por tanto, la tolerancia a dicho contaminante depende directamente del contenido en agua presente en la membrana como puede observarse en los mecanismos descritos en la Reacción 11, Reacción 12 y Reacción 13. Puesto que la contaminación derivada de la presencia de CO<sub>2</sub> está directamente relacionada a la producción in-situ de CO a partir de la reacción RWGS, es gran interés conocer la influencia de la HR en aquellos sistemas que son alimentados por una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Esto permitirá definir rangos de HR favorables para la reducción de la degradación existente en aquellos casos en que exista CO<sub>2</sub> en el combustible alimentado a una PEMFC.

En este apartado se estudia la degradación sufrida por el sistema al usar una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % en una LT PEMFC que trabaja a una temperatura de 60 °C con dos humedades relativas diferentes en las corrientes de gases reactivos, HR=50 % y HR=100 %. La Figura 49 y la Figura 59 muestran las prestaciones de la PEMFC operando a una HR=100 % y HR=50 % respectivamente. Para realizar un estudio detallado de la influencia de la HR en el proceso de contaminación, se muestra en un mismo gráfico los sobrepotenciales ( $V_{H_2 \text{ puro}} - V_{H_2/CO_2}$ ) obtenidos para las dos condiciones de operación estudiadas (Figura 60). A partir de la Figura 49 y Figura 59 puede comprobarse que el rendimiento al trabajar con una HR=100 % es superior a aquel ensayo en el cual se trabaja con una HR=50 %. Una HR demasiado baja provoca un resecado de la membrana, lo cual se traduce en una menor conductividad protónica y, por tanto, menores prestaciones del sistema. De este modo a 100 mA cm<sup>-2</sup>, se tiene que la tensión de celda al trabajar con el grado de humidificación mayor (HR=100 %) es de 0.789 V mientras que para una HR=50 % la



---

tensión es de 0.728 V. En términos de potencia esto se traduciría en una diferencia de 0.303 W entre los dos ensayos (aproximadamente un 7.7 % de reducción).

A partir de los sobrepotenciales, es posible obtener una medida relativa del efecto ejercido por la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible. La Figura 60 permite observar dos zonas con diferentes comportamientos dependiendo de la densidad de corriente estudiada. Por debajo de 40 mA cm<sup>-2</sup>, los sobrepotenciales obtenidos en el caso en el que se trabaja con una baja HR (50 %), son menores que aquellos en los que se trabaja con una HR del 100 %. Para densidades de corriente superiores a 40 mA cm<sup>-2</sup>, se observa que los sobrepotenciales para HR=50 % son muy superiores a aquellos obtenidos con una HR=100 %, aumentando la diferencia entre ambos a medida que se incrementa la densidad de corriente. Es lógico pensar que, los sobrepotenciales obtenidos al trabajar con una baja HR deberían ser mayores en todo el rango de densidades de corrientes debido a que una mayor humidificación mejoraría la tolerancia al CO [66]. A bajas densidades de corriente ( $i < 40 \text{ mA cm}^{-2}$ ) es probable que una HR del 100 % produzca condiciones de inundación ya que, en esas condiciones de operación, no existe una correcta evacuación del agua existente dentro de la pila debido al bajo caudal de oxidante. A la misma vez, a bajas densidades de corriente, se favorece la electro-oxidación del CO por lo que la acumulación del mismo es relativamente baja. Por tanto, por debajo de 40 mA cm<sup>-2</sup>, las pérdidas causadas por una acumulación indeseada de agua dentro de la celda predominarían sobre el efecto beneficioso que una mayor HR produce en la electro-oxidación del CO. Por encima de esta densidad de corriente, la acumulación de CO aumenta por lo que, a mayor HR, mayor cantidad de grupos OH adsorbidos en la membrana y mayor grado de electro-oxidación del CO. Se observa claramente como con una humedad relativa insuficiente la acumulación de CO en la superficie del catalizador crece rápidamente debido a que el grado de electro-oxidación (Reacción 11, Reacción 12 y Reacción 13) del mismo es muy bajo, incrementándose los sobrepotenciales obtenidos. Claramente, este efecto se atenúa al usar una humidificación del 100 %, aunque sigue existiendo una degradación del sistema por la producción del CO a partir de la RWGS.

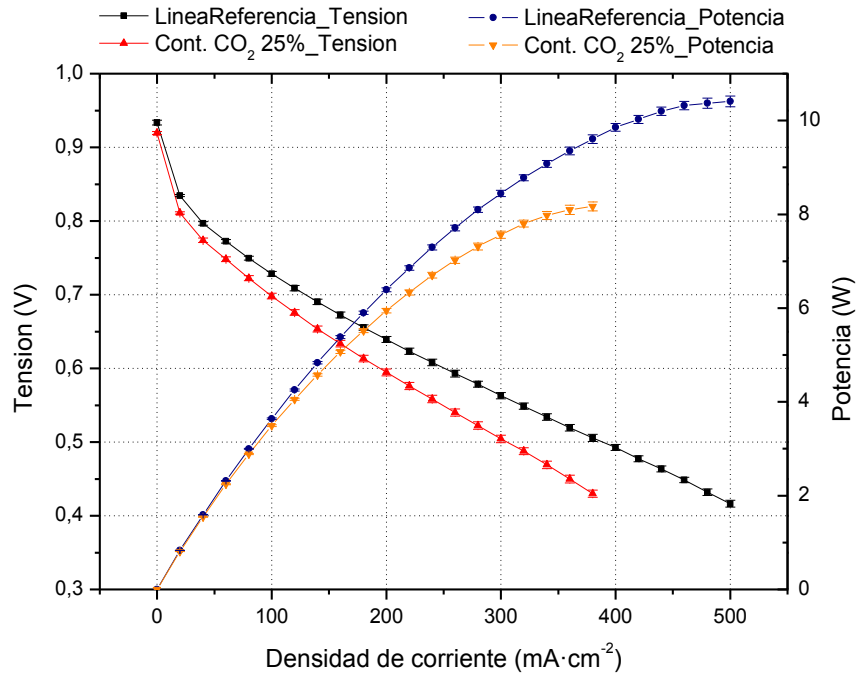


Figura 59. Efecto producido por una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % en el rendimiento de una PEMFC operando a una T=60 °C. HR=50 %. P = 3 bar (absolutos).

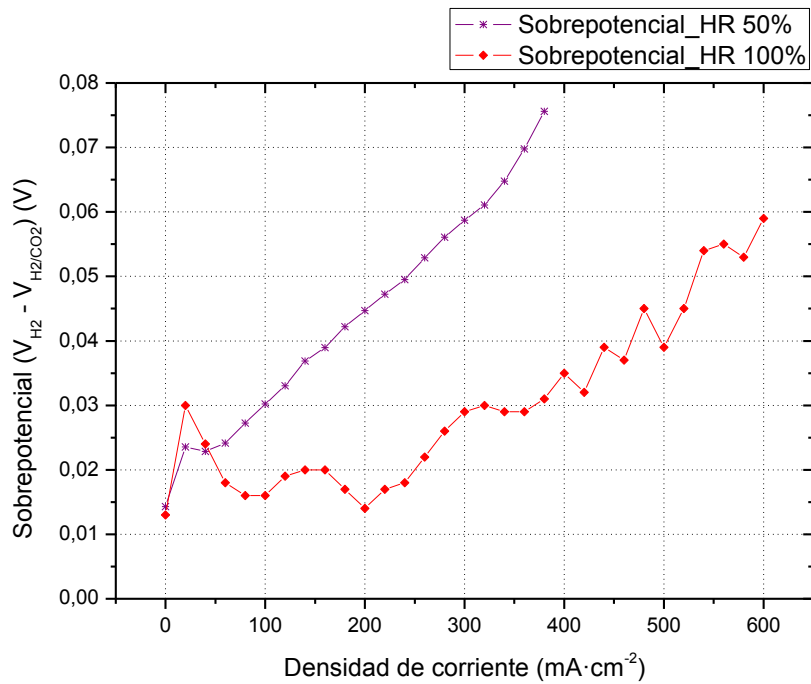
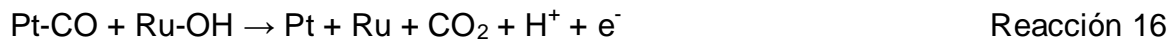


Figura 60. Comparativa de los sobrepotenciales ( $V_{H_2} - V_{H_2/CO_2}$ ) obtenidos para una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 %, a HR=50 % y HR=100%.

---

### 5.1.5. Influencia del catalizador en el proceso de contaminación por CO<sub>2</sub>

Para aumentar la tolerancia al CO, el cual es una de las impurezas principales en una LT PEMFC, se está realizando un importante esfuerzo en el desarrollo de nuevos catalizadores [83-86]. Normalmente estos catalizadores son el resultado de combinar Pt con otros metales como Ru, Sn, Co, Cr, Fe, Ni, Pd, Os, Au, W, Mo y Mn y combinaciones de éstos. La aleación más ampliamente usada es Pt-Ru. Este catalizador presenta una mayor tolerancia al CO que el Pt [19, 60, 87, 88]. En estos casos, la electro-oxidación se lleva a cabo mediante el denominado mecanismo bi-funcional (Reacción 14, Reacción 15 y Reacción 16) [89]. Este mecanismo considera que el Ru mejora la adsorción de grupos OH en su superficie lo que mejora el grado de electro-oxidación del CO.



Para analizar el efecto del catalizador en el proceso de contaminación por CO<sub>2</sub>, se ha realizado un estudio alimentando una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % al ánodo de una PEMFC catalizado con Pt (Figura 49) y Pt-Ru (50/50 %) (Figura 61) a una temperatura de operación de 60 °C. Al igual que en anteriores ocasiones, se grafican los sobrepotenciales ( $V_{\text{H}_2} - V_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$ ) obtenidos en ambas situaciones para poder estudiar de forma aislada el efecto del catalizador (Figura 62). La Figura 61 muestra como las curvas con y sin contaminante son prácticamente idénticas hasta una densidad de corriente de 200 mA cm<sup>-2</sup> aproximadamente. A partir de este momento, la diferencia entre la línea de referencia y la curva representativa al alimentar la mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> crece. Si se observa la Figura 62, puede comprobarse que existen tres zonas. La primera de ellas es a densidades de corriente menores de 40 mA cm<sup>-2</sup>. En esta zona, las pérdidas están dominadas por la energía de activación por lo que cualquier efecto en el catalizador será fácilmente visible en este rango de operación. A partir de 40 mA cm<sup>-2</sup> y hasta una densidad de corriente de

---

200 mA cm<sup>-2</sup>, se tiene un rango en el que no se observa ningún tipo de pérdidas por lo que el sobrepotencial del sistema usando Pt-Ru es cero. Como ya se ha comentado con anterioridad, a bajas densidades de corriente, la acumulación de CO en la superficie del catalizador es limitada debido a que, por un lado, el tiempo de exposición al contaminante no es muy elevado y, por otro, existen más lugares catalíticos libres que favorecen la electro-oxidación del posible CO formado. A su vez, la mayor concentración de grupos OH en la superficie del Ru dificulta la adsorción y acumulación del CO en el Pt favoreciéndose la desorción del mismo (Reacción 15 y Reacción 16). Al mismo tiempo, en este rango de operación no se observan ningún tipo de pérdidas debido a la dilución del H<sub>2</sub>. Como ya ha sido comentado (ver apartado 5.1.3 “Influencia de la temperatura de operación sobre el efecto del CO<sub>2</sub> en LT PEMFCs”), un efecto dilución será difícilmente observable a bajas densidades de corriente [25, 53]. Este efecto cobra importancia a elevadas densidades de corriente, momento en el que el transporte de los reactivos desde los canales de flujo hasta la superficie del catalizador se convierte en un parámetro crítico. Es a partir de 200 mA cm<sup>-2</sup>, cuando la acumulación de CO en el catalizador aumenta, creciendo de este modo el sobrepotencial del sistema. Una vez que se abandona el rango favorable para la electro-oxidación del CO, la presencia de este contaminante en la superficie del Pt tiende a crecer a pesar de la mayor concentración de OH en el Ru. De cualquier forma, los sobrepotenciales obtenidos en este último rango de densidades de corriente usando Pt-Ru, son muy inferiores a aquellos obtenidos bajo las mismas condiciones de operación pero usando Pt como catalizador. De esta forma, a modo de ejemplo, para una densidad de corriente de 400 mA cm<sup>-2</sup>, los sobrepotenciales obtenidos son de 0.035 V y 0.017 V para Pt y Pt-Ru respectivamente. Es decir, a esta densidad de corriente, el uso de una aleación Pt-Ru supone una reducción del sobrepotencial del 51 % aproximadamente. También puede observarse a partir de la Figura 62 como, a partir de 200 mA cm<sup>-2</sup>, los sobrepotenciales obtenidos presentan tendencias muy similares. El uso de Pt-Ru en lugar de Pt como catalizador, mitiga el efecto del contaminante, aunque continúa existiendo la acumulación del mismo sobre todo a elevadas densidades de corriente.

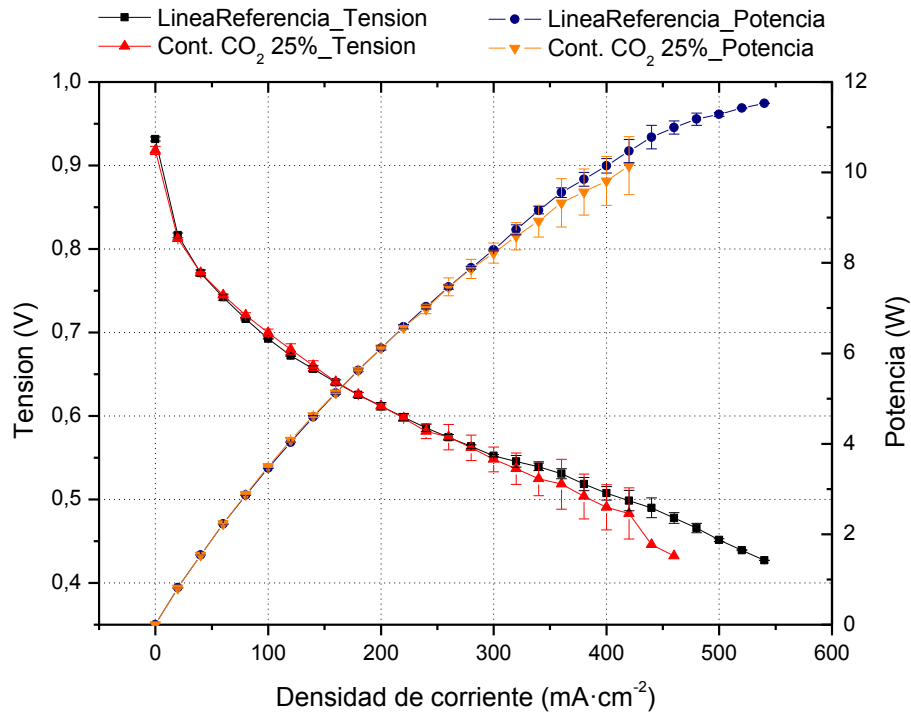


Figura 61. Efecto producido por una mezcla  $H_2/CO_2$  75/25 % en el rendimiento de una PEMFC operando a una  $T=60$  °C. Catalizador Pt-Ru (50/50 %); HR=100 %.  $P = 3$  bar (absolutos).

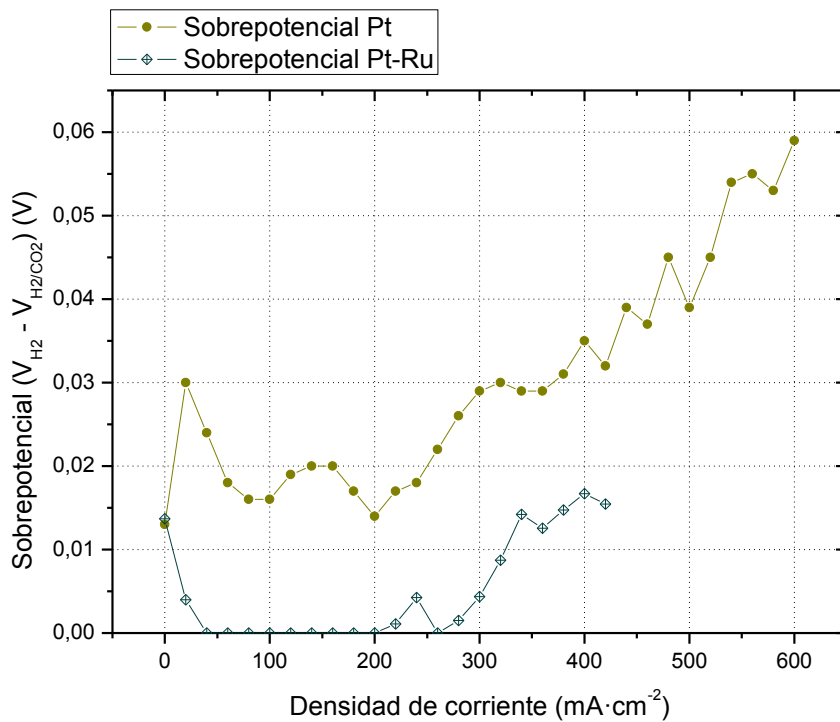


Figura 62. Comparativa de los sobrepotenciales ( $V_{H_2} - V_{H_2/CO_2}$ ) obtenidos para una mezcla  $H_2/CO_2$  75/25 % con Pt y Pt-Ru (50/50 %).

---

### 5.1.6. Estudio de la variación de la tensión en función del tiempo en LT PEMFCs

El objetivo de este ensayo es determinar la variación de la tensión de una PEMFC operando a unas condiciones de operación determinadas y a una densidad de corriente fijada como función del tiempo (ensayo estado estacionario) [90]. La primera etapa será determinar el rendimiento de la pila alimentando H<sub>2</sub> puro durante un tiempo prolongado de operación. Tras este primer ensayo, se realizará un segundo ensayo alimentando una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % y se dejará operar el mismo tiempo que con H<sub>2</sub> puro. La comparación de las tendencias observadas permitirá estudiar el proceso de contaminación con más detalle, aportando datos que complementan los resultados obtenidos a partir de las curvas de polarización.

En particular, para tratar de entender con mayor profundidad el efecto producido por la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible alimentado a una PEMFC, se ha llevado a cabo un ensayo con los parámetros de operación descritos en la Tabla 12:

Parámetro	Descripción	Valor
T	Temperatura de celda	60 °C
I	Densidad de corriente	280 mA cm <sup>-2</sup>
T	Tiempo de operación	420 min (7 h)
P <sub>a</sub>	Presión en ánodo	3 bar (absolutos)
P <sub>c</sub>	Presión en cátodo	3 bar (absolutos)
HR <sub>a</sub>	Humedad relativa en ánodo	100 %
HR <sub>c</sub>	Humedad relativa en cátodo	100 %
λ <sub>a</sub>	Estequiometría en ánodo	1.5
λ <sub>c</sub>	Estequiometría en cátodo	2

*Tabla 12. Condiciones de operación para la evaluación de la tensión en función del tiempo de operación en LT PEMFCs.*

Los resultados obtenidos quedan reflejados en la Figura 63. A partir de ésta puede observarse un decrecimiento del valor de la tensión al aumentar el tiempo de operación sea cual sea el combustible utilizado. Como medida de precaución, el ensayo en el que se usó una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % como combustible se finalizó antes de las 7 horas ya que, aproximadamente a las 5 horas de ensayo, se supera el nivel de la tensión mínimo recomendado por el fabricante (0.4 V).

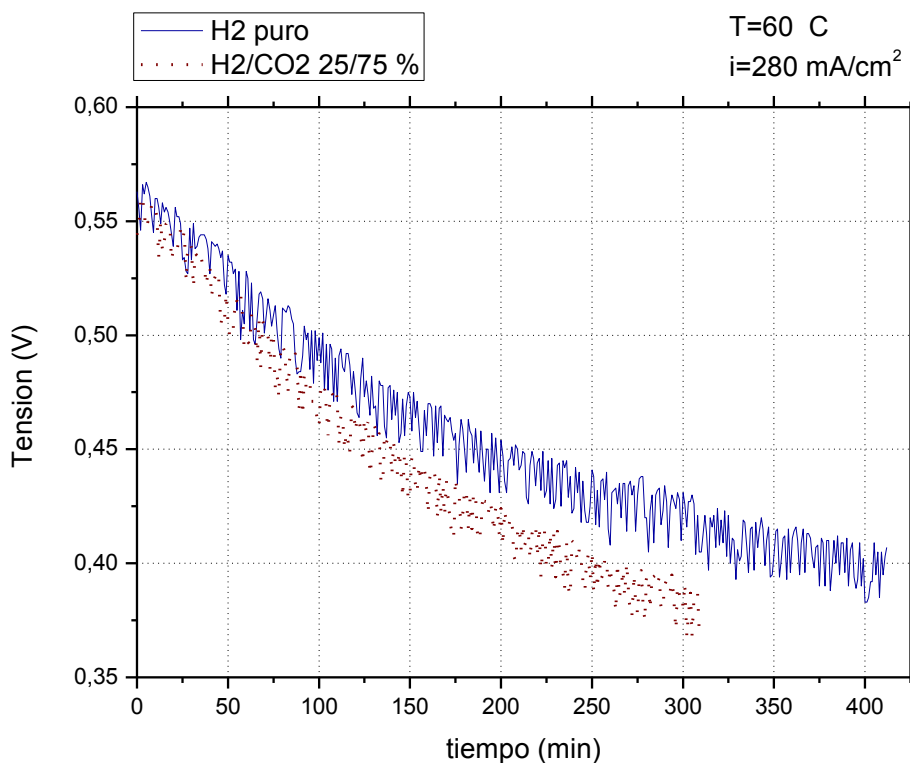


Figura 63. Variación de la tensión (V) en función del tiempo (t) a  $i=280 \text{ mA cm}^{-2}$  y  $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (—)  $\text{H}_2$  puro; (.....)  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  75/25 %.

A partir de la figura anterior (Figura 63) puede comprobarse a simple vista que la diferencia entre la tensión de la experiencia con  $\text{H}_2$  puro y aquella en la que se usó una mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  aumenta al incrementarse el tiempo de operación. Debido a la dilución del  $\text{H}_2$ , es lógico que la tensión del ensayo en el que se usó la mezcla sea menor que con  $\text{H}_2$  puro. Sin embargo, si sólo existiera un efecto dilución a consecuencia de la presencia de  $\text{CO}_2$  en el combustible, las caídas de tensión de las dos experiencias, con  $\text{H}_2$  puro y con la mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  75/25 %, deberían seguir una tendencia similar y de forma paralela una a la otra. A partir de los resultados puede comprobarse de forma cualitativa que la presencia de  $\text{CO}_2$  en el combustible provoca una degradación del rendimiento de la pila más rápida que si se alimentara  $\text{H}_2$  puro. Este fenómeno puede ser explicado si se acepta la presencia de CO producido a partir de la RWGS (Reacción 9 y Reacción 10), el cual tiende a acumularse en la superficie del catalizador, tanto más a medida que aumenta el tiempo de exposición al mismo [47]. A su vez, la densidad de corriente se mantuvo en un valor lo suficientemente elevado como para que la acumulación de CO sea

---

observable. De este modo, la producción y acumulación de dicho contaminante en la superficie del Pt es mucho más probable lo cual reforzaría la conclusión de que efectivamente existe una producción de CO a partir de la reacción entre el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>. La acumulación de CO continuará a medida que avanza el tiempo de operación hasta que se alcance un punto en que la superficie del catalizador quedará saturada por lo que se dificultará la RWGS, deteniéndose la producción de CO.

### 5.1.7. Estudio de los procesos de regeneración en LT PEMFCs

*Tras cada proceso de contaminación usando mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, se usan dos métodos de métodos de regeneración diferentes para tratar de desorber el CO de la superficie del del catalizador. En apartados anteriores ya se han discutido los detalles relacionados con la con la regeneración usando H<sub>2</sub> puro (*

Figura 53 y Figura 57) [52]. Estudiando estos resultados, se llegó a la conclusión que no es posible o es muy difícil recuperar completamente las prestaciones de la línea de referencia tan sólo usando H<sub>2</sub> puro como combustible. Por lo tanto, haría falta algún otro método de regeneración de la membrana contaminada que permita recuperar el rendimiento inicial de la pila. Como alternativa al uso de H<sub>2</sub> puro, puede usarse aire como agente regenerador. El oxígeno (O<sub>2</sub>) puede reaccionar con el CO adsorbido para formar CO<sub>2</sub> a través del mecanismo de reacción de Langmuir-Hinshelwood (Reacción 17 y Reacción 18). A la misma vez, si el O<sub>2</sub> reacciona con átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie del Pt (Reacción 19), puede formarse agua la cual favorece la electro-oxidación descrita por la Reacción 11, Reacción 12 y Reacción 13 [15, 42, 45].



Una vez que el proceso de contaminación ha finalizado, las conducciones del banco de ensayos son purgadas con N<sub>2</sub>. Seguidamente se alimenta aire húmedo al ánodo contaminado. Tras 1 hora trabajando en estas condiciones, el sistema es purgado de nuevo con N<sub>2</sub> y se realiza una curva de polarización con H<sub>2</sub> puro para



determinar el grado de regeneración. La Figura 64 y Figura 65 muestran las curvas de polarización obtenidas con H<sub>2</sub> puro tras el proceso de regeneración alimentando aire al ánodo contaminado a una T=60 °C y T=40 °C respectivamente. Los resultados muestran que, tras el proceso de regeneración con aire, el CO adsorbido se elimina completamente de la superficie del catalizador de forma que se recupera el rendimiento de la membrana completamente. Este hecho apoya la idea de la existencia de CO adsorbido en la superficie del Pt, el cual ha sido producido a partir de la RWGS. En presencia de O<sub>2</sub>, el CO es rápidamente oxidado a CO<sub>2</sub> el cual abandona la superficie del catalizador favoreciéndose la adsorción del H<sub>2</sub>.

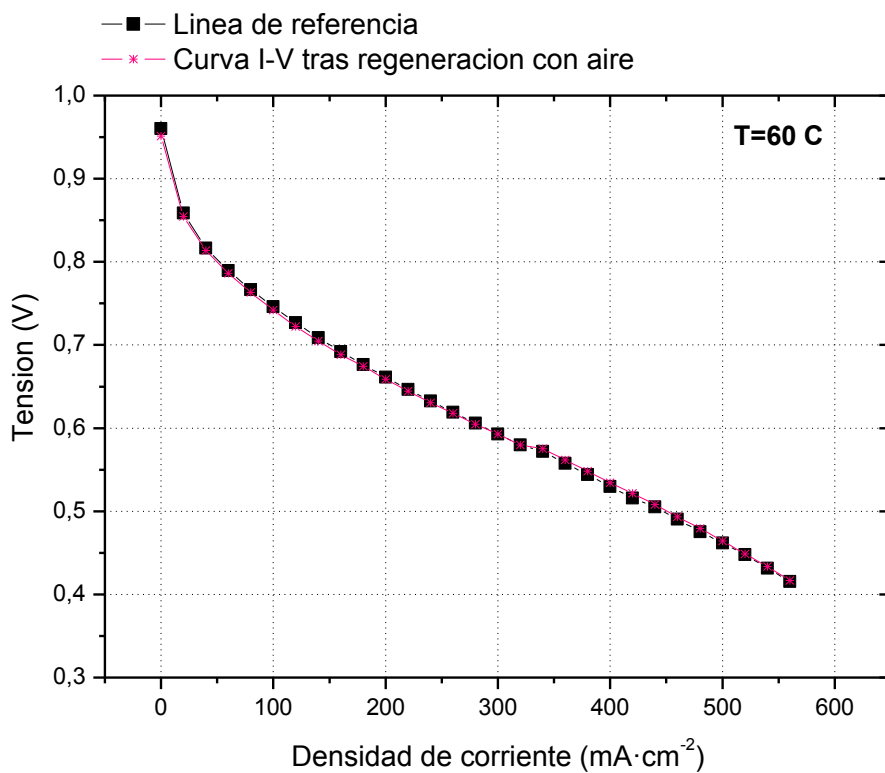


Figura 64. Comparación de la línea de referencia y la curva I-V obtenida tras el proceso de regeneración alimentando aire al ánodo contaminado con una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 %.

T=60°C. HR = 100 %. P = 3 bar (absolutos).

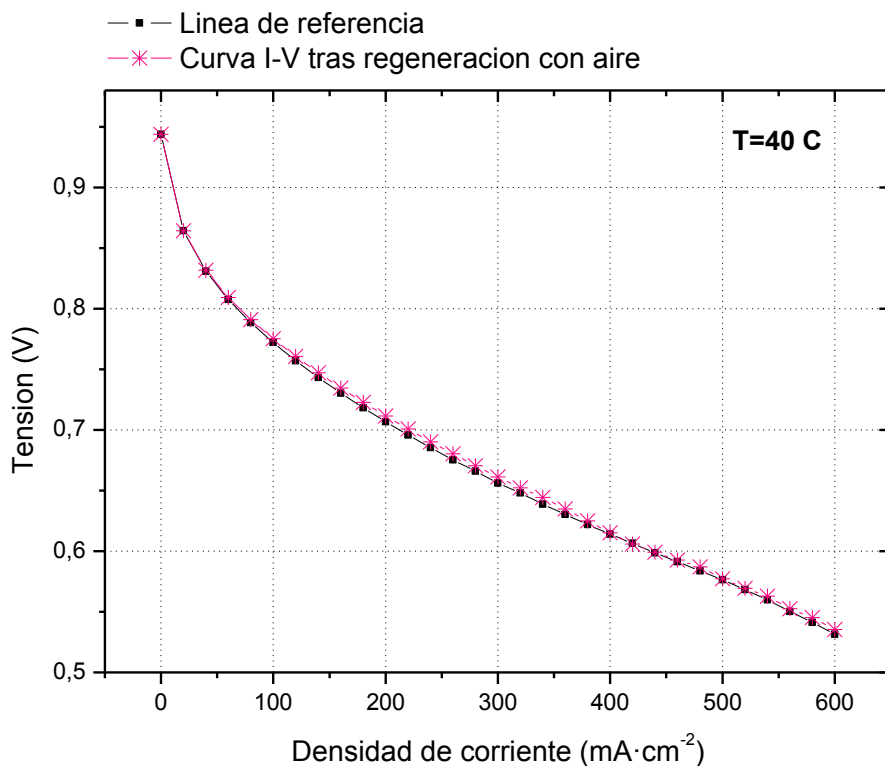


Figura 65. Comparación de la línea de referencia y la curva I-V obtenida tras el proceso de regeneración alimentando aire al ánodo contaminado con una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 %.  
 T=40°C. HR = 100 %. P = 3 bar (absolutos).

## 5.2. INFLUENCIA DEL CO<sub>2</sub> EN HT PEMFCS

### 5.2.1. Resumen

La reacción RWGS es endotérmica, es decir, la formación de CO a partir de la misma se ve favorecida al incrementar la temperatura de operación. En el capítulo anterior se mostró cómo la degradación sufrida por la presencia de CO<sub>2</sub> es mayor a 60 °C que a 40 °C. Debido a la dependencia de la degradación sufrida por el sistema con la temperatura, es de gran relevancia el estudio de este contaminante en HT PEMFCs, ya que es lógico pensar que un incremento tan elevado de la temperatura pueda conllevar una mayor producción de CO. Es necesario por tanto determinar si es posible alcanzar concentraciones de este contaminante lo suficientemente elevadas, que generen pérdidas en el sistema que obliguen a disminuir la concentración de CO<sub>2</sub> del combustible antes de una operación normal. A la misma vez, como ya se ha mencionado con anterioridad, un aumento de la temperatura a la

---

que trabaja la PEMFC favorece la desorción del CO lo cual es beneficioso para el rendimiento global de la celda. Por tanto, para determinar con exactitud el impacto que puede originar la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible, es necesario evaluar en detalle el efecto que un aumento de la temperatura provoca en el proceso de contaminación.

Este capítulo muestra un estudio experimental en el que se evalúa el efecto que produce la presencia de CO<sub>2</sub> en el H<sub>2</sub> alimentado a una HT PEMFC. Se realiza un análisis de la dependencia de la degradación observada y la concentración de CO<sub>2</sub> a distintas temperaturas de operación (122 °C y 160 °C) a partir de la comparación de las curvas de polarización características. A su vez, se discute la influencia de la temperatura de operación tanto en la producción de CO a partir de la reacción RWGS como en la desorción del mismo de la superficie del catalizador. Finalmente, se muestra la efectividad de diferentes métodos de regeneración de la membrana contaminada.

### **5.2.2. Efecto del CO<sub>2</sub> a T = 160 °C**

Para determinar el efecto que ejerce la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible alimentado a una PEMFC que opera a T=160 °C, se han usado diferentes concentraciones de mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. La Figura 66, Figura 67 y Figura 68 muestran las curvas de polarización de una HT PEMFC operando con H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10 %, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % y H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 50/50 % respectivamente. A su vez, a partir de la Figura 69 puede observarse la comparativa existente entre los sobrepotenciales (diferencia entre la tensión del sistema alimentado con H<sub>2</sub> puro y aquella tensión obtenida al usar la mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> como combustible) para las distintas situaciones estudiadas.

Analizando la Figura 66, se observa claramente que incluso bajas concentraciones de CO<sub>2</sub> en el H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10 %) producen una degradación de las prestaciones de la pila. Las Figura 67 y Figura 68 muestran cómo esta pérdida de rendimiento es mayor a medida que aumenta la concentración del contaminante.

---

La Figura 69 permite analizar este efecto con mayor detalle. Esta figura muestra la diferencia entre la tensión de la pila alimentada con H<sub>2</sub> puro (línea de referencia) y la tensión de celda una vez el sistema es alimentado con una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, o lo que es lo mismo, muestra el sobrepotencial originado a causa del CO<sub>2</sub>. De esta forma, se obtiene una medida relativa de las pérdidas que experimenta la pila. Así, para una densidad de corriente de 400 mA cm<sup>-2</sup>, los sobrepotenciales obtenidos para las mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10 %, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % y H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 50/50 % son 0.017, 0.020 y 0.029 V respectivamente. Si se analiza el caso más desfavorable de los estudiados, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 50/50 % a una densidad de corriente  $i = 600 \text{ mA cm}^{-2}$ , se comprueba que la pérdida de potencia de la PEMFC es de aproximadamente 7.35 %.

La pérdida de tensión causada por la presencia de CO<sub>2</sub> es mayor a medida que se incrementa la densidad de corriente (Figura 66, Figura 67, Figura 68 y Figura 69). Considerando que la degradación existente es tan sólo causada por un efecto dilución, este comportamiento es razonable ya que a elevadas densidades de corriente, momento en el que el transporte de los reactivos es crítico, un aumento de la resistencia a la difusión del H<sub>2</sub> debido a una dilución del combustible afectaría de forma mucho más significativa que a bajas densidades de corriente, momento en el cual las pérdidas por concentración no son dominantes. Si se considera que, además de un efecto dilución, existe una producción de CO a partir de la reacción RWGS, la existencia de mayores sobrepotenciales a medida que aumenta la densidad de corriente puede explicarse debido a la naturaleza acumulativa en el proceso de adsorción del CO [47]. Mientras exista una concentración suficiente de CO<sub>2</sub> en el combustible, habrá una producción de CO que se adsorberá preferencialmente en la superficie del catalizador produciendo mayores pérdidas de tensión a medida que aumenta el tiempo de exposición. Además, a medida que la densidad de corriente aumenta, la electro-oxidación del CO es más difícil debido a la disminución de lugares activos asociados a grupos OH. Esto favorece el proceso de contaminación y, de este modo, disminuye el rendimiento de la PEMFC. En siguientes apartados se discutirá con más detalle la influencia y contribución del efecto dilución y la formación de CO en el proceso de contaminación por CO<sub>2</sub>.

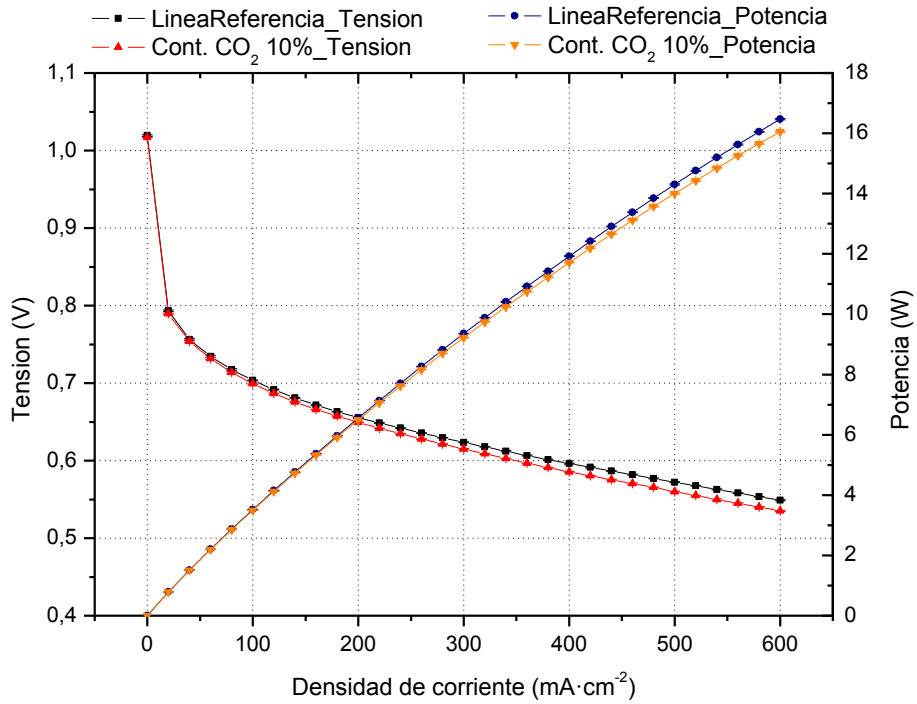


Figura 66. Rendimiento HT PEMFC alimentada con mezcla  $H_2/CO_2$  90/10 % a una  $T=160$  °C.  $P_a=P_c=2$  bar (absolutos);  $\lambda_a=1.5$ ;  $\lambda_c=2$ ; Sin humidificación.

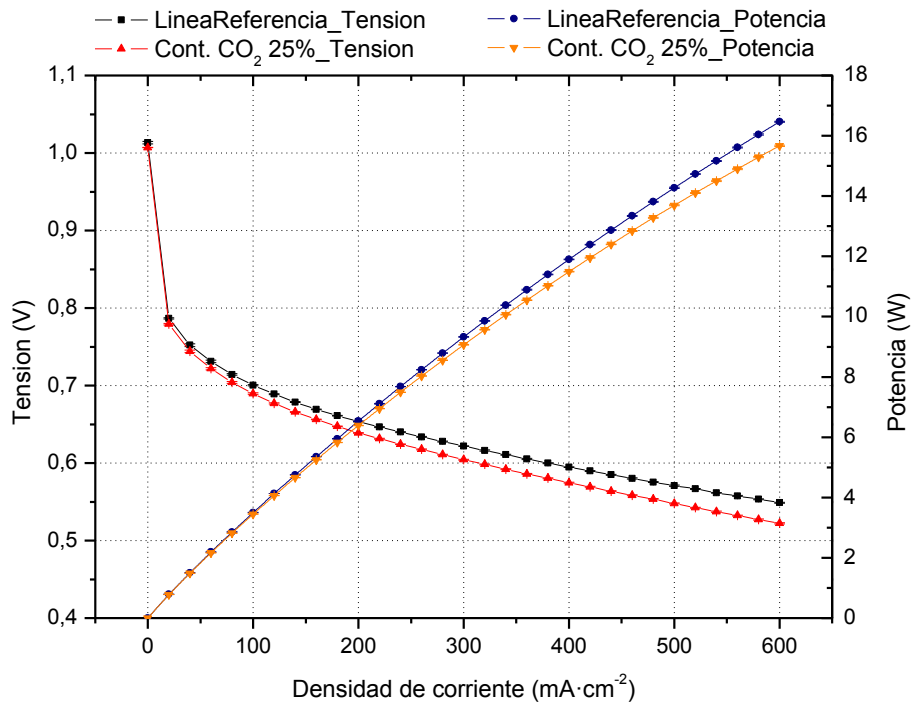


Figura 67. Rendimiento HT PEMFC alimentada con mezcla  $H_2/CO_2$  75/25 % a una  $T=160$  °C.  $P_a=P_c=2$  bar (absolutos);  $\lambda_a=1.5$ ;  $\lambda_c=2$ ; Sin humidificación.

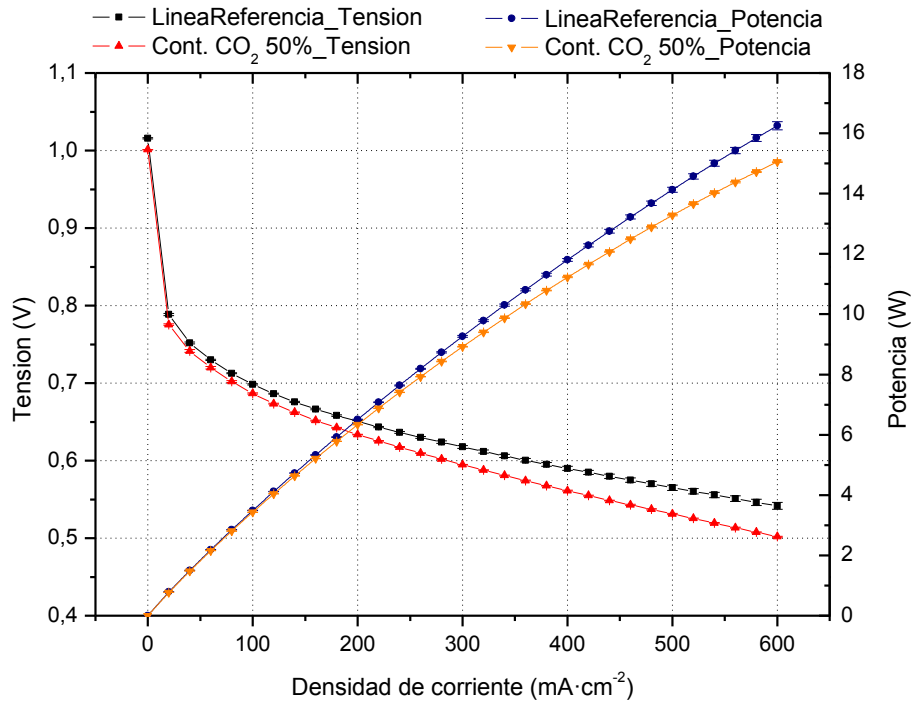


Figura 68. Rendimiento HT PEMFC alimentada con mezcla  $H_2/CO_2$  50/50 % a una  $T=160$  °C.  $P_a=P_c=2$  bar (absolutos);  $\lambda_a=1.5$ ;  $\lambda_c=2$ ; Sin humidificación.

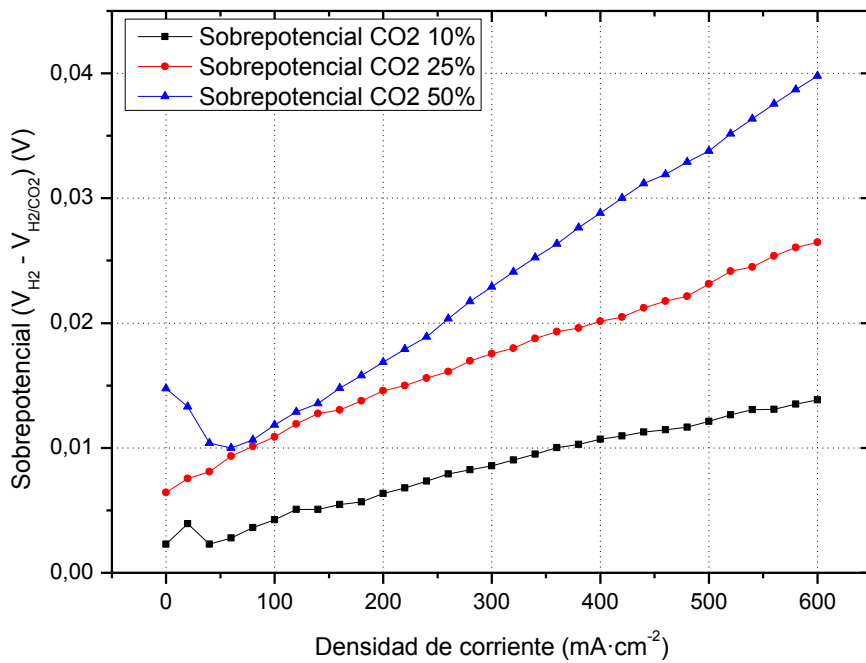


Figura 69. Comparativa de los sobrepotenciales ( $V_{H_2} - V_{H_2/CO_2}$ ) obtenidos para mezclas  $H_2/CO_2$  90/10 %,  $H_2/CO_2$  75/25 %,  $H_2/CO_2$  50/50 % a  $T=160$  °C.

---

### 5.2.3. Efecto del CO<sub>2</sub> a T = 122 °C

Para determinar el efecto que ejerce la temperatura en el proceso de contaminación por CO<sub>2</sub> en HT PEMFCs, además de los estudios llevados a cabo a una temperatura de 160 °C, también se ha analizado el rendimiento de la pila a 122 °C para todas las mezclas anteriormente estudiadas (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10 %, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % y H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 50/50 %) (Figura 70, Figura 71 y Figura 72). A su vez, y de forma similar a lo realizado para el estudio a T=160 °C, la Figura 73 muestra la diferencia de tensión para el caso en que el combustible es H<sub>2</sub> puro y la tensión usando una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Se observa que para una mezcla de H<sub>2</sub> con 10% de CO<sub>2</sub>, la pérdida de tensión del sistema es poco apreciable en todo el rango de densidades de corriente estudiado. Es a partir de una concentración de CO<sub>2</sub> de 25% en H<sub>2</sub> cuando comienza a observarse una pérdida de rendimiento del sistema, aumentando éste ligeramente a medida que aumenta la densidad de corriente a la que trabaja la celda. A partir de la Figura 69 se observa claramente cómo a T=160 °C los sobrepotenciales representados aumentan al incrementarse la densidad de corriente. Sin embargo, a T=122 °C (Figura 73) el aumento de dichos sobrepotenciales no es tan acusado y sólo puede observarse para mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % y 50/50 %. En el apartado “Influencia de la temperatura de operación sobre el efecto del CO<sub>2</sub> en HT PEMFCs” se estudiará con mayor detalle la influencia de la temperatura de operación en el proceso de contaminación con CO<sub>2</sub>.

### 5.2.4. Influencia de la temperatura de operación sobre el efecto del CO<sub>2</sub> en HT PEMFCs

La Figura 74, Figura 75 y Figura 76 permiten comparar los sobrepotenciales obtenidos al alimentar distintas mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> a T= 122 °C y T=160 °C para así poder evaluar el efecto de la temperatura de operación en el proceso de contaminación. A partir de las figuras anteriormente mencionadas, se comprueba que existen dos comportamientos diferentes según el rango de densidades de corriente en el que se trabaja. A bajas densidades de corriente ( $i < 200 \text{ mA cm}^{-2}$  para mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10 y 75/25 %;  $i < 300 \text{ mA cm}^{-2}$  para mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 50/50 %), los sobrepotenciales obtenidos a T=122 °C son mayores que a T=160 °C. Sin embargo, a densidades de corriente mayores, el comportamiento observado es el contrario, es

decir, los sobrepotenciales obtenidos trabajando a  $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$  son superiores a aquellos que se obtienen al trabajar a una temperatura  $T=122\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

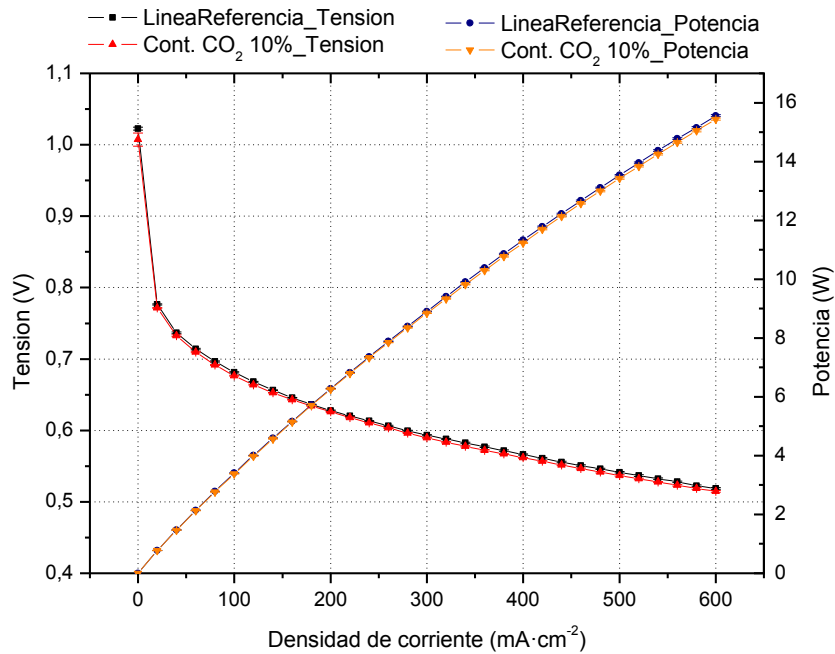


Figura 70. Rendimiento HT PEMFC alimentada con mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  90/10 % a una  $T=122\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $P_a=P_c=2\text{ bar}$  (absolutos);  $\lambda_a=1.5$ ;  $\lambda_c=2$ ; Sin humidificación.

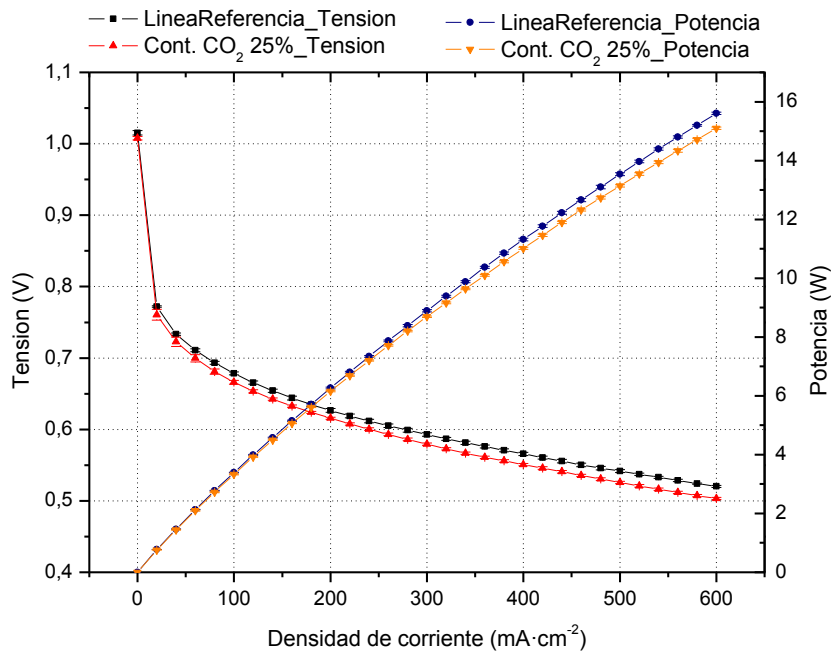


Figura 71. Rendimiento HT PEMFC alimentada con mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  75/25 % a una  $T=122\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $P_a=P_c=2\text{ bar}$  (absolutos);  $\lambda_a=1.5$ ;  $\lambda_c=2$ ; Sin humidificación.



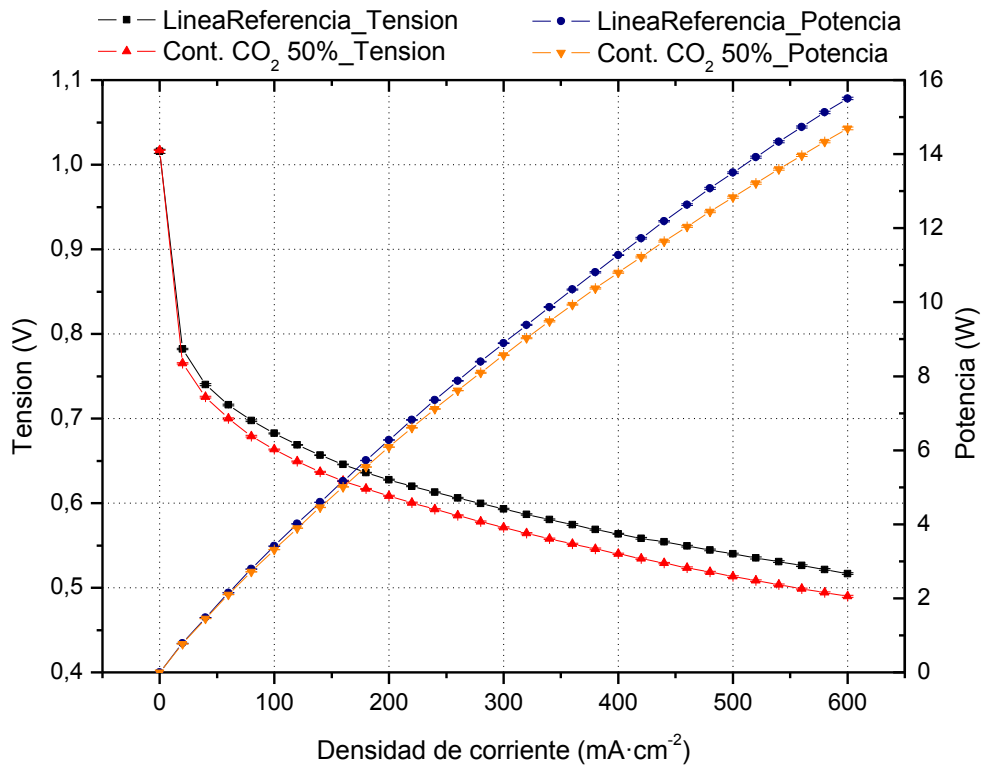


Figura 72. Rendimiento HT PEMFC alimentada con mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 50/50 % a una T=122 °C. P<sub>a</sub>=P<sub>c</sub>= 2 bar (absolutos); λ<sub>a</sub>=1.5; λ<sub>c</sub>=2; Sin humidificación.

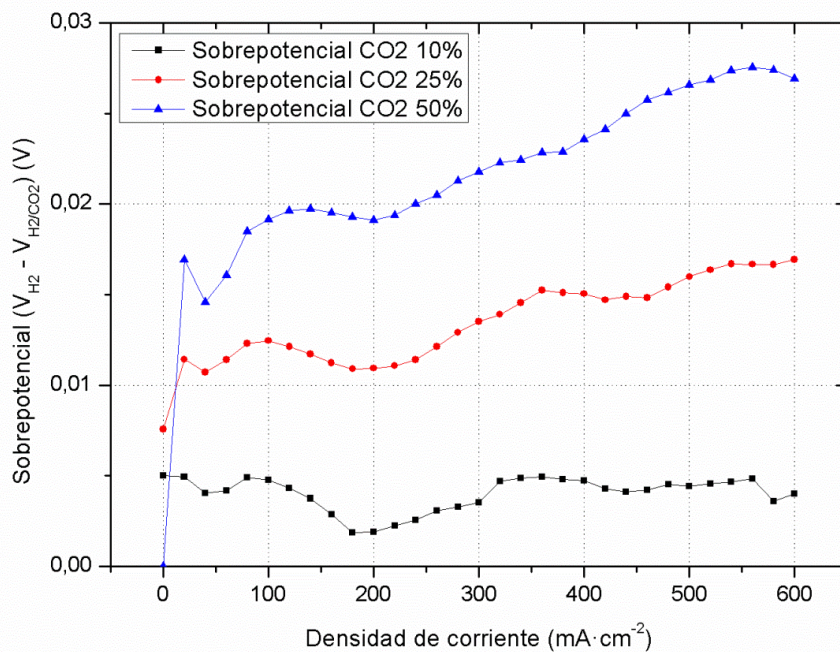


Figura 73. Comparativa de los sobrepotenciales ( $V_{H_2} - V_{H_2/CO_2}$ ) obtenidos para mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10 %, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 %, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 50/50 % a T=122 °C.

---

El comportamiento observado a elevadas densidades de corriente (sobrepotencial a alta temperatura mayor que sobrepotencial a baja temperatura) no podría ser explicado tan sólo considerando la existencia de un efecto dilución causado por la presencia de  $\text{CO}_2$  en el seno del  $\text{H}_2$ . Es bien sabido que, dentro del rango permitido por la naturaleza de los materiales (120-200 °C), el rendimiento de una HT PEMFC aumenta al incrementarse la temperatura de operación. A su vez, un aumento de la temperatura de trabajo incrementaría los coeficientes de difusión de los reactivos, lo cual mejoraría el rendimiento del sistema, sobre todo a elevadas densidades de corriente donde las pérdidas por transporte son predominantes [33, 38, 39].

Sin embargo, este comportamiento observado sí puede ser explicado si se considera la formación de CO a partir de la reacción RWGS (Reacción 9 y Reacción 10). A elevadas densidades de corriente, la electro-oxidación del CO se ve desfavorecida debido a la creciente escasez de grupos OH adyacentes al CO adsorbido, es decir, el sistema estaría en un rango de operación en el cual la desorción del CO producido es menor. Por lo tanto, en estas condiciones de operación, existe una producción y acumulación de CO. Debido a la naturaleza endotérmica de la reacción RWGS, la producción de CO será mayor a medida que se incrementa la temperatura de trabajo, con lo que las pérdidas de tensión aumentarán con la temperatura.

Si sólo se tuviera en cuenta la mayor producción de CO al aumentar la temperatura, la degradación sufrida a  $T=160$  °C debería ser mayor que a  $T=122$  °C en todo el rango de densidades de corriente. Sin embargo, los resultados muestran que para todas las mezclas analizadas, existe un rango a bajas densidades de corriente en el cual los sobrepotenciales obtenidos para  $T=122$  °C son mayores que aquellos obtenidos a  $T=160$  °C, a pesar de la mayor producción de CO a esta última temperatura.

---

Para el estudio del comportamiento de la celda a bajas densidades de corriente, hay que considerar varios fenómenos que tienen lugar simultáneamente dentro del sistema. Por un lado se tiene la producción de CO a partir de la reacción RWGS. Como ya se ha comentado, esta reacción es endotérmica por lo que un aumento de la temperatura desplazaría la reacción hacia la formación de los productos, es decir, hacia una mayor formación de CO. Por otra parte, un aumento de la temperatura también favorecería la electro-oxidación del posible CO producido, o lo que es lo mismo, se liberarían los espacios catalíticos ocupados por el contaminante. Por tanto, el proceso de contaminación del catalizador y la degradación sufrida por la pila dependen directamente de la relación “*producción de CO/electro-oxidación de CO*”. A partir de los resultados obtenidos queda claro que, a elevadas densidades de corriente, el incremento de la producción de CO debido a la temperatura es mayor que el incremento de la electro-oxidación del mismo. Sin embargo, para densidades de corriente menores, la celda estaría en un rango de tensiones en el cual es favorable la electro-oxidación del CO por lo que su grado de contribución a la relación anteriormente descrita aumenta. Así, a pesar de que la producción de CO a  $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$  es mayor que a  $T=122\text{ }^{\circ}\text{C}$ , también lo es, y en mayor medida, la electro-oxidación de éste. Esto hace que, a estas condiciones de operación específicas ( $i < 200\text{ mA cm}^{-2}$  para mezclas  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  90/10 y 75/25 %;  $i < 300\text{ mA cm}^{-2}$  para mezclas  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  50/50 %), las pérdidas registradas a  $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$  sean menores que a  $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A partir de los resultados mostrados en la Figura 74, Figura 75 y Figura 76, puede comprobarse también que para mezclas  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de composición 90/10 % y 75/25 %, el valor de la densidad de corriente por debajo del cual los sobrepotenciales a  $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$  son menores que a  $T=122\text{ }^{\circ}\text{C}$  es aproximadamente de  $150\text{ mA cm}^{-2}$  mientras que, para una mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de 50/50 %, este valor aumenta hasta alcanzar un valor próximo a  $300\text{ mA cm}^{-2}$ . Es importante considerar que en una mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de 50/50 %, el grado de dilución del  $\text{H}_2$  es mayor que en mezclas con menor concentración de  $\text{CO}_2$  y contra mayor sea esta dilución, más importancia cobrará el coeficiente de difusión del  $\text{H}_2$ . Los coeficientes de difusión de los reactivos aumentan al incrementarse la temperatura [33, 38, 39]. Así, un aumento de temperatura mejoraría, además de la electro-oxidación del CO, la

difusión del H<sub>2</sub> a la superficie del catalizador, lo que se traduciría en un incremento en el rango en el cual trabajar a T=160 °C es más beneficioso que a T=122 °C.

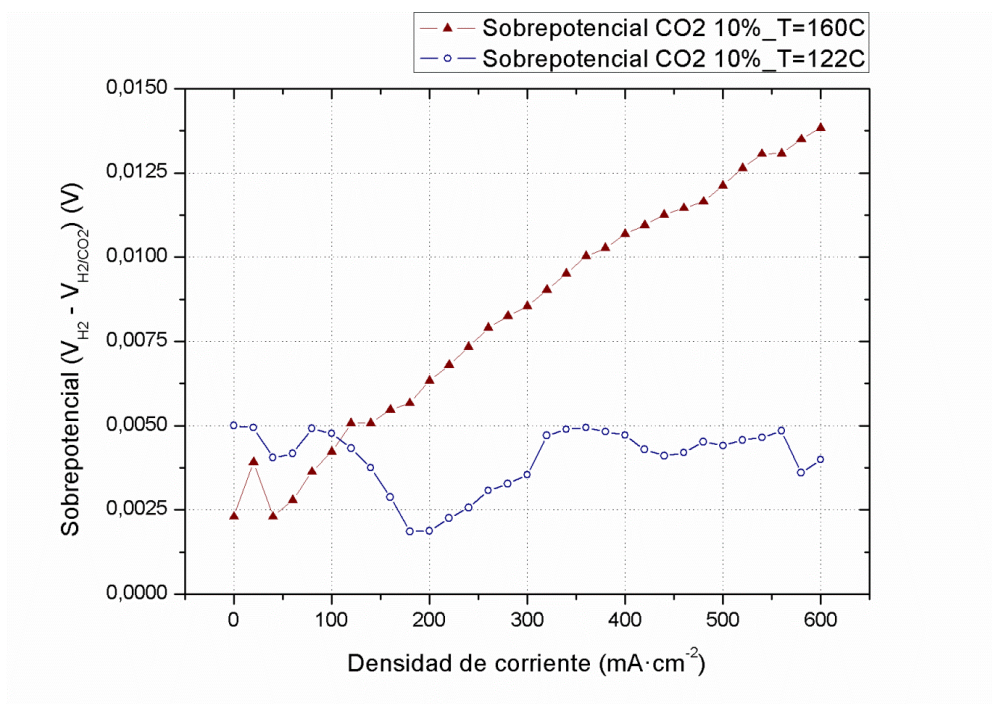


Figura 74. Comparativa de los sobrepotenciales obtenidos a T=122 °C y T=160 °C para mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10 %.

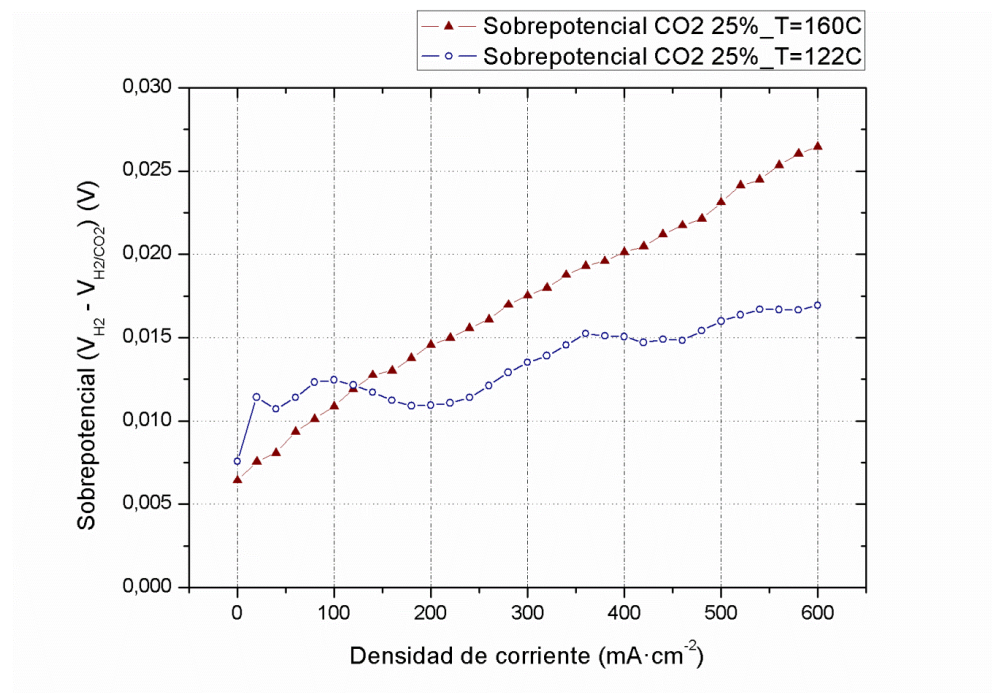


Figura 75. Comparativa de los sobrepotenciales obtenidos a T=122 °C y T=160 °C para mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 %.

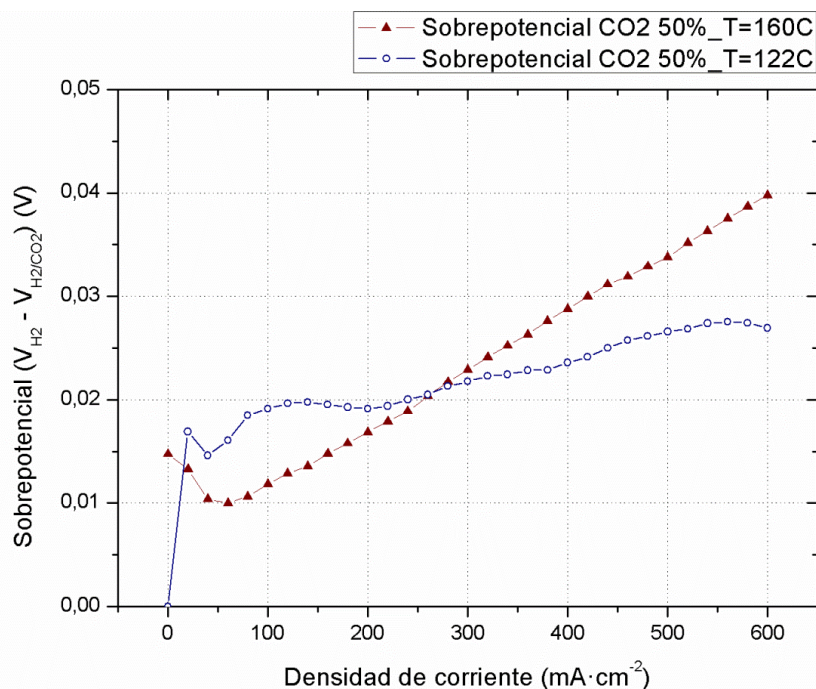


Figura 76. Comparativa de los sobrepotenciales obtenidos a  $T=122\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$  para mezclas  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  50/50 %.

### 5.2.5. Comparativa del efecto del $\text{CO}_2$ en LT y HT PEMFCs

La Figura 77 muestra los sobrepotenciales obtenidos al alimentar una mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  75/25 % tanto en LT PEMFCs (40 y 60  $^{\circ}\text{C}$ ) como en HT PEMFCs (122 y 160  $^{\circ}\text{C}$ ). La degradación obtenida para PEMFCs que trabajan a alta temperatura es inferior a aquella obtenida al trabajar a  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, existe un rango de densidades de corriente (0-350  $\text{mA cm}^{-2}$ ) en el cual, debido a que la producción de CO a partir de la reacción RWGS es casi inexistente, el sobrepotencial obtenido al trabajar a  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$  es menor que al trabajar a temperaturas de operación muy superiores (122 y 160  $^{\circ}\text{C}$ ). Por el contrario, a densidades de corriente superiores a 350  $\text{mA cm}^{-2}$  se abandona el rango de operación en el cual es favorable la desorción del CO, incrementándose la producción de CO que tiende a acumularse en la superficie del catalizador. Así, a elevadas densidades de corriente ( $i>350\text{ mA cm}^{-2}$ ), las pérdidas de tensión a  $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$  superarían aquellas obtenidas en el rango de altas temperaturas. Estos resultados ponen de manifiesto el importante papel que juega la temperatura de operación en el proceso de contaminación causado por la presencia de  $\text{CO}_2$  en el combustible.

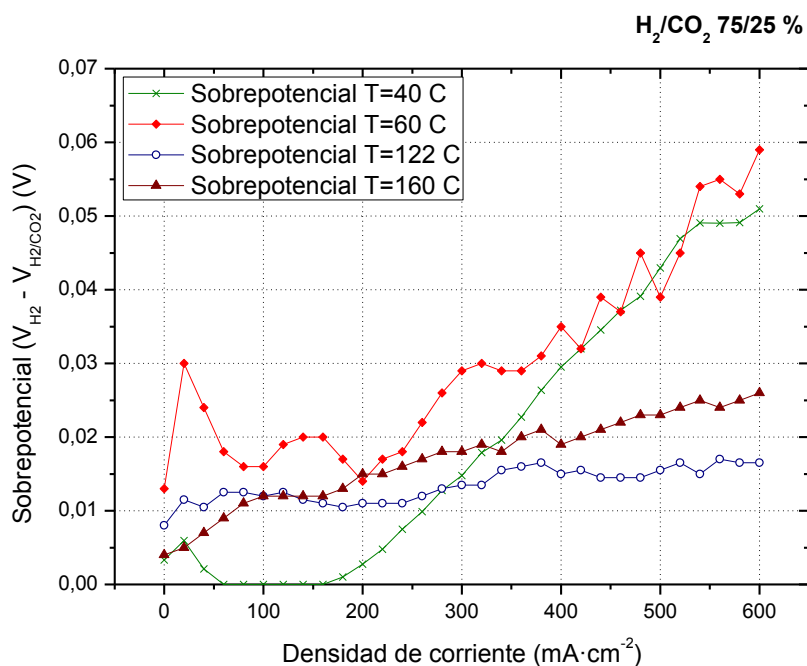


Figura 77. Pérdidas de tensión causadas al usar una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % como combustible en LT PEMFCs (40 y 60 °C) y HT PEMFCs (122 y 160 °C).

En este punto, es importante destacar que en la comparativa realizada no sólo debe tenerse en cuenta el efecto de la temperatura de operación, sino que también hay que considerar que los elementos que componen las LT y HT PEMFCs (membranas, catalizador, electrodos,...) son completamente diferentes. Esto significa que las diferencias mostradas anteriormente son causadas por un conjunto de diferentes variables, entre las que se encuentra la temperatura de operación.

### 5.2.6. Estudio de los procesos de regeneración en HT PEMFCs

Una vez termina el proceso de contaminación, la celda es alimentada con H<sub>2</sub> puro, operando de forma normal para la obtención de una nueva curva de polarización. A continuación, se compara la nueva curva de polarización obtenida con aquella construida antes del periodo de contaminación (línea de referencia). De este modo, es posible determinar el grado de regeneración que se obtiene una vez se elimina la presencia del contaminante. La Figura 78 muestra el grado de regeneración que se obtiene al alimentar H<sub>2</sub> puro tras el proceso de contaminación a una temperatura de operación de 122 °C. A partir de esta figura, se observa que, para todas las mezclas usadas, el grado de regeneración es de aproximadamente el

---

100%. Esto indica que, una vez que desaparece la presencia del contaminante ( $\text{CO}_2$ ), el CO adsorbido en la superficie del catalizador es oxidado rápidamente, recuperándose las prestaciones de la línea de referencia. En este caso, la producción de CO, y por tanto su acumulación, es muy limitada, por lo que eliminar la presencia del  $\text{CO}_2$  en el combustible y trabajar a alta temperatura es suficiente para recuperar los lugares catalíticos ocupados por el monóxido.

De forma similar, a partir de la Figura 79 puede analizarse el grado de regeneración que se alcanza al eliminar el  $\text{CO}_2$  del combustible a una  $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ . En este caso, usar  $\text{H}_2$  puro tras contaminar la membrana con una mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  90/10 % permite regenerarla casi al 100 %. Sin embargo, para mezclas  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  75/25 % y  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  50/50 %, una regeneración de 100 % sólo se consigue a bajas densidades de corriente, mientras que a altas, la regeneración no es inmediata por lo que habría que seguir operando con  $\text{H}_2$  puro para poder alcanzar el rendimiento de la línea de referencia (Figura 80 y Figura 81). Este comportamiento confirma la teoría de que existirá una mayor producción de CO al aumentar la temperatura de operación, dificultándose, de este modo, la regeneración.

T=122 C

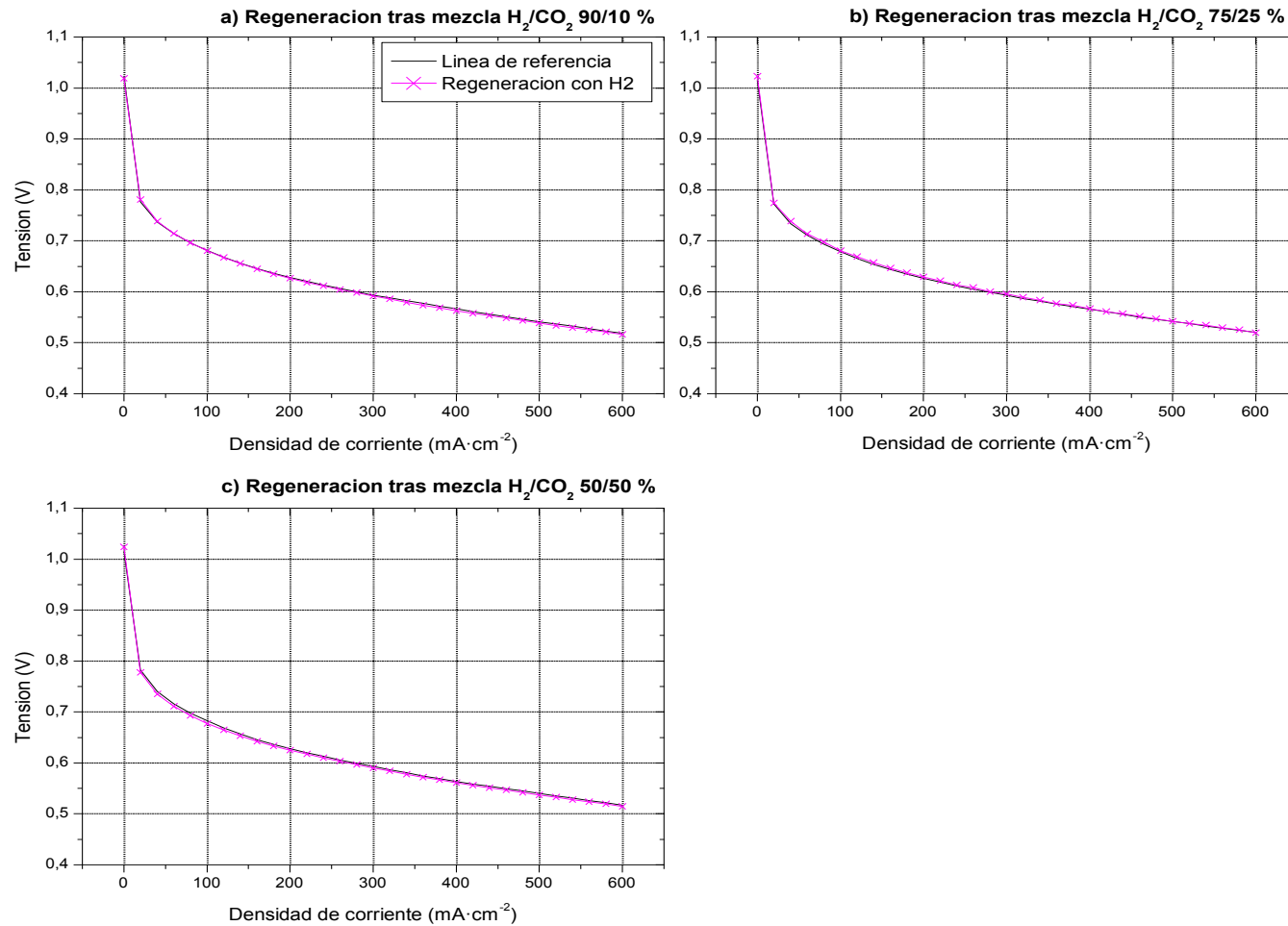


Figura 78. Grado de regeneración tras periodo de contaminación a T=122 °C. a) Regeneración tras alimentar mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10 %; b) Regeneración tras alimentar mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 %; c) Regeneración tras alimentar mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 50/50 %.



T=160 C

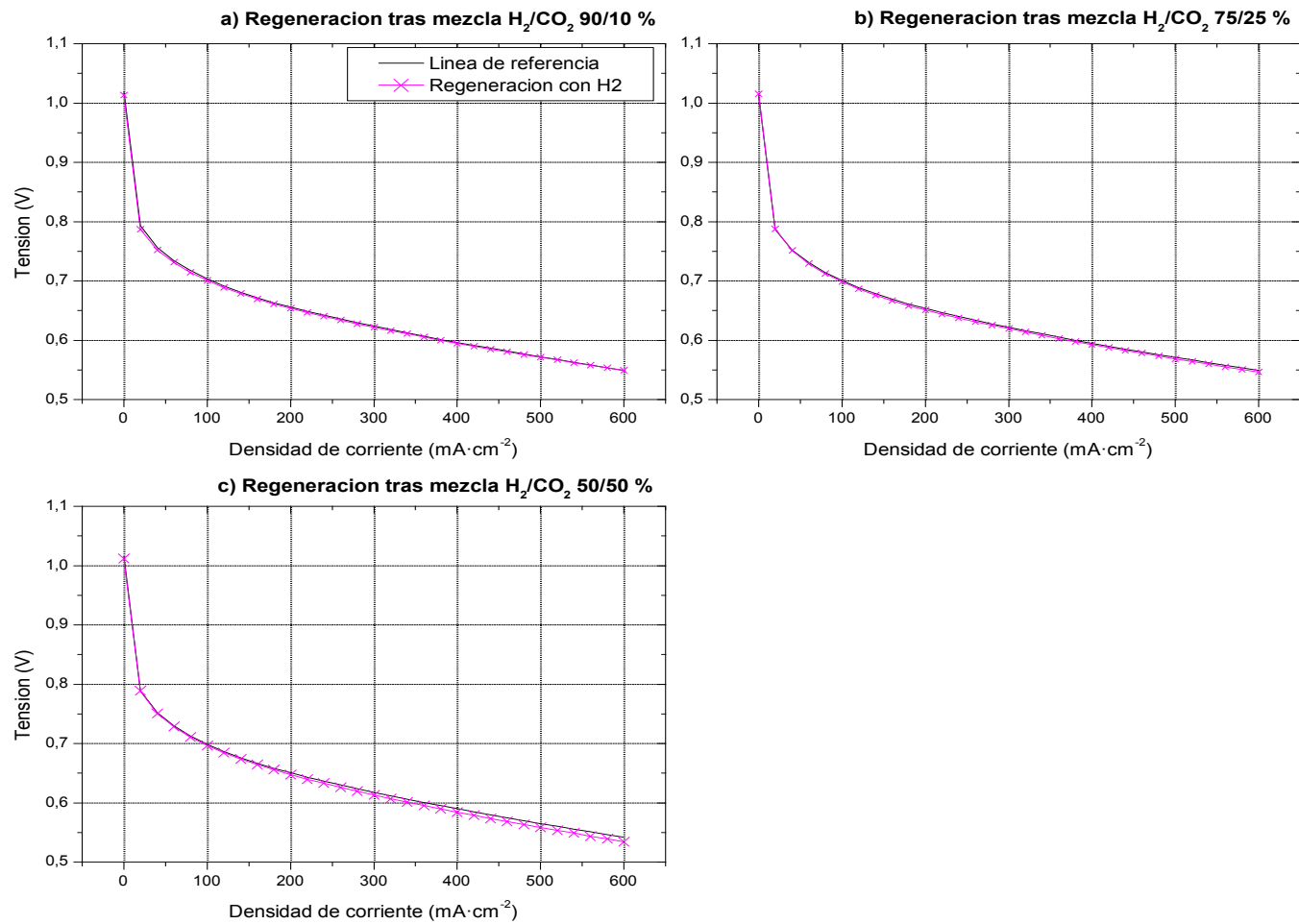


Figura 79. Grado de regeneración tras periodo de contaminación a T=160 °C. a) Regeneración tras alimentar mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10 %; b) Regeneración tras alimentar mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 %; c) Regeneración tras alimentar mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 50/50 %

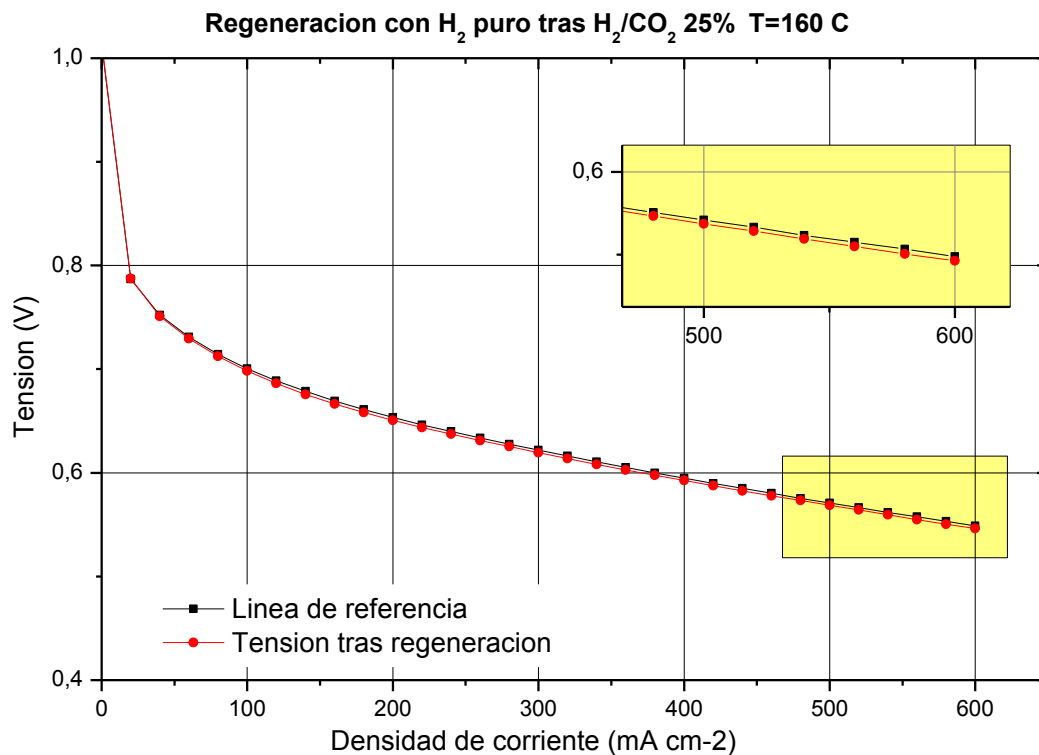


Figura 80. Detalle regeneración con H<sub>2</sub> puro tras contaminación con H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 %  
T=160 °C

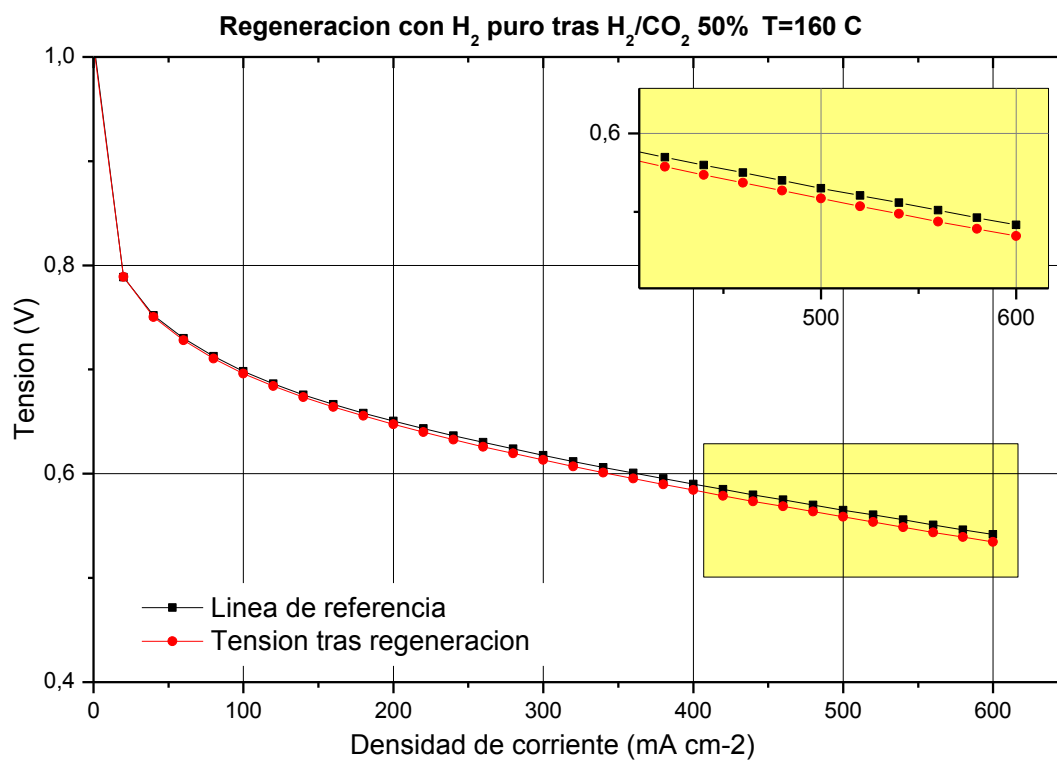


Figura 81. Detalle regeneración con H<sub>2</sub> puro tras contaminación con H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 50/50 %  
T=160 °C

---

## Capítulo 6: Conclusiones finales y aportación al estado del arte

---

---

## 6. CONCLUSIONES FINALES Y APORTACIÓN AL ESTADO DEL ARTE

### 6.1. ENSAYOS REALIZADOS CON LT PEMFCS

En este capítulo se ha mostrado un estudio cualitativo y cuantitativo del efecto que causa la presencia de  $\text{CO}_2$  en el combustible alimentado al ánodo de una LT PEMFC. Se han estudiado diferentes concentraciones de  $\text{CO}_2$  en el combustible y se han analizado las curvas de polarización con  $\text{H}_2$  puro y con la presencia del contaminante.

Tras el análisis de los resultados, se concluye que la presencia de  $\text{CO}_2$  en el combustible afecta negativamente el rendimiento de una LT PEMFC y en mayor medida que si tan sólo se considerase un efecto dilución. Para explicar las evidencias obtenidas en el laboratorio, se acepta la producción de CO a partir de la RWGS como causa más probable de las pérdidas registradas en el sistema. Incluso bajas concentraciones de  $\text{CO}_2$  en el combustible ( $\text{H}_2/\text{CO}_2$  90/10 %) pueden dar lugar a importantes pérdidas de rendimiento. Este hecho es de especial interés cuando se usa como combustible una mezcla procedente de un proceso de reformado, la cual presenta concentraciones de  $\text{CO}_2$  en torno al 15-25 %.

A medida que aumenta la densidad de corriente, el tiempo de exposición al contaminante es mayor. De este modo, la ocupación de lugares catalíticos por parte del CO aumenta, disminuyendo la concentración de grupos OH en la superficie del catalizador, dificultándose la electro-oxidación del contaminante.

Los datos presentados muestran que la temperatura de operación juega un papel muy importante en el proceso de contaminación con  $\text{CO}_2$ . Las pérdidas de tensión registradas usando una mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  75/25 % a 60 °C son mayores que a 40 °C. Este hecho sugiere que un aumento en la temperatura de operación favorece la producción de CO debido a la naturaleza endotérmica de la RWGS (Reacción 9 y Reacción 10). Este comportamiento se observa en todo el rango de densidades de corriente.

---

A su vez, se analizan dos métodos de regeneración del ánodo contaminado: uso de H<sub>2</sub> puro como combustible y alimentación de aire al ánodo contaminado tras el proceso de contaminación. Una operación normal con H<sub>2</sub> puro tras trabajar con el contaminante presente en el combustible no permite recuperar el rendimiento de la línea de referencia (curva I-V inicial obtenida con H<sub>2</sub> puro) de forma inmediata. Esto indica que existe CO adsorbido en la superficie del catalizador el cual no puede ser eliminado tan sólo con la alimentación de H<sub>2</sub> puro. Sin embargo, alimentar aire al ánodo contaminado oxida el CO que se encuentra adsorbido en el catalizador de forma que se alcanza el rendimiento inicial de la pila por completo.

Los ensayos de tensión (V) frente al tiempo de operación (t) a densidad de corriente constante, revelan un mayor grado de degradación en aquellos casos en que existen concentraciones de CO<sub>2</sub> en el combustible alimentado a una PEMFC. Esta degradación es debida a la adsorción del CO producido a partir de la RWGS. La degradación del rendimiento es mayor a medida que el tiempo de exposición al contaminante aumenta debido a la naturaleza acumulativa que presenta.

La humedad relativa de los reactivos ha demostrado ser un parámetro crítico en el aumento de la tolerancia a la presencia de CO<sub>2</sub> en el combustible. Una humedad relativa insuficiente en los reactivos alimentados a una LT PEMFC hace que disminuya la concentración de grupos OH en la superficie del Pt, disminuyéndose de este modo la electro-oxidación del CO formado a partir de la reacción RWGS. Sin embargo, aunque se use una humidificación completa en las corrientes de gases (HR=100 %), no se logra frenar la producción de CO, que se acumulará en la superficie del catalizador disminuyéndose el rendimiento pila.

El uso de una aleación de Pt-Ru en el ánodo conlleva una mejora sustancial en la tolerancia al CO producido in-situ en una LT PEMFC. Mientras la tensión de celda está dentro del rango 0.6-0.9 V, las pérdidas causadas al alimentar una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 % son despreciables al usar la mencionada aleación como catalizador. Una vez que se abandona este rango de tensiones, existirá una producción y acumulación de CO, aunque mucho menor que en al usar Pt como catalizador anódico.

---

En este trabajo se describe una metodología de ensayos adecuada para el estudio de contaminantes de naturaleza acumulativa. Como punto de partida, la mencionada metodología, busca las condiciones de operación más favorables para el estudio a realizar. A su vez, el protocolo de ensayos descrito permite centrar el estudio de forma exclusiva en el proceso de contaminación, eliminándose del análisis variables que podrían interferir en el mismo.

## 6.2. ENSAYOS REALIZADOS CON HT PEMFCS

En este capítulo se ha evaluado el efecto que ejerce usar como combustible mezclas  $H_2/CO_2$  a una HT PEMFC que trabaja a dos temperaturas de operación diferentes, 122 °C y 160 °C. Al igual que a baja temperatura, los resultados obtenidos han sido comparados con aquellos ensayos en los que se usó  $H_2$  puro como combustible.

Los resultados obtenidos muestran pérdidas de rendimiento a ambas temperaturas de operación (122 °C y 160 °C), aumentando éstas con la concentración de  $CO_2$  en el combustible. En todos los casos estudiados, estas pérdidas aumentan al incrementarse la densidad de corriente. Se concluye que las pérdidas observadas no pueden explicarse tan sólo considerando un efecto dilución por lo que la producción de CO a partir de la reacción RWGS parece ser la teoría que mejor explica las mismas.

Al comparar los sobrepotenciales obtenidos al alimentar las diferentes mezclas al ánodo a las dos temperaturas de operación estudiadas, se comprueba que existen dos zonas claramente diferenciadas dependientes de la densidad de corriente. En la primera de estas zonas ( $i < 200 \text{ mA cm}^{-2}$  para mezclas  $H_2/CO_2$  90/10 y 75/25 %;  $i < 300 \text{ mA cm}^{-2}$  para mezclas  $H_2/CO_2$  50/50 %), el sobrepotencial obtenido al trabajar a  $T=122 \text{ °C}$  es superior que a  $T=160 \text{ °C}$  para todas las concentraciones estudiadas. La segunda de estas zonas muestra el comportamiento opuesto, es decir, los sobrepotenciales a  $T=160 \text{ °C}$  son superiores a aquellos obtenidos a  $T=120 \text{ °C}$ . Este comportamiento se atribuye a la dependencia de la relación “*producción de CO/electro-oxidación de CO*” con la densidad de corriente.

---

Tras comparar las pérdidas registradas en LT PEMFCs y HT PEMFCs para una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 75/25 %, se observa que los sobrepotenciales a T=60 °C son superiores a aquellos obtenidos a T=122 °C y T=160 °C en todo el rango de densidades de corriente. Sin embargo, por debajo de 350 mA cm<sup>-2</sup>, los sobrepotenciales a T=40 °C son menores que a T=122 °C y T=160 °C, debido a la baja producción de CO a tan bajas temperaturas de operación.

La regeneración de la membrana a T=120 °C muestra una recuperación casi completa una vez que se elimina la presencia de contaminante del combustible. Sin embargo, a T=160 °C, una regeneración completa usando H<sub>2</sub> puro sólo se consigue tras el proceso de contaminación con una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 90/10 %. Mayores concentraciones de CO<sub>2</sub> en el combustible hacen que la producción y acumulación de CO en el catalizador sea mayor, no siendo posible su completa eliminación de forma inmediata usando H<sub>2</sub> puro, a pesar de trabajar a tan elevadas temperaturas de operación.

A partir del estudio del efecto ejercido por diferentes mezclas de CO<sub>2</sub> a pilas tipo PEM de baja y alta temperatura, se ha probado la existencia de un proceso de contaminación adicional al efecto dilución. De este modo, se refuerza con la aportación de datos experimentales aquellos estudios en los que se acepta la producción de CO a partir de la reacción RWGS bajo las condiciones normales de operación en pilas tipo PEM. A su vez, el estudio de la temperatura, composición del catalizador y humedad relativa, aportan datos de gran valor que permiten definir aquellos parámetros de operación en los cuales es más favorable operar, con el objetivo de minimizar pérdidas de tensión. Del mismo modo, el estudio de los métodos de regeneración define la efectividad de la desorción de CO desde la superficie del catalizador usando H<sub>2</sub> puro y aire humidificado. Adicionalmente, se ha desarrollado una metodología de ensayos que permite eliminar incertidumbres en aquellos casos en los que se quiere determinar el impacto de contaminantes de naturaleza acumulativa.

---

## Capítulo 7: Referencias

---



---

## 7. REFERENCIAS

- [1] Agency IE. World Energy Outlook 2011. International Energy Agency; 2011.
- [2] BP. BP Statistical Review of World Energy. 2014.
- [3] González EML. Definición de criterios de diseño de instalaciones de almacenamiento de hidrógeno producido con energías renovables. Seville: University of Seville; 2013.
- [4] Kaveh M, Nasri S, Hossein M. Electrical efficiency of electrolytic hydrogen production. *International Journal of Electrochemical Science*. 2012;33:14-26.
- [5] Cheng X, Shi Z, Glass N, Zhang L, Zhang J, Song D, et al. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *Journal of Power Sources*. 2007;165:739-56.
- [6] Adams WA, Blair J, Bullock KR, Gardner CL. Enhancement of the performance and reliability of CO poisoned PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2005;145:55-61.
- [7] Baschuk JJ, Li X. Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells. *Fuel and Energy Abstracts*. 2002;43:260.
- [8] Chu HS, Wang CP, Liao WC, Yan WM. Transient behavior of CO poisoning of the anode catalyst layer of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2006;159:1071-7.
- [9] Farrell CG, Gardner CL, Ternan M. Experimental and modelling studies of CO poisoning in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2007;171:282-93.
- [10] Hoyos B, Munera N, Chejne F. CO tolerance in fuel cells. *DYNA*. 2008;75:123-36.
- [11] Murthy M, Esayian M, Hobson A, MacKenzie S, Lee W, Van Zee J. Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell exposed to transient CO concentrations. *Journal of the Electrochemical Society*. 2001;148:A1141.
- [12] Murthy M, Esayian M, Lee W, Van Zee J. The effect of temperature and pressure on the performance of a PEMFC exposed to transient CO concentrations. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003;150:A29.
- [13] Qi Z, He C, Kaufman A. Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode. *Journal of Power Sources*. 2002;111:239-47.
- [14] Yan W-M, Chu H-S, Lu M-X, Weng F-B, Jung G-B, Lee C-Y. Degradation of proton exchange membrane fuel cells due to CO and CO<sub>2</sub> poisoning. *Journal of Power Sources*. 2009;188:141-7.
- [15] Zamel N, Li X. Transient analysis of carbon monoxide poisoning and oxygen bleeding in a PEM fuel cell anode catalyst layer. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33:1335-44.
- [16] Zamel N, Li X. Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2011;37:292-329.
- [17] Zhang S, Yuan X-Z, Hin JNC, Wang H, Friedrich KA, Schulze M. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2009;194:588-600.
- [18] Andreasen SJ, Vang JR, Kær SK. High temperature PEM fuel cell performance characterisation with CO and CO<sub>2</sub> using electrochemical impedance spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36:9815-30.
- [19] de Bruijn FA, Papageorgopoulos DC, Sitters EF, Janssen GJM. The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes. *Journal of Power Sources*. 2002;110:117-24.
- [20] G.J.M J. Modelling study of CO<sub>2</sub> poisoning on PEMFC anodes. *Journal of Power Sources*. 2004;136:45-54.
- [21] Gu T, Lee WK, Zee JWV. Quantifying the 'reverse water gas shift' reaction inside a PEM fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005;56:43-50.
- [22] J G. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on platinum electrodes in acid solutions. *Electrochimica Acta*. 1963;8:857-65.
- [23] Smolinka T, Heinen M, Chen YX, Jusys Z, Lehnert W, Behm RJ. CO<sub>2</sub> reduction on Pt electrocatalysts and its impact on H<sub>2</sub> oxidation in CO<sub>2</sub> containing fuel cell feed gas – A combined in situ infrared spectroscopy, mass spectrometry and fuel cell performance study. *Electrochimica Acta*. 2005;50:5189-99.
- [24] Urian RC, Gullá AF, Mukerjee S. Electrocatalysis of reformate tolerance in proton exchange membranes fuel cells: Part I. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003;554-555:307-24.
- [25] Gu T, Lee WK, Van Zee JW, Murthy M. Effect of reformate components on PEMFC Performance Dilution and Reverse Water Gas Shift Reaction. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004;151:A2100-A5.
- [26] Minutillo M, Perna A. Behaviour modelling of a PEMFC operating on diluted hydrogen feed. *International Journal of Energy Research*. 2008;32:1297-308.
- [27] Bayrakçeken A, Türker L, Eroğlu İ. Improvement of carbon dioxide tolerance of PEMFC electrocatalyst by using microwave irradiation technique. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33:7527-37.
- [28] Sishitla C, Koncar G, Platon R, Gamburgzev S, Appleby AJ, Velev OA. Performance and endurance of a PEMFC operated with synthetic reformate fuel feed. *Journal of Power Sources*. 1998;71:249-55.
- [29] Bose S, Kula T, Nguyen TXH, Kim NH, Lau K-t, Lee JH. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*. 2011;36:813-43.
- [30] Jannasch P. Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2003;8:96-102.
- [31] Li Q, Jensen JO, Savinell RF, Bjerrum NJ. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. *Progress in Polymer Science*. 2009;34:449-77.
- [32] Lüke L, Janßen H, Kvesić M, Lehnert W, Stolten D. Performance analysis of HT-PEFC stacks. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37:9171-81.
-

- 
- [33] Zhang J, Xie Z, Zhang J, Tang Y, Song C, Navessin T, et al. High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;160:872-91.
- [34] Parthasarathy A, Srinivasan S, Appleby AJ, Martin CR. Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion® interface—a microelectrode investigation. *Journal of the Electrochemical Society*. 1992;139:2530-7.
- [35] Beattie PD, Basura VI, Holdcroft S. Temperature and pressure dependence of  $O_2$  reduction at Pt|Nafion® 117 and Pt|BAM® 407 interfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999;468:180-92.
- [36] Xie Z, Holdcroft S. Polarization-dependent mass transport parameters for ORR in perfluorosulfonic acid ionomer membranes: an EIS study using microelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004;568:247-60.
- [37] Ghil L-J, Kim C-K, Rhee H-W. Phosphonic acid functionalized poly(dimethyl siloxane) membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Current Applied Physics*. 2009;9:e56-e9.
- [38] Bernardi DM, Verbrugge MW. A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell. *Journal of the Electrochemical Society*. 1992;139:2477-91.
- [39] Zamel N, Li X. Effective transport properties for polymer electrolyte membrane fuel cells – With a focus on the gas diffusion layer. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2013;39:111-46.
- [40] Jensen JO, Li Q, Pan C, Vestbø AP, Mortensen K, Nybo Petersen H, et al. High temperature PEMFC and the possible utilization of the excess heat for fuel processing. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32:1567-71.
- [41] Bellows RJ, Marucchi-Soos EP, Buckley DT. Analysis of reaction kinetics for carbon monoxide and carbon dioxide on polycrystalline platinum relative to fuel cell operation. *Journal Name: Industrial and Engineering Chemistry Research; Journal Volume: 35; Journal Issue: 4; Other Information: PBD: Apr 1996. 1996:Medium: X; Size: pp. 1235-42.*
- [42] Bion N, Epron F, Moreno M, Mariño F, Duprez D. Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX) over Noble Metals and Transition Metal Oxides: Advantages and Drawbacks. *Topics in Catalysis*. 2008;51:76-88.
- [43] Das SK, Reis A, Berry KJ. Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2009;193:691-8.
- [44] Jiang R, Russell Kunz H, Fenton JM. Influence of temperature and relative humidity on performance and CO tolerance of PEM fuel cells with Nafion®–Teflon®–Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> higher temperature composite membranes. *Electrochimica Acta*. 2006;51:5596-605.
- [45] Sung L-Y, Hwang B-J, Hsueh K-L, Tsau F-H. Effects of anode air bleeding on the performance of CO-poisoned proton-exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2010;195:1630-9.
- [46] Zhang J, Wang H, Wilkinson DP, Song D, Shen J, Liu Z-S. Model for the contamination of fuel cell anode catalyst in the presence of fuel stream impurities. *Journal of Power Sources*. 2005;147:58-71.
- [47] Wagner N, Gülzow E. Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2004;127:341-7.
- [48] Vogel W, Lundquist L, Ross P, Stonehart P. Reaction pathways and poisons—II: The rate controlling step for electrochemical oxidation of hydrogen on Pt in acid and poisoning of the reaction by CO. *Electrochimica Acta*. 1975;20:79-93.
- [49] Li Q, He R, Jensen JO, Bjerrum NJ. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 C. *Chemistry of materials*. 2003;15:4896-915.
- [50] Boaventura M, Sander H, Friedrich KA, Mendes A. The influence of CO on the current density distribution of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2011;56:9467-75.
- [51] Nepel TCM, Lopes PP, Paganin VA, Ticianelli EA. CO tolerance of proton exchange membrane fuel cells with Pt/C and PtMo/C anodes operating at high temperatures: A mass spectrometry investigation. *Electrochimica Acta*. 2013;88:217-24.
- [52] Bhatia KK, Wang C-Y. Transient carbon monoxide poisoning of a polymer electrolyte fuel cell operating on diluted hydrogen feed. *Electrochimica Acta*. 2004;49:2333-41.
- [53] Chen C-Y, Chen C-C, Hsu S-W, Lai M-P, Lai W-H, Yang W-M. Behavior of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell in Reformate Gas. *Energy Procedia*. 2012;29:64-71.
- [54] Kim S, Shimpalee S, Van Zee JW. The effect of reservoirs and fuel dilution on the dynamic behavior of a PEMFC. *Journal of Power Sources*. 2004;137:43-52.
- [55] Wang C-P, Chu H-S, Yan Y-Y, Hsueh K-L. Transient evolution of carbon monoxide poisoning effect of PBI membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2007;170:235-41.
- [56] Tserpe E, Waugh KC. A microkinetic analysis of the reverse water gas shift reaction. In: Froment GF, Waugh KC, editors. *Studies in Surface Science and Catalysis*: Elsevier; 1997. p. 401-16.
- [57] Kazarinov VE, Andreev VN, Shlepakov AV. Composition and properties of the adsorption products of CO and CO<sub>2</sub> on platinized platinum. *Electrochimica Acta*. 1989;34:905-13.
- [58] Czerwiński A, Sobkowski J, Więckowski A. Application of the radiotracer method for the study of electrosorption of carbon dioxide on platinum. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*. 1974;25:295-300.
- [59] Divisek J, Oetjen HF, Peinecke V, Schmidt VM, Stimming U. Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels. *Electrochimica Acta*. 1998;43:3811-5.
- [60] Russell AE, Ball SC, Maniquet S, Thompsett D. Unravelling the complexities of CO<sub>2</sub> tolerance at PtRu/C and PtMo/C. *Journal of Power Sources*. 2007;171:72-8.
-

- 
- [61] F.N. Büchi MI, Thomas J. Schmidt. Performance and Durability of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Operating with Reformate: Effects of CO, CO<sub>2</sub>, and Other Trace Impurities. In: F.N. Büchi MI, Thomas J. Schmidt, editor. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*: Springer; 2009.
- [62] Hui Li SK, Zheng Shi, John W. Van Zee, Jiujun Zhang. Anode Contamination. In: Hui Li SK, Zheng Shi, John W. Van Zee, Jiujun Zhang, editor. *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Contamination and Mitigation Strategies*2010.
- [63] FCTestQA. Testing the voltage and power as function of current density. Polarisation curve for single cell. Fuel Cell Testing and Standardization Network TM PEFC SC 5-2: Testing the voltage and power as function of current density Polarisation curve for single cell2010.
- [64] Iranzo A. Desarrollo y validación experimental de un modelo computacional de pilas de combustible tipo PEM y su aplicación al análisis de monoceldas. Sevilla: Universidad de Sevilla; 2010.
- [65] FCTestQA. TP PEFC SC 5-2 PEFC single cell CO tolerance test. Characterization of the performance of a PEFC operating with CO polluted fuel2006.
- [66] Karimi G, Li X. Analysis and modeling of PEM fuel cell stack performance: Effect of in situ reverse water gas shift reaction and oxygen bleeding. *Journal of Power Sources*. 2006;159:943-50.
- [67] Gilman S. The Mechanism of Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide and Methanol on Platinum. II. The "Reactant-Pair" Mechanism for Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide and Methanol1. *The Journal of Physical Chemistry*. 1964;68:70-80.
- [68] Jiao K, Li X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2011;37:221-91.
- [69] Kraysberg A, Ein-Eli Y. PEM FC with improved water management. *Journal of Power Sources*. 2006;160:194-201.
- [70] Lu Z, Daino MM, Rath C, Kandlikar SG. Water management studies in PEM fuel cells, part III: Dynamic breakthrough and intermittent drainage characteristics from GDLs with and without MPLs. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010;35:4222-33.
- [71] Lu Z, Kandlikar SG, Rath C, Grimm M, Domigan W, White AD, et al. Water management studies in PEM fuel cells, Part II: Ex situ investigation of flow maldistribution, pressure drop and two-phase flow pattern in gas channels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34:3445-56.
- [72] Owejan JP, Gagliardo JJ, Sergi JM, Kandlikar SG, Trabold TA. Water management studies in PEM fuel cells, Part I: Fuel cell design and in situ water distributions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009;34:3436-44.
- [73] Van Nguyen T, Knobbe MW. A liquid water management strategy for PEM fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*. 2003;114:70-9.
- [74] Wood lii DL, Yi JS, Nguyen TV. Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*. 1998;43:3795-809.
- [75] Yousfi-Steiner N, Moçotéguy P, Candusso D, Hissel D, Hernandez A, Aslanides A. A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization. *Journal of Power Sources*. 2008;183:260-74.
- [76] Williams MV, Kunz HR, Fenton JM. Operation of Nafion®-based PEM fuel cells with no external humidification: influence of operating conditions and gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*. 2004;135:122-34.
- [77] Zhang J, Tang Y, Song C, Cheng X, Zhang J, Wang H. PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23–120°C. *Electrochimica Acta*. 2007;52:5095-101.
- [78] Ito K, Ashikaga K, Masuda H, Oshima T, Kakimoto Y, Sasaki K. Estimation of flooding in PEMFC gas diffusion layer by differential pressure measurement. *Journal of Power Sources*. 2008;175:732-8.
- [79] Li H, Tang Y, Wang Z, Shi Z, Wu S, Song D, et al. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2008;178:103-17.
- [80] Najjari M, Khemili F, Ben Nasrallah S. The effects of the cathode flooding on the transient responses of a PEM fuel cell. *Renewable Energy*. 2008;33:1824-31.
- [81] Natarajan D, Van Nguyen T. Three-dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2003;115:66-80.
- [82] Su A, Weng F-B, Hsu C-Y, Chen Y-M. Studies on flooding in PEM fuel cell cathode channels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006;31:1031-9.
- [83] Garcia AC, Paganin VA, Ticianelli EA. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. *Electrochimica Acta*. 2008;53:4309-15.
- [84] Igarashi H, Fujino T, Zhu Y, Uchida H, Watanabe M. CO Tolerance of Pt alloy electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells and the detoxification mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2001;3:306-14.
- [85] Pereira LGS, dos Santos FR, Pereira ME, Paganin VA, Ticianelli EA. CO tolerance effects of tungsten-based PEMFC anodes. *Electrochimica Acta*. 2006;51:4061-6.
- [86] Pereira LGS, Paganin VA, Ticianelli EA. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2009;54:1992-8.
- [87] Gasteiger HA, Panels JE, Yan SG. Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading. *Journal of Power Sources*. 2004;127:162-71.
- [88] Qi Z, Kaufman A. CO-tolerance of low-loaded Pt/Ru anodes for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2003;113:115-23.
-

---

[89] Watanabe M, Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1975;60:267-73.

[90] FCTestQA. Testing the voltage-power as function of time (Steady test for a PEFC single cell). Fuel Cell Testing and Standardization Network TM PEFC SC 5-1: Testing the voltage-power as function of time (Steady test for a PEFC single cell)2006.