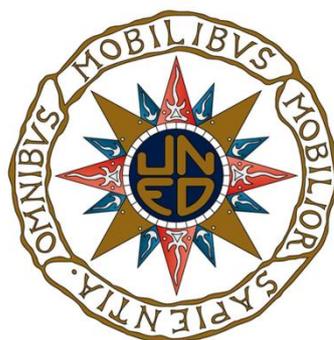


Tesis doctoral

Desarrollo y evaluación de componentes de pilas poliméricas (PEM) con carga ultrabaja de platino



Beatriz Martínez Vázquez

Licenciada en Física

Máster en Ciencia y Tecnología de Materiales

Director: Jose Luis Castillo Gimeno

Codirector: Pedro Luis García Ybarra

Departamento de Física Matemática y de Fluidos

Facultad de Ciencias

UNED 2015

Departamento de Física Matemática y de Fluidos

Facultad de Ciencias

UNED

Beatriz Martínez Vázquez

Licenciada en Física

Director: Jose Luis Castillo Gimeno

Codirector: Pedro Luis García Ybarra

AGRADECIMIENTOS

Resulta difícil echar la vista atrás y recopilar a todos aquellos a los que agradecer una implicación directa o indirecta en el trabajo presentado, espero emplear el formalismo adecuado para cada caso y no olvidarme de mencionar a alguien que debería ser nombrado.

Primeramente me gustaría agradecer a mis directores de tesis, José Luis Castillo Gimeno y Pedro Luis García Ybarra, por haber confiado en mí, por darme la oportunidad de realizar este trabajo, por formarme durante estos años, por todo vuestro apoyo, consejo y dedicación.

A la UNED por darme los medios y el soporte durante estos cuatro años de formación, y concederme la ayuda para realizar las estancias en el DLR de Stuttgart.

Al DLR (Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt, German Aerospace Center) por acogerme, cómo otro miembro más, durante dos veranos.

Al profesor Andreas Friedrich por haberme acogido en su grupo de investigación, permitir enriquecer mi formación y permitirme continuar allí con la línea de investigación comenzada en la UNED.

A todos los compañeros del departamento de Física Matemática y de Fluidos de la UNED por haberme acogido y hacerme sentir en familia, en especial a Santiago y Álvaro por sus enseñanzas, a Gabriel y Sergio por su ayuda en el laboratorio, a Irene, Raquel y Alex por escucharme durante infinitas ocasiones en el despacho....

A todos los compañeros del DLR por su cálida acogida, especialmente a Daniel por ayudarme, explicarme, discutir innumerables teorías y estar siempre ahí para cualquier imprevisto, a Stefan por su colaboración y permitirme secuestrar el Thaner en innumerables ocasiones al igual que a Pawel, y a Alex por su colaboración.

A la Universidad de Ciencias Aplicadas de Esslinger, a la Doctora Renate Hiesgen, a Tobias Morawietz y a Michael Handl por su colaboración y apoyo.

A mi familia, gracias por vuestro apoyo, por enseñarme a que todo lo que se quiere requiere un esfuerzo, y que los muros que nos aparecen no están ahí para frenarnos sino para que los logre saltar aquel que realmente se esfuerza en saltarlos y se lo merece.

A colegui por escucharme y animarme una y otra vez diciendo que granito a granito se irá haciendo el granero.

A Serxio por facilitarme una gran biblioteca en momentos de apuro.

A mis compañeras de piso por entender mis cambios de humor en este último tramo.

A mis amigos dispersos por el mundo por poder contar con vosotros y haber disfrutado de muchos buenos momentos juntos.

RESUMEN

La necesidad del platino como catalizador en las pilas de combustible poliméricas es una de las principales barreras que impiden el desarrollo masivo de esta tecnología. El coste, la escasez y la limitación de este metal precioso hacen que los estudios (tanto experimentales como teóricos) que tengan como objetivo la reducción de la cantidad de platino empleada, sin perjudicar sensiblemente el rendimiento de la pila, puedan considerarse clave para una futura implementación a gran escala de esta tecnología.

La técnica de atomización electrohidrodinámica de tintas catalíticas, para la formación de materiales nanoestructurados a partir de la deposición controlada del residuo seco, permite preparar electrodos para pilas de combustible con un contenido de platino ultrabajo. Las capas catalíticas generadas con esta técnica poseen una alta porosidad y fractalidad, dando lugar a una alta exposición de los centros catalíticos a los gases reactantes.

Esta técnica de atomización mediante electrospray ha sido empleada en la elaboración de todas las capas catalíticas desarrolladas durante este trabajo.

En una primera fase se ha llevado a cabo un estudio de viabilidad del escalado de las capas, ya que hasta el momento sólo se había utilizado para preparar capas catalíticas de 5 cm^2 , escalando el proceso para conseguir capas catalíticas de 25 cm^2 y 50 cm^2 satisfactoriamente. Para la escalabilidad se generaron capas catalíticas con las mismas características que las de 5 cm^2 con el fin de comprobar que los resultados eran reproducibles en las distintas escalas. El rendimiento de estas capas catalíticas fue evaluado en detalle variando las condiciones de operación para superficies catalíticas de 25 cm^2 .

En una segunda fase se ha estudiado la dependencia del rendimiento del MEA con el contenido de platino por unidad de superficie de electrodo. Primero variando la cantidad de platino en la capa catalítica entre $0.0025\text{ mg}_{\text{Pt}}\text{ cm}^{-2}$ y $0.04\text{ mg}_{\text{Pt}}\text{ cm}^{-2}$ para superficies de 5 cm^2 y haciendo uso del mismo compuesto catalítico empleado en la escalabilidad (10% Pt/C: nanopartículas de carbono con un 10% en peso de platino

soportado en su superficie). Posteriormente, se han utilizado catalizadores Pt/C con otros porcentajes en peso de platino variando el contenido en platino del $0.01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ al $0.6 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

Las mejores respuestas de potencia se obtuvieron para capas catalíticas elaboradas a partir de 20% Pt/C y con un contenido en platino entre $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ y $0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$; por este motivo se elaboraron electrodos de estas características a mayor escala (25 cm^2) que han sido ensayados en mayor detalle para diferentes condiciones de operación.

ABSTRACT¹

The required use of platinum as catalyzer in polymeric fuel cells is one of the main problems which inhibit the massive development of this technology. The cost, scarcity and limited resources of this precious metal entail the performance of experimental and theoretical studies which aim to reduce the amount of platinum in the electrodes without causing significant reductions of the fuel cell performance. These studies could be crucial for a worldwide scale implementation of this technology in the near future.

This Ph.D. work deals with the electrospray technique to atomize catalytic inks for the generation of granular materials from the controlled deposition of the ink dry residue to be used as nanostructured electrodes with a very low Pt loading. The catalytic layer generated has a high porosity and fractality which leads to a high exposure of the catalytic centers to the reactant gases.

This electrospray method has been used to generate all the catalytic layers used in this essay.

Until now only 5 cm² electrodes had been prepared with this technique. Therefore, and as a first stage, a feasibility study for the scaling-up of catalyst layers to larger (commercial type) sizes has been carried out. The scaling to 25 cm² and 50 cm² squared electrodes has been made successfully. The catalytic layers elaborated for these scaling-up studies had the same features as the 5 cm² layers; to check the reproducibility of the results for electrodes with larger sizes. The catalytic layer performance was evaluated in detail under different operation conditions for squared electrodes with a surface of 25 cm².

In a second stage, the dependence of MEA performances with the platinum load was studied. First of all, the platinum load of the catalytic layer has been varied in the range of 0.0025 mg_{Pt} cm⁻² to 0.04 mg_{Pt} cm⁻² for 5 cm² electrodes formed by the same kind of Pt/C nanoparticles utilized in the scalability tests (10% Pt/C: carbon nanoparticles supporting 10_{wt}% of platinum). Later on, different platinum ratios in the

¹ An extended and independent summary of the Thesis in English is provided at the end of the document.

nanoparticles were tested and the platinum load was varied from $0.01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ to $0.16 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

The best power performances were obtained for catalytic layers made with 20% Pt/C nanoparticles and a platinum load between $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ and $0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. For this reason, electrodes with these characteristics and larger sizes (25 cm^2) were prepared and tested in detail under different operation conditions.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	i
RESUMEN.....	iii
ABSTRACT	v
ÍNDICE	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABLAS	xvii
CAPÍTULO 1.....	1
Introducción	1
1.1 Reseña histórica de las pilas de combustible	3
1.2 Principales características de las pilas poliméricas de hidrógeno	4
1.3 Motivación	14
1.4 Objetivos	17
1.5 Organización de la tesis	17
CAPÍTULO 2.....	21
Materiales y métodos	21
2.1 Elaboración de MEAs	23
2.1.1 Suspensión catalítica	23
2.1.2 Electropray	27
2.2 Caracterización de MEAs	33
2.2.1 Monocelda de combustible.....	33
2.2.2 Sistema de ensayo utilizado en el LFF-UNED.....	36
2.2.3 Sistema experimental empleado en el DLR	40
CAPÍTULO 3.....	51
Escalado y caracterización de MEAs con electrodos (ánodo y cátodo) de $0.01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-1}$	51

3.1	Introducción.....	53
3.2	Procedimiento experimental.....	54
3.2.1	Escalabilidad de electrodos.....	54
3.2.2	Estaciones de ensayo y protocolo.....	59
3.3	Resultados.....	62
3.3.1	Resultados obtenidos en el LFF-UNED.....	62
3.3.2	Resultados obtenidos en el DLR.....	64
3.4	Discusión.....	78
CAPÍTULO 4.....		83
Caracterización de MEAs con diferentes cargas de Platino y suspensión catalítica.....		83
4.1	Introducción.....	85
4.2	Procedimiento experimental.....	86
4.2.1	Elaboración de MEAs.....	86
4.2.2	Ensayo de MEAs.....	88
4.3	Resultados.....	89
4.3.1	Efecto de la carga del electrodo para cada catalizador.....	89
4.3.2	Efecto del porcentaje de Nafion®.....	101
4.4	Análisis de resultados.....	108
4.4.1	Modelización de la capa catalítica: Modelo de reacción-difusión.....	108
4.4.2	Modelización de los efectos del porcentaje de Nafion óptimo.....	124
4.5	Discusión.....	128
CAPÍTULO 5.....		131
Caracterización de MEAs de 25 cm ² con diferentes cargas de platino.....		131
5.1	Introducción.....	133
5.2	Procedimiento experimental.....	133
5.2.1	Elaboración de MEAs.....	133
5.2.2	Caracterización de MEAs.....	134

5.3 Resultados	137
5.3.1 Comparativa de los MEAs.....	137
5.3.2 Efecto de la Humedad Relativa	147
5.3.3 Efecto de la Presión	148
5.3.4 Efecto de la Temperatura.....	149
5.3.5 Efecto del Caudal	150
5.3.6 Ensayo de operación continua	164
5.4 Discusión.....	169
RESUMEN DE RESULTADOS / MAIN RESULTS	171
CONCLUSIONES / CONCLUSIONS	181
REFERENCIAS.....	187
NOMENCLATURA	195
ANEXO I	201
Diseño de una placa monopolar	201
Contribuciones Científicas.....	213
EXTENDED SUMMARY	217

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Curva de polarización i - V o curva característica de una pila de combustible polimérica (unidades: V en voltios, i en mA cm^{-2}).	8
Figura 2. Esquema del sistema de inyección y de electroatomización del electrospray.	27
Figura 3: Imagen del montaje de electrospray que ha sido empleado en el presente trabajo. 1) Cámara CCD con zoom óptico, 2) Bomba inyectora, 3) Aguja, 4) Colector, 5) Fuente de alto voltaje de la aguja, y 6) Fuente de alto voltaje del colector.	29
Figura 4: Dibujo esquemático de las partes constituyentes de una monocelda de combustible. (figura adquirida de: www.quintech.de).	34
Figura 5: Configuración de los canales de las placas bipolares. a) multiserpentin de tres canales empleado para los ensayos de MEAs de 5 cm^2 , b) monoserpentin (canal único) correspondiente a los ensayos de MEAs de 25 cm^2 .	35
Figura 6. Esquema del sistema de alimentación de gases empleado.	38
Figura 7. Imagen del montaje experimental de los equipos de ensayo de MEAs empleados en el LFF-UNED: 1) Monitor que muestra el control de caudales y carga electrónica, 2) Celda de combustible, 3) Reguladores de contrapresión, 4) Controladores de flujo de masa – caudalímetros, 5) Controlador de temperatura, 6) Carga electrónica.	39
Figura 8. Esquema de la estación de ensayo de pilas de combustible empleada en el DLR.	42
Figura 9. Celda segmentada: a) imagen de la celda segmentada, b) secciones en las que se divide la celda y situación de los sensores de temperatura. (Figura tomada de [57])	44
Figura 10. . Programa de visualización propio de la celda segmentada: a) distribución de densidades de corriente para cada una de las 49 secciones, b) convolución de la densidad de corriente local en pseudocolor c) escala de color correspondiente a la representación mostrada.	44
Figura 11. Diagrama de Bodes obtenido a diferentes densidades de corriente con una pila de combustible PEM operando a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 bar, con hidrógeno y oxígeno. (figura adquirida de [62]).	47
Figura 12. Diagrama de Nyquist e identificación de parámetros de una hipotética celda de combustible (figura adquirida de [7]).	47
Figura 13. Diagrama de Nyquist de una hipotética celda de combustible en el que se identifican los elementos del circuito equivalente. El ánodo se modela con un circuito Randless, la membrana por una resistencia y el cátodo con otro circuito Randless pero modificado por una impedancia Warburg (figura adquirida de [7]).	48
Figura 14. Modificaciones en el montaje experimental del electrospray. a) montaje antes de realizar los cambios con la cámara y el caudalímetro situados en una posición fija y con un máximo desplazamiento de la aguja de 2 cm en el eje vertical. b) modificaciones realizadas en el montaje con el caudalímetro y la cámara móviles en vertical, mientras que la aguja puede ser ampliamente desplazada en las tres direcciones espaciales.	55
Figura 15. Sistema de protección de vitrina extractora para evitar la emisión de partículas a la atmósfera del laboratorio: a) orificio de salida, b) campana extractora de gases, c) ventana de acceso (apertura y corredera).	57
Figura 16. Curvas de polarización y de densidad de potencia para diferentes MEAs de diferente superficie. La carga en cada electrodo era de $0.01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (carga total del MEA: $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$). Las condiciones de operación de la celda han sido $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica alimentándola con H_2/O_2 no humidificados.	62

Figura 17. Resultados obtenidos para MEAs con carga total de $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ de diferente área: 5 cm^2 (LFF-UNED) y 25 cm^2 (DLR). En ambos casos, la celda estaba alimentada con hidrógeno y oxígeno no humidificados operando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y a una presión total de 4.4 bar .	64
Figura 18. Respuesta EIS del MEA1 operando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar obtenida para distintos valores de corriente.	65
Figura 19. Efecto de la presión (1.5 bar y 4.4 bar) sobre el funcionamiento de la celda a una temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para el MEA1 operando con hidrógeno/oxígeno sin humidificar.	66
Figura 20. Respuesta del MEA2 para distintas condiciones de operación: $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar , 70°C y 2.5 bar , $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y 2.5 bar , y $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1.2 bar .	67
Figura 21. EIS del MEA2 obtenido a 600 mA cm^{-2} para distintas condiciones de operación: $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar , 70°C y 2.5 bar , $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y 2.5 bar , y $40 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1.2 bar .	67
Figura 22. Comparativa de los MEAs con membrana de Nafion® 211 (rojo-MEA2) y Nafion® 212 (azul-MEA1) operando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ con 4.4 bar (rombos) y a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ con 1.2 bar (círculos).	69
Figura 23. Comparativa de EIS obtenidos a 360 mA cm^{-2} para la celda funcionando a 70°C y 4.4 bar para los MEAs con membrana de Nafion® 211 (rojo-MEA2) y Nafion® 212 (azul-MEA1).	69
Figura 24. EIS obtenidos a una densidad de corriente fijada en 360 mA cm^{-2} para el MEA1 operando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar para distintos valores de humedad relativa.	71
Figura 25. EIS obtenidos a una densidad de corriente fijada en 360 mA cm^{-2} para el MEA2 operando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar para distintos valores de humedad relativa.	71
Figura 26. EIS obtenidos a una densidad de corriente de 1160 mA cm^{-2} para el MEA1 operando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar con distintas condiciones de humedad relativa.	72
Figura 27. EIS obtenidos a una densidad de corriente de 1160 mA cm^{-2} para el MEA2 operando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar con distintas condiciones de humedad relativa.	72
Figura 28. Comparativa de los resultados obtenidos con aire y oxígeno operando la celda a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bares de presión absoluta.	73
Figura 29. Espectrografía de impedancias compleja para una densidad de corriente fija en 360 mA cm^{-2} comparando los resultados obtenidos con oxígeno y aire, los puntos de la curva característica se corresponden con los representados en la Figura 28 a 360 mA cm^{-2} .	74
Figura 30. Efecto de la presión (1.5 bar y 4.4 bar) a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ del MEA3 alimentado con hidrógeno/aire.	75
Figura 31. Comparativa de EIS obtenidos a 360 mA cm^{-2} para 1.5 bar y 4.4 bar . La celda operaba con hidrógeno/aire a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y con una humedad relativa del 25% .	76
Figura 32. Distribución local de densidades de corriente para distintas humedades relativas a una densidad de corriente fija en 360 mA cm^{-2} obtenidas con hidrógeno/aire a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para presiones de 1.5 bar y 4.4 bar .	77
Figura 33. Comparativa de los EIS obtenidos para una densidad de corriente media en la celda fija en 360 mA cm^{-2} , operando la celda con hidrógeno/aire a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, a presiones absolutas de 1.5 y 4.4 bar para distintas humedades relativas.	78
Figura 34. Respuesta de los MEAs elaborados con $10\% \text{ Pt/C}$ y $50_{\text{wt}}\%$ Nafion® a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar alimentados con hidrógeno y oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.	90
Figura 35. Máxima utilización de platino obtenida para MEAs con $10\% \text{ Pt/C}$ a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 4.4 bar alimentados con hidrógeno - oxígeno distintas cargas de platino en cada electrodo.	91
Figura 36. Máxima densidad de potencia obtenida para MEAs con $10\% \text{ Pt/C}$ a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.	91
Figura 37. Voltaje de circuito abierto obtenido para MEAs con $10\% \text{ Pt/C}$ a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas platino en cada electrodo.	92
Figura 38. Respuesta de los MEAs elaborados con $20\% \text{ Pt/C}$ y $50_{\text{wt}}\%$ Nafion® a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar alimentados con hidrógeno y oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.	93
Figura 39. Voltaje de circuito abierto obtenido para MEAs con $20\% \text{ Pt/C}$ a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para las distintas cargas de electrodo empleadas.	93

Figura 40. Máxima densidad de potencia obtenida para MEAs con 20% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas en cada electrodo.	94
Figura 41. Máxima utilización de platino obtenida para MEAs con 20% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.	95
Figura 42 Respuesta de los MEAs elaborados con 50% Pt/C y 50 _{wt} % Nafion® a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno y oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.	96
Figura 43. Máxima densidad de potencia obtenida para MEAs con 50% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.	96
Figura 44. Máxima utilización de platino obtenida para MEAs con 50% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas platino en cada electrodo.	97
Figura 45. Voltaje de circuito abierto obtenido para MEAs con 50% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.	97
Figura 46. Respuesta de los MEAs elaborados con 70% Pt/C y 50 _{wt} % Nafion® a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno y oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.	99
Figura 47. Máxima densidad de potencia obtenida para MEAs con 70% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para las distintas cargas de platino en cada electrodo.	99
Figura 48. Máxima utilización de platino obtenida para MEAs con 70% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para las distintas cargas de platino en cada electrodo.	100
Figura 49. Voltaje en circuito abierto para MEAs con 70% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para las distintas cargas de platino en cada electrodo.	100
Figura 50. Máxima densidad de potencia obtenida para MEAs elaboradas a partir de los distintos catalizadores (10% Pt/C, 20% Pt/C, 50% Pt/C y 70% Pt/C) a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.	101
Figura 51. Respuesta de los MEAs elaborados con nanopartículas 70% Pt/C con carga por electrodo de 0.02 mg _{Pt} cm ⁻² alimentados con hidrógeno-oxígeno a 70 °C y 4.4 bar para distintos porcentajes de Nafion®.	103
Figura 52. Máximas densidades de potencia obtenidas para MEAs elaborados con nanopartículas de 70% Pt/C, con carga de platino por electrodo de 0.02 mg _{Pt} cm ⁻² alimentados con hidrógeno-oxígeno a 70 °C y 4.4 bar para las distintos porcentajes de Nafion®.	104
Figura 53. Respuesta de los MEAs elaborados con nanopartículas de 70% Pt/C y carga por electrodo de 0.08 mg _{Pt} cm ⁻² alimentados con hidrógeno-oxígeno a 70 °C y 4.4 bar para distintos porcentajes de Nafion®.	105
Figura 54. Máximas densidades de potencia obtenidas para MEAs elaborados con nanopartículas de 70% Pt/C, con carga de platino por electrodo de 0.08 mg _{Pt} cm ⁻² alimentados con hidrógeno-oxígeno a 70 °C y 4.4 bar para las distintos porcentajes de Nafion®.	106
Figura 55. Respuesta de los MEAs elaborados con nanopartículas de 50% Pt/C y carga por electrodo de 0.08 mg _{Pt} cm ⁻² alimentados con hidrógeno-oxígeno a 70 °C y 4.4 bar con distintos porcentajes de Nafion®.	107
Figura 56. Máximas densidades de potencia obtenidas para MEAs elaborados con nanopartículas de 50% Pt/C, con carga de platino por electrodo de 0.08 mg _{Pt} cm ⁻² alimentados con hidrógeno-oxígeno a 70 °C y 4.4 bar para distintos porcentajes de Nafion®.	107
Figura 57. Estructura de un electrodo según un corte transversal y notación utilizada.	108
Figura 58. Corte transversal de un electrodo en términos de la variable adimensional $\xi = x/h$.	110
Figura 59. Imagen SEM de la sección transversal de un MEA con 0.02 mg _{Pt} cm ⁻² elaborada con 10% Pt/C al 50 _{wt} % de Nafion®. De izquierda a derecha se observa: la membrana de Nafion®, la capa catalítica depositada y la capa microporosa de la GDL.	118
Figura 60. Espesor de la capa catalítica (h) de los distintos electrodos calculado a través de la ecuación (20).	119

Figura 61. Representación del modelo teórico unidimensional (línea) comparado con los resultados experimentales obtenidos (puntos).	123
Figura 62. Representación gráfica del valor óptimo del contenido de Nafion® frente a la carga de platino en nanopartículas (Pt/C) según la expresión (28) (línea continua), y resultados experimentales de los valores de Nafion® óptimos para el 70% Pt/C y 50% Pt/C (puntos).	127
Figura 63. Leyenda de la escala de colores para representar los valores de densidades de corriente empleadas durante el presente capítulo para cada una de las densidades de corriente media global ensayadas en modo galvanostático.	135
Figura 64. Respuesta intensidad-voltaje del MEA4, MEA5, MEA6 y MEA7 (ver Tabla 10) obtenidas alimentando la celda con hidrógeno-aire según las condiciones de operación descritas en la Tabla 11.	138
Figura 65. Efecto de la variación del porcentaje de carga global de platino en MEAs simétricos. Comparativa de EIS y distribución local de corrientes a 360 mA cm^{-2} para MEAs con carga global de $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (MEA3), $0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (MEA4) y $0.08 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (MEA6).	141
Figura 66. Efecto de la variación del porcentaje de Nafion®. Comparativa de EIS y distribución local de corrientes a 360 mA cm^{-2} para MEAs con carga global de $0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ y diferente concentración de Nafion®: MEA4 – 50 _{wt} % y MEA6 – 30 _{wt} %.	143
Figura 67. Evolución del voltaje durante 100 horas para la celda funcionando en modo galvanostático, a una densidad de corriente media de 200 mA cm^{-2} manteniendo las condiciones de operación listadas en la Tabla 11. Distribución local de corrientes en el cátodo al principio y a la conclusión del ensayo para cada MEA.	145
Figura 68. EIS obtenido en modo galvanostático a 200 mA cm^{-2} antes (azul) y después (rojo) del ensayo de 100 horas para cada una de las MEAs: MEA4 (superior), MEA5 (central) y MEA7 (inferior).	146
Figura 69. Efecto del grado de humedad a 360 mA cm^{-2} obtenido para la MEA7. Los valores de humedad relativa empleados han sido: 25%, 50%, 75% y 100%.	147
Figura 70. Relación intensidad-voltaje de la MEA7 obtenida para 1.5 bar y 4.4 bar siendo el resto de condiciones las listadas en la Tabla 11.	148
Figura 71. Distribución local de corrientes y EIS obtenidos para la MEA7 operando a 1.5 bar y a 4.4 bar.	149
Figura 72. Curva característica y EIS obtenidos para 360 mA cm^{-2} y para 600 mA cm^{-2} comparando dos temperaturas de operación de la celda: $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (rojo) y $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (azul) manteniendo el resto de las condiciones listadas en la Tabla 11.	150
Figura 73. Comparativa de las MEA7 operando en las condiciones de la Tabla 11 para distintos flujos de gases de alimentación: a) Caudales manteniendo $\lambda_{\text{H}_2} = 1.5$ & $\lambda_{\text{Aire}} = 2$, b) caudales constantes $\text{H}_2 = 209 \text{ ml/min}$ & Aire = 665 ml/min y c) caudales constantes $\text{H}_2 = 418 \text{ ml/min}$ & Aire = 1330 ml/min .	151
Figura 74. Distribución local de corrientes y EIS obtenido a 360 mA cm^{-2} con la MEA7 operando con el resto de las condiciones de la Tabla 11 pero para distintos flujos de alimentación: a) Caudal mantenido a $\lambda_{\text{H}_2} = 1.5$ & $\lambda_{\text{Air}} = 2$, b) $\text{H}_2 = 209 \text{ ml/min}$ & Aire = 665 ml/min y c) $\text{H}_2 = 418 \text{ ml/min}$ & Aire = 1330 ml/min .	152
Figura 75. Distribución local de corrientes y EIS obtenido a 600 mA cm^{-2} con la MEA7 operando en las condiciones de la Tabla 11 para distintos flujos de alimentación: a) Caudales manteniendo $\lambda_{\text{H}_2} = 1.5$ & $\lambda_{\text{Aire}} = 2$, b) $\text{H}_2 = 209 \text{ ml/min}$ & Aire = 665 ml/min y c) $\text{H}_2 = 418 \text{ ml/min}$ & Aire = 1330 ml/min .	153
Figura 76. EIS y distribución local de corrientes de la MEA7 a 600 mA cm^{-2} para diferentes caudales. El orden de ensayo se corresponde al siguiente: a) - c) - b) - d).	156
Figura 77. Curva característica obtenida para las condiciones mostradas en la Tabla 11 comprando dos configuraciones de entrada de gases: coflujo (rojo) y contraflujo (azul).	158

Figura 78. Distribución local de corrientes y EIS obtenido para la MEA7 a 600 mA cm^{-2} con las condiciones de operación de la Tabla 11 y configuración de los gases de alimentación en a) coflujo y b) contraflujo.	159
Figura 79. Valores de la distribución local de corrientes del MEA7 obtenida a 600 mA cm^{-2} para una configuración de gases en coflujo y en contraflujo en la fila 4 (fila central – véase la sección 2.2.3.1). Condiciones de operación listadas en la Tabla 11.	159
Figura 80. EIS y distribución local de corrientes de la MEA7 a 600 mA cm^{-2} en configuración de contraflujo para diferentes caudales. El orden de ensayo se corresponde al siguiente a) - c) – b) – d).	160
Figura 81. Distribuciones locales de corrientes y EIS obtenidos a 600 mA cm^{-2} manteniendo las condiciones establecidas en la Tabla 11 comparando la presión global de operación: a) 1.5 bar y b) 2 bar.	162
Figura 82. Distribuciones locales de corrientes y EIS obtenidos a 600 mA cm^{-2} manteniendo las condiciones establecidas en la Tabla 11 operando: a) 1.5 bar con caudales $\text{H}_2=418 \text{ ml/min}$ - Aire= 1330 ml/min y, b) 2 bar con caudales $\lambda_{\text{H}_2} = 1.5$ & $\lambda_{\text{Aire}} = 2$.	163
Figura 83. Evolución del voltaje durante 100 horas para la MEA7 operando en modo galvanostático a una corriente constante de 200 mA cm^{-2} manteniendo las condiciones de operación listadas en la Tabla 11.	165
Figura 84. Evolución de la corriente durante 100 horas para la MEA7 operando en modo galvanostático a un voltaje constante de 0.7 V con caudales $\text{H}_2= 52 \text{ ml/min}$ y Aire= 166 ml/min y condiciones de operación establecidas en la Tabla 11.	166
Figura 85. Comparativa de las curvas características obtenidas antes y después de los ensayos de 100 horas realizados para el MEA7. Las curvas fueron realizadas manteniendo las condiciones de operación listadas en la Tabla 11.	167
Figura 86. Comparativa a 200 mA cm^{-2} de los EIS y distribución local de corrientes antes (b - azul) y después (a - rojo) del ensayo de 100 horas realizado a una corriente constante de 200 mA cm^{-2} .	168
Figura 87. Comparativa a 200 mA cm^{-2} de los EIS y distribución local de corrientes antes (b - azul) y después (a - rojo) del ensayo de 100 horas realizado a un voltaje constante de 0.7 V.	168
Figura 88. Comparativa de la potencia generada por una monocelda (línea 1), y la de la pila compuesta por dos celdas conectadas en serie empleando placas bipolares (línea 2) o conectadas en paralelo utilizando placas monopolares (línea 3).	205
Figura 89. Placa monopolar para MEAs de 50cm^2 realizada en acero inoxidable que ha sido ensayada en el LFF-UNED.	207
Figura 90. Stack de placas monopolares abierto tras la realización de los ensayos.	208
Figura 91. Las conexiones eléctricas entre placas de igual polaridad, aspecto que debe optimizarse.	209
Figura 92. Resultados obtenidos para el stack de placas monopolares de tres MEAs de 50 cm^2 .	209
Figura 93. Comparativa de la potencia generada por un MEA (monocelda) y por el stack de placas monopolares de 3 celdas.	210

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de operación del electro spray en función del área activa del electrodo a depositar.	32
Tabla 2. Resultados obtenidos con anterioridad con MEAs de 5 cm ² con 0.01 mg _{Pt} cm ⁻² para distintas condiciones de operación.	53
Tabla 3 Celdas empleadas durante los ensayos de escalado realizados en el LFF-UNED.	59
Tabla 4. MEAs de 25 cm ² con carga total de 0.02 mg _{Pt} cm ⁻² (0.01 mg _{Pt} cm ⁻² por electrodo) ensayadas en el DLR.	61
Tabla 5: Análisis EDX realizado sobre un electrodo de 25 cm ² con carga catalítica de 0.01 mg _{Pt} /cm ² .	63
Tabla 6. Efecto de los gases de alimentación y de la presión al operar a 70 °C una celda con carga global de 0.02 mg _{Pt} cm ⁻² .	81
Tabla 7. Efecto del grosor de la membrana al alimentar la celda de carga global de 0.02 mg _{Pt} cm ⁻² con hidrógeno/oxígeno	81
Tabla 8. Electrodo de 5 cm ² ensayados durante el presente capítulo manteniendo el porcentaje de Nafion® al 50 _{wt} %.	87
Tabla 9. Porcentajes de Nafion® que llevan a la igualdad de volumen de Nafion® y de carbono en el electrodo.	126
Tabla 10. . Características y nomenclatura de los MEAs ensayados en este capítulo 5.	134
Tabla 11. Condiciones generales de referencia para la operación de la celda con los MEAs ensayados en este capítulo 5. Se indicará específicamente aquellos ensayos en que se hayan utilizado unas condiciones diferentes.	136
Tabla 12. Densidad de potencia y utilización de platino obtenida en modo potencioestático, a un voltaje fijado en 0.6 V, y en el máximo de potencia para los MEAs de la Tabla 10 bajo las condiciones de operación mostradas en la Tabla 11.	139
Tabla 13. Densidad de potencia y utilización de platino obtenida en modo galvanostático a 360 mA cm ⁻² para los MEAs simétricos con 50 _{wt} % Nafion® MEA3, MEA4 y MEA5.	142
Tabla 14. Densidad de Potencia y utilización de platino obtenida a valores promedios de densidad de corriente en la celda de 360 mA cm ⁻² y 600 mA cm ⁻² para el MEA7 variando el caudal de alimentación y manteniendo el resto de las condiciones de operación mostradas en la Tabla 11.	154
Tabla 15. Presiones de entrada y salida de la celda obtenidas a 600 mA cm ⁻² para la MEA7 operando a distintos flujos de alimentación: a) Caudales manteniendo ($\lambda_{H_2} = 1.5$ & $\lambda_{Aire} = 2$), b) $H_2 = 209$ ml/min & Aire = 665 ml/min y c) $H_2 = 418$ ml/min & Aire = 1330 ml/min (correspondencia Figura 75).	155
Tabla 16. Presiones de entrada y salida de la celda obtenidas a 600 mA cm ⁻² para la MEA7 operando a distintos flujos de alimentación: a) caudales manteniendo $\lambda_{H_2} = 1.5$ & $\lambda_{Aire} = 2$), b) $H_2 = 418$ ml/min & Aire: $\lambda_{Aire} = 2$, c) H_2 : $\lambda_{H_2} = 1.5$ & Aire=1330 ml/min y d) $H_2 = 418$ ml/min & Aire = 1330 ml/min (correspondiente a la Figura 76)	157
Tabla 17. Presiones de entrada y salida de la celda obtenidas a 600 mA cm ⁻² para la MEA7 operando en contraflujo para distintos flujos de alimentación (corresponden a la Figura 80)	161
Tabla 18. Densidad de potencia y utilización de platino obtenida a 600 mA cm ⁻² para el MEA7 variando el caudal de alimentación y manteniendo las condiciones de operación listadas en la Tabla 11 para una configuración de gases en coflujo y en contraflujo	161

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Reseña histórica de las pilas de combustible

La primera pila de combustible fue concebida en 1839 por el abogado y científico William Grove, dicha pila consistía de un tanque de combustible en donde realizaba un proceso inverso a la generación de electricidad partiendo de hidrógeno y oxígeno. Dicho descubrimiento tuvo su origen en la idea de realizar el fenómeno inverso, previamente conocido, de la electrólisis del agua por el que suministrando una corriente eléctrica a dos electrodos de metal sumergidos en agua se obtienen hidrógeno y oxígeno gaseosos [1]. Para comprobar el fenómeno Grove, profesor en la Royal Institution de Londres, sumergió dos electrodos de platino en ácido sulfúrico, a uno de los electrodos le suministró hidrógeno y al otro oxígeno, de este modo generó entre ambos electrodos una corriente eléctrica, tras esta primera prueba aumentó exitosamente la potencia del sistema conectando en serie varias celdas [2]. Este descubrimiento fue relativamente interesante en su época pero no fue hasta 1959 cuando comenzó a desarrollarse en mayor medida al elaborar Francis T. Bacon una pila de 5kW en la que empleó como electrolito una disolución de KOH [3]. El interés y desarrollo de esta tecnología llegó principalmente con el desarrollo de los programas aeroespaciales estadounidenses en los que en el programa Gemini y después el programa Apollo incorporaron un sistema de pilas de combustible, desarrollándose en este último el primer sistema de pilas de combustible de membrana polimérica [2][3][4][5]. Actualmente la tecnología basada en combustibles fósiles resulta sencilla estando muy instaurada a nivel social, económico, tecnológico y político puesto que la crisis del petróleo a mediados de los 70 y los problemas medioambientales actuales han hecho que se desarrolle e investigue a nivel científico y tecnológico en tecnologías más limpias que las actuales basadas en combustibles fósiles, como es el caso de las pilas de combustible para la que existen múltiples aplicaciones a nivel comercial tanto en transporte como en dispositivos portátiles [3][4].

1.2 Principales características de las pilas poliméricas de hidrógeno

Una pila de combustible no es más que un sistema electroquímico que convierte la energía química directamente en energía eléctrica obteniendo también, como productos de la reacción, agua y calor. Para que la pila de combustible funcione precisa de un suministro constante de reactantes y una evacuación de los productos de reacción, su mecanismo de funcionamiento está exento de cualquier proceso térmico o mecánico intermedio ya que la reacción electroquímica de los reactantes produce directamente una corriente eléctrica.

Según el tipo de electrolito que incorporen los tipos de pilas de combustible más importantes se pueden clasificar en [6]:

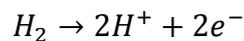
- PEMFC: pilas de intercambio protónico (hidrógeno, metanol)
- AFC: pilas alcalinas,
- PAFC: pilas de ácido fosfórico,
- MCFC: pilas de carbonato fundido,
- SOFC: pilas de óxido sólido.

La naturaleza del electrolito empleado condiciona el rango de temperaturas de operación, los reactantes, los materiales de fabricación, su vida útil o su aplicación. Las pilas de combustible de baja temperatura, como las poliméricas alimentadas con hidrógeno que se emplean en la presente tesis, utilizan como catalizador metales nobles como el platino. Estas pilas de combustible poliméricas son una de las opciones más prometedoras para su uso en dispositivos móviles y de transporte debido a su elevada eficiencia, a su densidad de corriente y a su baja temperatura de operación.

En este trabajo se han empleado pilas de combustible de intercambio protónico alimentadas con hidrógeno que tienen como electrolito una membrana polimérica. Esta membrana separa el ánodo y el cátodo de la celda, permitiendo el paso de protones del ánodo al cátodo, ya que es buen conductor iónico, pero impidiendo el paso de los gases reactantes y de los electrones generados en el ánodo. Para abreviar, en este trabajo este tipo de pilas será denominada pila PEM.

De modo que la celda de una pila de combustible polimérica (PEM) está formada por dos electrodos: uno cargado positivamente (ánodo) que es alimentado por hidrógeno y otro cargado negativamente (cátodo) alimentado por oxígeno, y en el medio de ellos una membrana polimérica (electrolito) que separa los dos gases reactantes.

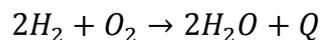
El hidrógeno actúa como combustible y es alimentado a la celda por los canales mecanizados de la placa distribuidora de gases del ánodo atravesando la capa difusora de gases hasta llegar a la capa catalítica (donde está depositado el platino). El hidrógeno es adsorbido en contacto con el platino y se ioniza generando protones y electrones:



Los protones generados atraviesan la membrana polimérica (electrolito) y los electrones, que no pueden atravesar la membrana al ser aislante eléctrico, son conducidos por el resto de materiales que si son conductores (elementos del electrodo, capa difusora de gases, placa distribuidora,...) saliendo al circuito externo y originando así una corriente eléctrica útil. Por otra parte, el oxígeno entra a través de la placa distribuidora de gases y la capa difusora del cátodo. En la capa catalítica del cátodo el oxígeno se combina con los protones que atravesaron la membrana procedentes del ánodo y con electrones tomados del exterior (cerrando así el circuito externo) generando agua y calor:



De modo que la reacción global de operación de una pila de combustible polimérica es:



El Nafion® es el material más común empleado como electrolito en las pilas de combustible poliméricas; se trata de un polímero desarrollado por la empresa Dupont que tiene una excelente estabilidad química y térmica, presenta una buena resistencia mecánica y elevada conductividad protónica, es impermeable a los gases y aislante electrónico. Estas membranas de Nafion® están constituidas por cadenas de un polímero hidrófobo (C-F: polímero tetrafluorocarbono) a las que se ha añadido un grupo sulfónico (HSO_3^-) y un sustrato hidrófilo (cadenas de polímero perfluorovinil-éter); el grupo sulfónico de estas cadenas permanece fijo ligado a la cadena mientras que los

iones H^+ de estos grupos posibilitan la conductividad protónica en el polímero al separarse de la cadena. La conductividad protónica es posible gracias a la presencia de agua, retenida en la membrana por el sustrato hidrófilo, que permite el intercambio protónico entre moléculas adyacentes al provocar la disociación de los hidrógenos de los grupos sulfónicos en la cadena hidrófoba y la unión de los radicales protónicos a las moléculas de agua formando iones H_3O^+ . La presencia de radicales cargados negativamente en los extremos de la cadena de carbonos hace que se puedan formar agrupamientos (clusters) alrededor de los grupos sulfónicos formando pequeños canales de agua a través de los cuales se produce la conducción protónica por gradiente de concentración de un lado a otro de la membrana.

Cada lado del electrolito se encuentra en contacto con una capa catalítica, a la que sigue la capa difusora de gases (electrodo). El ensamblaje de todos estos elementos recibe el nombre de MEA (del inglés: membrane electrode assembly) que consta entonces de cinco capas: dos capas difusoras de gases, dos capas catalíticas y entre medias la membrana polimérica que funciona como electrolito.

Cada capa catalítica está localizada entre la membrana y la respectiva capa difusora de gases manteniendo contacto con ambas, esta capa catalítica está generalmente constituida por material catalítico con contenido de platino y Nafion®. La sustancia catalítica habitualmente empleada es platino (catalizador) depositado sobre nanopartículas de carbono (generalmente Vulcan XC-72 o XC-12) que es buen conductor eléctrico; este material catalítico (Pt/C) tiene un determinado porcentaje de platino en peso (X) soportado sobre las nanopartículas de carbono (denotaremos este tipo de nanopartículas como X% Pt/C). La reacción química que permite el funcionamiento de la pila de combustible polimérica tiene lugar en la capa catalítica (en el platino superficial en la capa) cuando las especies participantes tienen acceso a la zona de reacción. Para que la reacción progrese estos centros activos donde tiene lugar la reacción deben de ser buenos conductores tanto eléctricos como protónicos. La conducción electrónica se consigue gracias al carbón que contiene el Pt/C, y la conducción protónica se promueve al agregar el ionómero Nafion® a esta capa. La incorporación de Nafion® en la capa catalítica permite tener un buen contacto iónico entre la membrana polimérica y la capa catalítica estableciendo rutas que enlazan catalizador y membrana. Debido a que el Nafion® es un aislante eléctrico se precisa de una óptima proporción de Nafion® que permita una buena conducción protónica sin

mermar la conducción electrónica: una cantidad excesiva aislará eléctricamente las partículas de Pt/C y una cantidad deficiente hará que pocos centros catalíticos estén en contacto con la membrana obteniendo un bajo intercambio protónico.

La capa difusora de gases (GDL – gas diffusion layer) sirve de sostén y protección de la capa catalítica proporcionando el soporte mecánico necesario al MEA que contacta con la placa distribuidora de gases a través de ella. Esta capa debe favorecer tanto la distribución uniforme de gases hacia la capa catalítica como la conducción electrónica entre la capa catalítica y la placa distribuidora de gases y, además, debe canalizar la evacuación del agua generada; estas características se consiguen con materiales porosos y buenos conductores como telas o papeles de carbón, que pueden incorporar materiales hidrófobos como el teflón y/o una capa microporosa (en contacto con la capa catalítica) que evitan la acumulación de agua siendo más fácil el drenado hacia el exterior del MEA.

Los demás componentes que constituyen la pila de combustible polimérica son las juntas de sellado, las placas monopolares y bipolares, las placas colectoras de corrientes y las placas terminales que cierran la celda. La capa difusora del MEA está en contacto con una placa monopolar (una a cada lado en el caso de un único MEA, teniendo esta placa monopolar una carga bien positiva o negativa) o bipolar (si sirve de separación entre dos MEAs consecutivos en un stack, transfiriendo la carga consecutivamente de un MEA a otro). Esta placa monopolar o bipolar tiene en una de sus caras una canalización horadada que permite hacer llegar una distribución homogénea de gases reactantes a la capa difusora por medio de una serie de surcos acanalados y está fabricada por un material conductor que permite el paso de electrones a la placa colectora de corriente que cerrará el circuito eléctrico a ambos extremos de la pila. El cierre de la pila está encomendado a la placa terminal que debe poseer buenas propiedades mecánicas para estabilizar todo el conjunto. La estanqueidad de la pila se obtiene mediante el uso de juntas de sellado que evitan la salida de gases al exterior y el cruce de los mismos entre electrodos.

La potencia eléctrica que genera una pila de combustible está determinada por la tensión de la celda y la corriente eléctrica que circula por ella. Los valores de la densidad de corriente y el voltaje que produce la pila de combustible no son independientes entre sí; están relacionados por la curva de polarización característica

que depende del funcionamiento de cada uno de los elementos que configuran la celda. La curva de polarización se obtiene experimentalmente demandando a la pila una determinada corriente (modo galvanostático) o un determinado voltaje (modo potencioestático) registrando, correspondientemente, su respuesta de voltaje o de corriente. (véase Figura 1) [7]. Un modelo estático describe la tensión real de la pila de combustible como el potencial reversible en las condiciones de trabajo menos las pérdidas de tensión debidas a resistencias internas del sistema del modo que se muestra en la siguiente ecuación [8], [9]:

$$V_{real} = E_r - \sum_{p\acute{e}rdidas} V_i = E_r - (V_{act} + V_{ohm} + V_{trans})$$

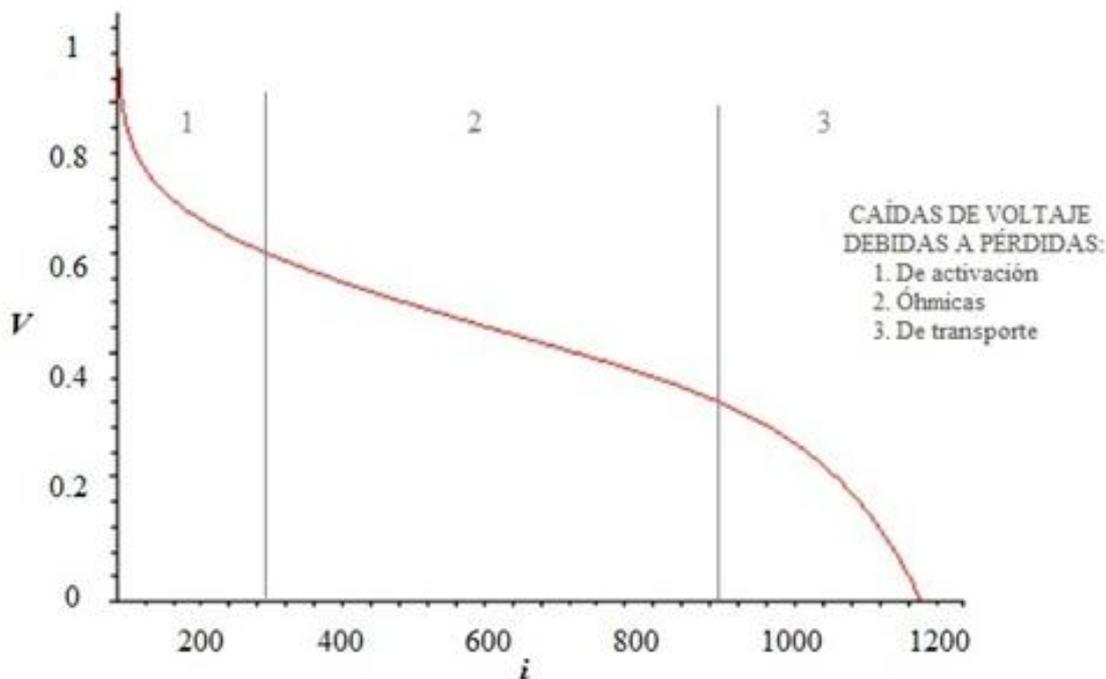


Figura 1. Curva de polarización i - V o curva característica de una pila de combustible polimérica (unidades: V en voltios, i en mA cm^{-2}).

En ella se indican las principales pérdidas de voltaje causadas por pérdidas de activación (V_{act}), óhmicas (V_{ohm}) y de transporte (V_{trans}). El potencial reversible (E_r) es el voltaje máximo que la celda puede alcanzar en óptimas condiciones de operación; experimentalmente se determina como el valor de la tensión en circuito abierto. Las

causas principales de las pérdidas de tensión dependen del rango de intensidad de corriente producida por la celda (véase Figura 1): a bajas intensidades de corriente las pérdidas de voltaje son principalmente debidas a mecanismos cinéticos ligados a la energía de activación de las reacciones catalíticas; a intensidades intermedias predominan las pérdidas óhmicas debidas principalmente a la resistencia iónica de la membrana; mientras que a altas corrientes el voltaje cae rápidamente debido a limitaciones de la capacidad de los procesos de transferencia de masa (de flujo de reactantes hacia los electrodos o de evacuación del agua generada).

Las **pérdidas por activación** están causadas principalmente por la cinética química de la disociación de los gases reactantes en la superficie de los electrodos que está directamente relacionada con las tasas de reacción electroquímica. El descenso de voltaje es debido a la energía de activación que se precisa para que la disociación de los gases reactantes tenga lugar. La presencia del catalizador reduce la energía de activación pero la disociación también depende de la velocidad de ionización de los gases reactantes, como el oxígeno presenta una tasa de disociación varios órdenes de magnitud inferior que la del hidrógeno, las pérdidas de activación en el ánodo pueden ser despreciadas (las pérdidas por activación en el cátodo son mucho mayores que las del ánodo). La contribución principal a este tipo de pérdidas es debida a la velocidad de disociación del gas, otros procesos como la absorción de los gases reactantes en el catalizador, la desorción de productos, la transferencia de electrones a través de las capas de la celda y de los materiales que constituyen electrodos, ... todos ellos contribuyen a la caída de voltaje para bajas intensidades de corriente. En esta zona, la relación entre las pérdidas por activación y la densidad de corriente está descrita por la ley de Tafel:

$$V_{act} = \frac{RT}{2\alpha F} \ln \frac{i}{i_0}$$

Que es válida para $i > i_0$ en donde: R es la constante de los gases ideales, T la temperatura de la celda, α el coeficiente de transporte, F la constante Faraday, i la densidad de corriente de operación e i_0 la densidad de corriente de intercambio. Para reducir las pérdidas por activación se debe de aumentar la corriente de intercambio cuya relación viene dada por:

$$i_0 = 2Fc^*e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$$

donde c^* es la concentración de gas reactante y ΔG^* la energía molar de activación. Por tanto, la densidad de corriente de intercambio aumenta cuando se incrementa la temperatura de operación de la celda, incrementando la concentración de reactantes que está relacionada con la presión de operación, empleando catalizadores que reduzcan la energía de activación [10].

Las **pérdidas óhmicas** son debidas a la resistencia al transporte de carga, y la caída de tensión provocada es proporcional a la intensidad de corriente siguiendo la ley de Ohm. Las pérdidas son causadas principalmente por la resistencia al paso protónico que presenta la membrana con una (normalmente pequeña) contribución debida a la resistencia al transporte electrónico que presentan los electrodos y los colectores, de modo que esta caída de tensión está originada por la resistencia de los materiales al paso de dos tipos de portadores de carga (electrones y protones). La conductividad eléctrica es mucho mayor que la iónica dominando esta última la región óhmica, de manera que la resistencia aumenta con el espesor de la membrana polimérica (L) pudiendo expresar las pérdidas óhmicas del siguiente modo:

$$V_{ohm} = iR_{ohm} = i(R_{electronica} + R_{ionica}) \cong iR_{ionica} = i\frac{L}{\sigma A}$$

donde A es el área del electrodo. Debe mencionarse aquí que los protones deben transportarse desde las zonas activas de platino en el ánodo hasta los sitios activos en el cátodo. Por tanto, para el transporte protónico se requiere también que estos sitios activos estén conectados con la membrana mediante enlaces del mismo ionómero; de manera que la longitud que aparece en la relación anterior no es simplemente el grosor de la membrana polimérica sino la distancia media característica que deben recorrer los protones desde los sitios activos en el ánodo hasta los del cátodo. La cantidad de ionómero en los electrodos debe ser suficiente para asegurar el transporte protónico mediante enlaces de ionómeros hacia la membrana pero no ser tal que aisle los centros activos impidiendo el transporte electrónico (es por ello que la cantidad relativa de ionómero y nanopartículas en el catalizar juega un papel importante en estas pérdidas óhmicas, como se verá en los resultados experimentales obtenidos en esta tesis). Las pérdidas óhmicas pueden reducirse disminuyendo el espesor de la membrana, optimizando la proporción de ionómero/nanopartículas en los electrodos, disminuyendo

el grosor en la capa catalítica y de la capa difusora de gases, reduciendo la resistencia eléctrica de los demás componentes de la celda,...

El valor de la conductividad iónica de la membrana (σ) depende del grado de humectación de la misma, su conductividad aumenta con la cantidad de agua líquida que contenga [11][12]. La ausencia de agua en la membrana no permite el correcto transporte iónico y la conductividad iónica depende del contenido en agua de la misma, por ello es preciso que los gases reactivos estén humidificados para que la pila funcione correctamente. El proceso de humidificación de los gases reactivos utilizado durante el trabajo se ha llevado a cabo bien por un método interno (autohumidificación a partir del agua generada en la reacción) o bien por un método externo (pasando los gases reactantes por borboteadores de agua previamente a su entrada en la celda).

El método interno de autohumidificación consiste en aprovechar el agua generada en la reacción química para humectar el MEA y posibilitar el transporte protónico [13][14][15]. Cuando una pila opera a altas densidades de corriente, la generación de agua en el cátodo como resultado de la reacción electroquímica es suficiente para mantener la humedad necesaria en el MEA. Este proceso está limitado por las propiedades de la membrana [16] siendo en algunos casos necesaria la humidificación en la puesta en marcha de la pila y en la operación a bajas corrientes.

El método externo de borboteo hace pasar previamente los gases secos a través de un depósito de agua líquida tal que el gas sale saturado de vapor de agua a la temperatura del baño e introduciéndose así en la celda. La cantidad de agua que lleva el gas depende de las condiciones de temperatura y presión a las que tiene lugar el proceso de borboteo y variándolas se puede controlar el grado de humedad introducido en la celda.

La presencia de agua en el interior de la pila no afecta sólo a la conductividad iónica de la membrana, sino que también afecta al transporte de los gases reactantes a través de los canales distribuidores, de la capa difusora de gases y de la capa catalítica. Un encharcamiento completo de la capa catalítica provocaría que el gas reactante tuviera que llegar a los centros reactivos tras su disolución en el agua y la difusión a través del líquido, reduciéndose el flujo efectivo de reactante notablemente con respecto al transporte convectivo-difusivo del reactante en la mezcla vapor de agua-gas en la capa porosa que conforma el electrodo cuando este no está encharcado. Un

encharcamiento parcial de agua recubriendo los electrodos reduce proporcionalmente el transporte de gas en la capa catalítica. Igualmente, la condensación de agua en la GDL o en los canales surcados en la placa distribuidora entorpece grandemente el flujo de gases, el agua condensada encharca los canales obstruyendo zonas de paso del gas en poros y canales con lo que se dificulta el transporte de gases hacia los centros catalíticos y la tasa de reacción disminuye. En el otro extremo, una escasez de agua en la pila produce una deshidratación de la membrana que disminuye su conductividad protónica aumentando la resistencia e incrementando las pérdidas óhmicas, de manera que el potencial total de la pila desciende. Por ello, una buena gestión del agua es clave tanto para obtener una buena conductividad iónica como para disponer de un transporte efectivo de los gases reactantes.

Las **pérdidas de transporte** son motivadas principalmente por las limitaciones en el transporte de los gases reactantes hacia la capa catalítica que puede no ser suficiente para satisfacer la demanda de reactante requerida por la corriente impuesta. El equilibrio detallado local en la celda impone que el consumo de reactantes se equilibre con la velocidad de alimentación de gases reactantes; este consumo local causa gradientes de concentración entre los canales de flujo y los centros catalíticos activos que generan un flujo difusivo de reactantes hacia la zona en donde se consumen. Cuando la reacción química es muy rápida, el transporte por difusión de reactivos no puede suministrar tanto reactante como podría consumirse en la capa catalítica dando lugar a situaciones de insuficiente abastecimiento de reactantes. El transporte de reactantes está controlado por los procesos de convección y difusión de reactantes: desde los canales los gases han de difundirse a través de la capa difusora de gases y de la capa catalítica hasta llegar a los centros catalíticos; en el caso de que se emplee aire en lugar de oxígeno puro en la alimentación de la pila, habría que añadir el problema de difusión del oxígeno a través del nitrógeno inerte. Estas pérdidas de voltaje a altas densidades de corriente se ven incrementadas por la elevada tasa de generación de agua que tiene lugar a esas altas corrientes llegando a ser la producción superior a la evacuación (por arrastre o por evaporación) realizada por el flujo de gases de modo que se acumula agua en los electrodos y canales impidiendo una eficiente difusión de los gases. Un modelado empírico de este comportamiento relaciona las pérdidas por transporte por la ecuación:

$$V_{trans} = m e^{ni}$$

Donde i continua siendo la densidad de corriente, y m y n son dos constantes empíricas [17].

A la hora de alimentar la celda precisamos conocer cuál es el consumo de los gases reactantes mientras que la generación de los productos de reacción en una celda de combustible depende de la corriente que produzca la celda. Cada molécula de hidrógeno libera en su adsorción dos electrones en el circuito (esto es, la carga liberada por mol de hidrógeno es $q_{mol}=2N_Ae$), cuando se consumen n_{H_2} moles de hidrógeno, la carga eléctrica liberada es

$$q = 2N_Ae n_{H_2} = 2F n_{H_2}$$

Donde q es la carga liberada, N_A el número de Avogadro, e la carga del electrón y F la constante de Faraday ($F=N_Ae$). Por la ley de Faraday, que relaciona la corriente con la variación de la carga en la unidad de tiempo, se tiene que:

$$I = 2F \frac{dn_{H_2}}{dt} = 2F\dot{n}_{H_2}$$

donde I es la corriente generada, t el tiempo, y \dot{n}_{H_2} los moles de hidrógeno consumidos por unidad de tiempo, Invirtiendo este relación, se obtiene que el consumo de hidrógeno depende directamente de la intensidad de operación de la pila, tal que:

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{I}{2F}$$

En la reacción química de la pila de combustible, el oxígeno se consume la mitad que el hidrógeno y cuando la pila se alimenta con aire, teniendo en cuenta que el aire tiene aproximadamente el 21% de oxígeno se tendrá que los moles necesarios de oxígeno y, en su caso, aire vendrán dados por:

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{I}{4F} \quad y \quad \dot{n}_{aire} = \frac{100}{21} \dot{n}_{O_2} = 4.76 \frac{I}{4F}$$

Como por cada mol de hidrógeno consumido se genera un mol de agua, los moles de agua producidos por unidad de tiempo están dados por:

$$\dot{n}_{H_2O} = \frac{I}{2F}$$

Por medio de la ecuación de los gases ideales se relacionan los moles consumidos con el caudal requerido para cada gas reactante.

Las curvas características de la pila de combustible se pueden obtener experimentalmente trabajando a un caudal constante, en donde se suministra un caudal suficientemente elevado para que se pueda alcanzar la máxima intensidad de corriente, o a un coeficiente estequiométrico (λ) constante que será definido como el cociente entre el caudal introducido y el caudal consumido, de modo que el caudal suministrado a la celda se ajusta para las distintas corrientes de la curva de polarización para mantener constante su coeficiente estequiométrico que debe ser mayor de 1:

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{\text{introducidos}}}{\dot{n}_{\text{consumidos}}} = \frac{Q_{\text{introducido}}}{Q_{\text{consumido}}}$$

1.3 Motivación

El desarrollo industrial dio comienzo a una etapa de demanda energética mundial que ha estado basada hasta ahora, principalmente, en el uso de combustibles fósiles como carbón, petróleo y gas natural. El consumo de estos limitados recursos se ha incrementado año tras año de modo que, por ejemplo, el consumo de petróleo se ha triplicado desde 1960 surgiendo con ello una creciente preocupación en la escasez de recursos fósiles [18]. El aumento del consumo de estos combustibles ha ido inexorablemente acompañado con un notable incremento de emisiones contaminantes a la atmósfera, relacionadas directamente con el efecto invernadero o la lluvia ácida y que origina importantes problemas medioambientales [19]. Debido a esta preocupante situación, las actuales políticas energéticas medioambientales tienden a reducir el impacto medioambiental de la producción y consumo energéticos, a promover el ahorro y la eficiencia energética y a fomentar el uso de energías más limpias [20].

La automoción es uno de los sectores industriales que más contribuye a las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, con su correspondiente demanda de recursos de combustibles fósiles. Debido a su importancia estratégica, en este sector, se están realizando costosas inversiones hacia la búsqueda de alternativas más eficientes que limiten o sustituyan el uso de hidrocarburos [21]. Las pilas de combustible son una

posible solución a tener en cuenta para mitigar estos efectos ya que pueden enlazarse con fuentes de energía renovables para generar energía limpia con agua como único desecho de “combustión” [7], por ello, las pilas de combustible, pueden jugar un papel clave en un modelo energético renovable motivado por la reducción de las reservas de combustibles fósiles y la preocupación por el cambio climático global.

El uso de pilas de combustible presenta múltiples ventajas como son:

- Elevada eficiencia: consiguen una eficiencia entre el 40% y el 70%, dependiendo del tipo de pila de combustible empleada, que es elevada comparándola con la eficiencia obtenida con actuales fuentes de energía renovable y también superior a la obtenida a partir de la combustión de hidrocarburos [22].

- Bajo rango de contaminación acústica, ya que las pilas de combustible no presentan partes móviles [7].

- Baja emisión de elementos contaminantes durante su funcionamiento: con la reacción que tiene lugar en la pila de combustible se obtiene electricidad, calor y agua, siendo la generación de agua el residuo principal de una pila de combustible polimérica [7].

Las pilas de combustible poliméricas (PEMFC, Polymeric Exchange Membrane Fuel Cell), que son objeto de trabajo en la presente tesis, constituyen una prometedora tecnología de generación de energía a partir de la reacción electroquímica de hidrógeno y oxígeno. El elemento básico de una PEMFC es el ensamblado membrana electrodo (MEA, Membrane Electrode Assembly). En este ensamblado, uno de los electrodos (el ánodo) se alimenta con hidrógeno y el otro electrodo (cátodo) con oxígeno o aire, quedando ambos separados por la membrana polimérica que juega el papel del electrolito. El hidrógeno adsorbido en el ánodo proporciona los electrones para el circuito externo mientras que los protones resultantes son transportados a través de la membrana hasta el cátodo donde reaccionan con el oxígeno adsorbido tomando electrones de la línea exterior. Agua es el único producto de esta reacción. Las pilas de hidrógeno presentan una baja temperatura de operación y una rápida puesta en funcionamiento lo que las hace especialmente indicadas para su uso en equipos portátiles y en automoción.

El principal catalizador empleado en las pilas de combustible poliméricas es el platino. El uso de este catalizador supone actualmente el 50% del coste total de una pila de combustible [23] [24] [25] y se estima en 40 años el límite de sus reservas energéticas conocidas, en donde actualmente África es el productor principal (77%), seguido de Rusia [26]. El hecho de que el platino sea un material caro y de recursos limitados es el principal impedimento para un amplio uso de esta tecnología; por este motivo, se están llevando a cabo diversas estrategias que mitiguen el uso del platino como son: usar catalizadores libres de platino [27] [28] [29], emplear aleaciones de metales no preciosos con bajo contenido en platino [30] [31], y desarrollar nuevas técnicas que permitan la generación de capas catalíticas con baja carga de platino que comprometan mínimamente su rendimiento.

Las pilas de combustible comerciales que se utilizan para automoción tienen una carga de platino en el entorno de 0.6 a 1 mg_{Pt} cm⁻² y alcanzan un rendimiento de aproximadamente 1 g/kW. Nuevas técnicas como dry spraying [32], magnetron sputtering [33] [34] [35], screen printing [36] [37] o electrospray [38] [39] [40] [41] permiten reducir significativamente el contenido de platino sin comprometer drásticamente el rendimiento de la pila.

Las principales ventajas que presenta la técnica del electrospray que es la utilizada en este trabajo son: el uso de un equipo sencillo y de coste relativamente reducido, así como una elevada utilización de platino debida al pequeño tamaño de las partículas electrodepositadas y a la homogeneidad de sus depósitos. Se ha comprobado que esta técnica de atomización de la tinta catalítica permite la obtención de capas catalíticas con una elevada porosidad y fractalidad, dando lugar a una elevada exposición de los centros catalíticos a los gases reactantes [42] [43] [44] [45] [46].

Durante la presente tesis se empleará la técnica de electrospray para la elaboración de capas catalíticas con ultra-bajo contenido de platino que serán posteriormente ensayadas como electrodos en pilas de combustible bajo diferentes condiciones de operación controladas en el laboratorio.

1.4 Objetivos

El objetivo central del presente trabajo es evaluar la utilidad de la técnica del electrospray para elaborar capas catalíticas con cargas ultrabajas de platino para su uso como electrodos de alta eficiencia en pilas de combustible PEM de características comerciales.

En esta línea, se establece como un objetivo concreto el estudio de las características de atomización electrohidrodinámica de tintas catalíticas para producir un spray homogéneo de gotas y, tras la evaporación del solvente, depositar el residuo seco sobre un sustrato para generar capas catalíticas porosas nanoestructuradas con una uniforme distribución del catalizador. Se pretende escalar el proceso para preparar electrodos de tamaños como los actualmente utilizados en pilas comerciales.

Una vez elaborados los electrodos, haciendo uso de nanopartículas catalizadoras de carbono soportando diferentes contenidos de platino en superficie, el siguiente objetivo es determinar la curva característica (intensidad-voltaje) de la celda de combustible en función de la morfología y composición de la capa catalítica: contenido total de platino en la capa, proporción en peso de platino en las nanopartículas, proporción de ionómero (Nafion®), con el fin de optimizar los tiempos de deposición de la capa catalítica con respecto a su eficiencia en el funcionamiento final en la pila.

El estudio y justificación de las proporciones óptimas de los diferentes componentes del electrodo es otro de los objetivos concretos del trabajo.

1.5 Organización de la tesis

La tesis se ha estructurado dividida en cinco capítulos más una sección con un resumen de las conclusiones y un Anexo final.

Tras este primer capítulo introductorio, en el segundo capítulo se desarrolla una descripción genérica de los materiales utilizados durante la tesis y, así mismo, de los métodos de elaboración y ensayo empleados en la mayor parte de experimentos

llevados a cabo en este trabajo. En algunas secciones estos materiales o métodos son diferentes y, en este caso, se detallarán los utilizados en la sección correspondiente.

El tercer capítulo aborda el estudio de la viabilidad sobre la escalabilidad de la técnica de electrospray para la generación de capas catalíticas de mayor superficie que son empleadas en pilas de combustible poliméricas, para ello se elaboran electrodos con una carga ultrabaja de platino del mismo tipo que los de menor tamaño que ya habían sido caracterizados en detalle [47]. Tras el escalado se comparan los resultados con los obtenidos con la escala inferior y posteriormente se caracteriza el rendimiento de estos electrodos de mayor superficie bajo diversas condiciones de operación.

En el cuarto capítulo se optimiza la carga de platino del electrodo así como el porcentaje de platino sobre carbono en el catalizador empleado. Mayores porcentajes de platino en el catalizador llevan a que electrodos con la misma carga de platino tengan un menor espesor y, por tanto, requieran menores tiempos de elaboración de la capa catalítica. Para cada uno de los porcentajes de platino sobre carbono empleados, se han elaborado electrodos con distinta carga de platino para ser ensayados en la pila de combustible. Dada la escalabilidad demostrada en el capítulo anterior, los electrodos ensayados durante este capítulo son los de menor tamaño ya que la celda de ensayo presenta en este caso las mejores condiciones de estanqueidad y también porque supone un ahorro de material y tiempo de elaboración. Además de estos estudios experimentales, en el capítulo se desarrollan dos modelos. El primero es un modelo unidimensional que tiene en cuenta el balance local reacción-difusión para el oxígeno en el cátodo, cuando la celda funciona en un régimen estacionario, y permite estimar en este caso la intensidad de corriente en función de un parámetro adimensional (el número de Damköhler) que incorpora en su definición las propiedades del electrodo. El segundo modelo pretende determinar el contenido de Nafion® óptimo para cada una de las concentraciones de platino en nanopartículas empleada, sobre la base que una igualdad del volumen ocupado por el ionómero y del volumen ocupado por las nanopartículas en la capa catalítica conlleva el requerido ajuste de los transportes protónico y electrónicos en la capa.

En el quinto capítulo se elaboran electrodos de mayor escalado, el porcentaje de platino del catalizador y las cargas de platino seleccionadas se corresponden a las que han proporcionado los mejores rendimientos durante el cuarto capítulo. Estos electrodos

de mayor escala se han caracterizado en diversas condiciones de operación aproximándose a condiciones más comerciales.

En la última sección se resumen los principales resultados y se añaden las conclusiones obtenidas a lo largo de este trabajo.

Como Anexo de este trabajo se detalla el diseño de placas monoplares que permitirán reducir el peso y tamaño de una pila estructurada en la configuración habitual formada por un conjunto apilado de celdas de combustible.

Por último, al final del documento se añade un resumen extendido de la Tesis en inglés con su propia estructura independiente y una lista propia de figuras y de referencias.

CAPÍTULO 2

Materiales y métodos

En este capítulo se detallan los materiales utilizados y los métodos generales empleados en la mayor parte de los estudios llevados a cabo en el presente trabajo. El objetivo principal de este estudio ha sido optimizar la preparación de capas catalíticas con carga ultrabaja de platino para su posterior utilización como electrodos en una celda de combustible.

2.1 Elaboración de MEAs

Los electrodos (ánodo y cátodo) de las MEAs han sido elaborados aerosolizando suspensiones catalíticas mediante la técnica de electroatomización hidrodinámica o electrospray que proporciona, tras la evaporación del líquido en las gotas, un residuo seco muy disperso que se deposita de manera controlada sobre un soporte. De este modo se genera un depósito granular altamente poroso y con una elevada superficie activa del catalizador distribuido en los poros del material.

2.1.1 Suspensión catalítica

2.1.1.1 Materiales de la suspensión catalítica

La suspensión o tinta catalítica está constituida esencialmente por:

- Nanopartículas que contienen el catalizador
- Ionómero (Nafion®) como conductor iónico
- Líquido disolvente de evaporación rápida (etanol)
- Dispersante

- Las nanopartículas están constituidas por platino depositado sobre partículas soporte de carbono (Pt/C). Las partículas de carbono que actúan como soporte son de tamaño nanométrico (50nm – Vulcan XC-72R) [48]. La fracción de platino en peso en estas nanopartículas ha sido uno de los parámetros de estudio en esta tesis. Se han utilizados partículas con valores del 70%, 50%, 20% y 10% de Pt en peso que

corresponden a los catalizadores comerciales: C-70-Pt, C-50-Pt, C-20-Pt y C-10-Pt (QuinTech), respectivamente. A lo largo del presente trabajo las mencionadas concentraciones de Pt soportado sobre carbonos serán correspondientemente denominadas como 70% Pt/C, 50% Pt/C, 20% Pt/C y 10% Pt/C.

- Ionómero (Nafion®), es el mismo material con el que está constituido la membrana polimérica en la MEA. Una vez evaporado el alcohol en la tinta queda un residuo seco formado por las nanopartículas con el catalizador y el ionómero. El porcentaje de ionómero en el residuo seco es otra variable a analizar. Se han utilizado cantidades variables de Nafion® añadidas inicialmente a la disolución, a partir de una concentración en peso del 5% diluido en alcoholes alifáticos y agua (Aldrich).

- Alcohol, etanol con una pureza del 96% en volumen (Panreac).

- Polyvinylpyrrolidona (PVP, Aldrich) que actúa como dispersante de la suspensión.

El control de la cantidad de nanopartículas y de polyvinylpyrrolidona se realiza con una balanza de precisión (TP-214 Denver Instrument), mientras que para fijar el volumen de Nafion® y etanol se emplean pipetas calibradas (P200, P1000, P5000; Gilson). Posteriormente, para homogeneizar la suspensión, la tinta catalítica se sumerge en un baño de ultrasonidos (MKC6, Kerry Ultrasonics Limited) durante dos horas.

2.1.1.2 Elaboración de la suspensión catalítica

Para la elaboración de la tinta catalítica se han empleado los elementos antes mencionados por la complementariedad de funciones realizadas por cada uno de ellos. La cantidad relativa de cada componente en la tinta juega un papel determinante en el comportamiento final del material granulado como electrodo en la MEA.

Ionómero

Como se ha indicado se utiliza como ionómero la misma sustancia con la que está constituida la membrana polimérica con la que se elaboran los ensamblajes, en este

caso Nafion®. La inclusión de este compuesto en la suspensión catalítica posibilita un buen contacto iónico entre la capa catalítica y la membrana. La reacción electroquímica en el catalizador (Pt) soportado por el carbono precisa de rutas que permitan el intercambio protónico desde los sitios catalíticos activos en el ánodo hasta los correspondientes en el cátodo. El uso de un ionómero permite crear estas rutas a través de la capa catalítica estableciendo enlaces entre los catalizadores y la membrana polimérica.

En el electrodo final constituido por las nanopartículas y el Nafion® contenido en la tinta, la cantidad relativa de ionómero debe permitir un intercambio protónico (facilitado por el Nafion) así como un transporte electrónico (que tiene lugar entre las nanopartículas de carbono). En caso de que se utilice una cantidad de ionómero excesiva, el electrodo dispondría de una alta conectividad por el ionómero que facilitaría el intercambio protónico, sin embargo las partículas conductoras (Pt/C) pueden quedar aisladas eléctricamente entre sí (rodeadas de Nafion) menguando la conexión electrónica. En cambio, empleando una cantidad de ionómero deficiente, el intercambio electrónico será elevado, pero no así el protónico, pudiendo quedar muchos centros catalíticos aislados del ionómero lo que causará un bajo intercambio protónico [49]. Es por ello que la cantidad relativa de ionómero en los electrodos ha de jugar un papel determinante en la eficiencia de la celda y ha de ser analizada en detalle.

A la hora de realizar la tinta catalítica se seleccionó una concentración de ionómero que expresamos como porcentaje en peso sobre el residuo seco en la tinta ($w_t\%$) y cuyo valor se corresponde con (la masa del dispersante es despreciable):

$$X_{wt}\% = \frac{\text{masa ionómero seco}}{\text{masa total}} \cdot 100 = \frac{\text{masa ionómero seco}}{\text{masa de PtC} + \text{masa de ionómero}} \cdot 100$$

Como criterio inicial y con carácter general se ha utilizado un porcentaje en peso de Nafion® del 50% ($50_{wt}\%$) motivado por los estudios anteriores realizados en el grupo [44]. Sin embargo, parte del trabajo experimental ha ido dirigido al estudio de la optimización de la cantidad relativa de Nafion® y nanopartículas en el electrodo, en función del porcentaje de Pt en las nanopartículas. Por ello, en determinados casos que serán indicados, se ha modificado el porcentaje de Nafion® empleado en la tinta catalítica.

Catalizador

El catalizador empleado en la elaboración de la suspensión catalítica ha sido platino soportado sobre la superficie de nanopartículas de carbono (que denotaremos como Pt/C). El porcentaje en peso de platino sobre la partícula soporte se ha variado entre el 10% y el 70%. La masa total de nanopartículas de Pt/C, por volumen de etanol, empleada para la elaboración de la tinta catalítica ha sido siempre la misma, independientemente del %Pt/C escogido para realizar la suspensión y de los porcentajes de Nafion® seleccionados. El Pt sobre la superficie de las nanopartículas actúa como catalizador en la reacción electroquímica, siendo determinante para estas reacciones la disponibilidad de una elevada superficie activa de contacto de los gases reactivos y el electrodo, así como la accesibilidad del gas a los sitios reactivos. Por otra parte y tal como se ha indicado anteriormente, el contacto entre las partículas de carbono en el electrodo posibilita el transporte electrónico requerido para mantener la reacción. Nanopartículas con un elevado contenido de Pt ofrecen una mayor superficie activa pero, a su vez, llevan a un aumento del apantallamiento de regiones de Pt que quedan inactivadas al quedar recubiertas por otras partículas en el material granulado.

Alcohol y estabilizador

La tinta catalítica elaborada durante el presente trabajo se forma a partir de una suspensión patrón en la que se establece una proporción fija entre la masa de nanopartículas y el volumen de etanol que actúa como disolvente. El porcentaje empleado ha sido siempre de 7.5 mg de nanopartículas por cada mililitro de etanol, añadiendo además una pequeña cantidad de PVP (5% del peso total) que actúa como estabilizador de la suspensión ralentizando la formación de aglomerados de partículas.

La tinta catalítica elaborada se sumerge durante dos horas en un baño de ultrasonidos. El objetivo de la sonicación (al igual que el uso de PVP) es obtener una buena dispersión de las nanopartículas homogeneizando la tinta de modo que no se formen aglomerados y se mantengan constantes sus características durante el tiempo de electrodeposición.

2.1.2 Electrospray

Las tintas catalíticas así elaboradas se emplean para la generación de capas catalíticas. La elaboración de estas capas se ha realizado mediante la técnica de electroatomización hidrodinámica o electrospray consistente en la atomización de un líquido impulsado a caudal constante por una aguja mantenida a un potencial eléctrico elevado, como se indica en el siguiente apartado.

2.1.2.1 Materiales del montaje del electrospray

El montaje experimental del sistema de electrospray se compone por tres elementos básicos: un sistema de inyección que controla el caudal de tinta, un sistema de electroatomización que permite estabilizar la generación de microgotas de tinta y un sistema óptico de control.

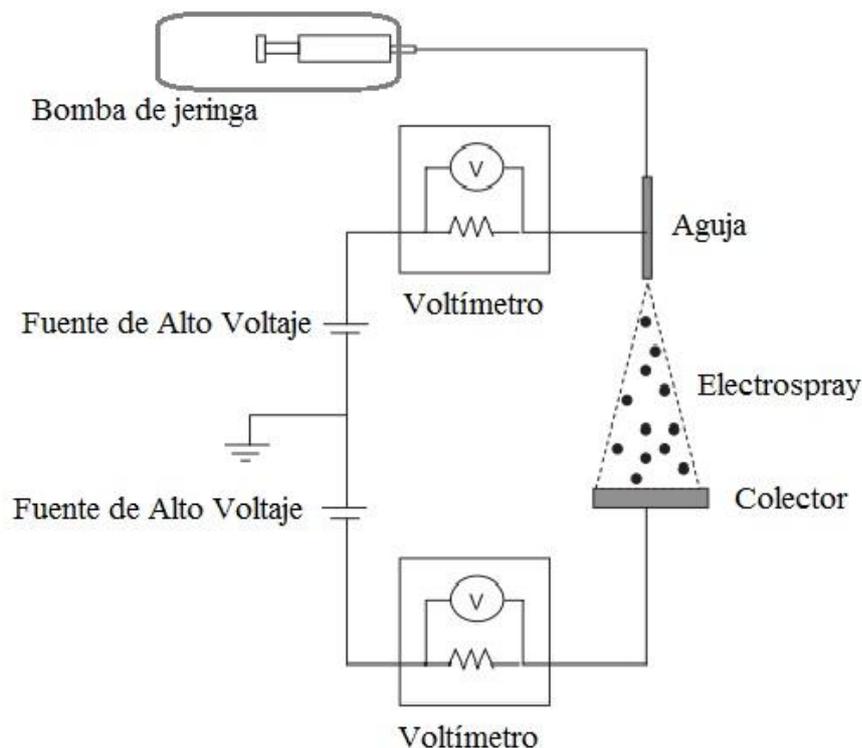


Figura 2. Esquema del sistema de inyección y de electroatomización del electrospray.

El sistema de inyección (Figura 2) está formado por una bomba impulsora de jeringa (KDS 100), una cánula polimérica y una aguja por la que se eyecta la tinta. La bomba de jeringa permite seleccionar el caudal de inyección deseado, y la cánula conduce el líquido a atomizar desde la jeringa a la aguja.

El sistema de electroatomización (también esquematizado en la Figura 2) está constituido por la aguja, el colector y las dos fuentes de alto voltaje que permiten ajustar el voltaje en cada uno de ellos. La aguja empleada es de acero inoxidable con diámetro exterior de 1.59 mm e interior de 0.75 mm (Upchurch Scientific) y está conectada a una fuente de alimentación de alto voltaje de polaridad positiva (Spellman MM15P2.5W). El colector es por una placa plana de material conductor donde se depositan las partículas contenidas en el líquido emitido por la aguja. Este colector está conectado a otra fuente de alto voltaje (Bertan series 225 IEEE-488).

Para comprobar que no se producen pérdidas de carga durante el vuelo de las partículas entre la aguja y el colector se han insertado dos voltímetros (Isotech IDM67) en serie, uno de ellos conectando la aguja y su fuente de alto voltaje, y otro entre el colector y su fuente de voltaje correspondiente. La caída de voltaje indicada por ambos dispositivos está directamente relacionada, a través de la resistencia interna del voltímetro, con la corriente que circula por la aguja y por el colector y equivalentemente con su carga. La resistencia interna que presentan los dos voltímetros es la misma, por ello, cuando la lectura de los dos voltímetros coincide la carga emitida por la aguja es la misma que la recogida en el colector, siendo una indicación de que no se pierde carga durante el vuelo (desde la aguja hasta el colector) del aerosol generado en la atomización y, por tanto, todo el residuo seco de la tinta catalítica es recogido por el colector.

La distancia de separación entre la aguja y el colector precisa ser controlada pues juega un papel determinante en el diámetro de superficie depositada y en su estructura final. Para controlar esta distancia entre la aguja y el colector se ha mantenido al colector en una posición fija y se ha colocado la aguja en un soporte que permite el desplazamiento vertical y horizontal contando además con un posicionador micrométrico. Una pequeña distancia de separación no permite que el alcohol se evapore completamente durante el tiempo de vuelo produciendo depósitos compactos con poca superficie abierta. La evaporación del disolvente lleva a que la repulsión de las

partículas cargadas dentro de una gota se haga mayor que la tensión superficial del alcohol, en este caso la gota se divide en gotas más pequeñas y así sucesivamente evaporándose completamente el alcohol de camino al colector y generando pequeñas agrupaciones de nanopartículas con Nafion® que retienen la carga y son atrapadas por el colector.

Con el fin de monitorizar el modo de funcionamiento del electropray se dispone de un sistema óptico que enfoca el extremo de la aguja eyectora. El sistema consta de un zoom óptico (Optem 70XL) montado en una cámara CCD (Panasonic AW-E600E) que está conectada a un monitor. Este sistema óptico permite la comprobación del funcionamiento del electropray en el modo estable de cono-chorro formado a la salida de la aguja, modo de operación que se ha seleccionado por su estabilidad y regularidad para la atomización de la tinta catalítica [50].

Una imagen del montaje experimental empleado puede verse en la Figura 3.

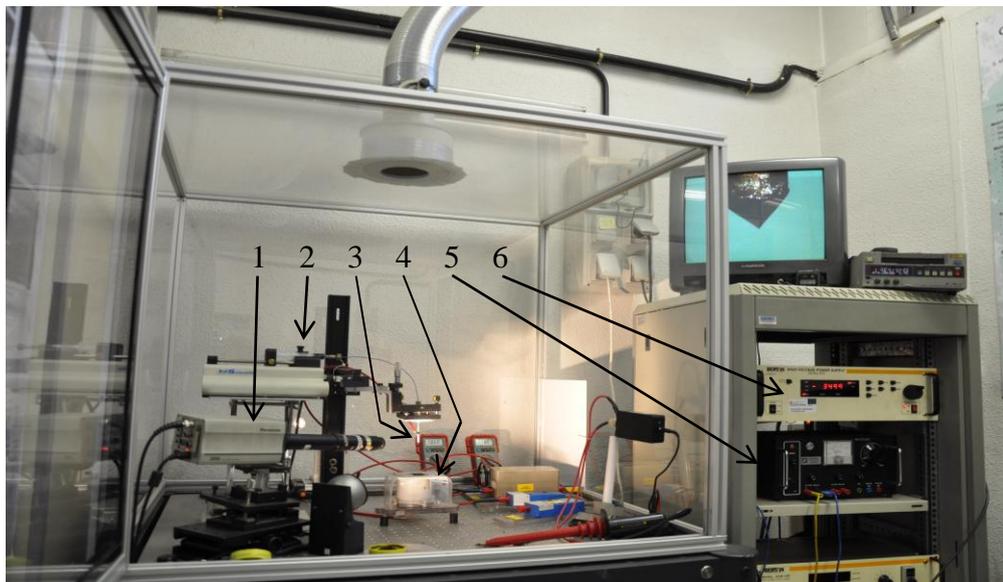


Figura 3: Imagen del montaje de electropray que ha sido empleado en el presente trabajo. 1) Cámara CCD con zoom óptico, 2) Bomba inyectora, 3) Aguja, 4) Colector, 5) Fuente de alto voltaje de la aguja, y 6) Fuente de alto voltaje del colector.

2.1.2.2 Elaboración de la capa catalítica

Los electrodos han sido elaborados mediante la electrodeposición del residuo seco de la tinta catalítica (remanente tras la evaporación del alcohol en las gotas) sobre la capa microporosa que se utiliza como capa difusora de gases (GDL por la terminología en inglés, Gas Diffusion Layer). De este modo la GDL actúa como soporte colector de la capa catalítica y como capa difusora de los gases de alimentación de la celda. La GDL empleada en los ensayos (excepto que se indique lo contrario) ha sido la TP-CMPL (QuinTech) que cuenta con una capa microporosa del carbono con aproximadamente el 20% de TFE (tetrafluoroetileno) soportada por Toray paper[®] (papel de fibras de carbono). El TFE presente en la zona microporosa de la GDL tiene propiedades hidrofóbicas lo que facilita el mantenimiento de un adecuado nivel de hidratación en los electrodos durante el tiempo de operación.

Mediante esta técnica de electrospray se generan depósitos granulares a partir del residuo seco de la tinta catalítica (sección 2.1.1) que se atomiza en el chorro que emerge del vértice del cono de Taylor soportado por la aguja a voltaje constante. Una vez fijada la suspensión a atomizar los parámetros de operación del electrospray se reducen al caudal de bombeo de la suspensión, la distancia aguja-colector, y la diferencia de potencial entre aguja y colector, dependiendo de ellos el tamaño y morfología del depósito generado. Para obtener depósitos catalíticos con elevada porosidad que permitan una mayor exposición de los centros catalíticos al gas reactante y generar así capas catalíticas más eficientes, el rango de valores de estos parámetros se restringe a aquellos que permiten el funcionamiento del electrospray de manera continua y estable en el modo cono-chorro. El electrospray presenta otros modos de operación correspondiendo cada uno de ellos a un dominio de funcionamiento determinado fundamentalmente por los voltajes en la aguja y en el colector y por el caudal de inyección de la suspensión [51][52]. Los modos más habituales de funcionamiento del electrospray son:

- Modo de goteo: se obtiene cuando la caída de voltaje es pequeña y el campo eléctrico en el borde de la aguja no tiene intensidad suficiente, esto produce una eyección de gotas a baja frecuencia con un tamaño de gota incluso del orden o incluso superior al diámetro de la aguja empleada (pudiendo aparecer también gotas satélites de pequeño tamaño que acompañan a las de tamaño superior).

- Modo cono-chorro: se consigue al aumentar la caída de voltaje que incrementa el campo eléctrico en la aguja llevando a la formación de un cono en la punta de la aguja de cuyo vértice surge un chorro de diámetro mucho menor que el radio de la gota; la posterior fragmentación del chorro lleva a una sustancial disminución del tamaño de las gotas (inferior al tamaño de la aguja). Así, cuando se trabaja en un rango adecuado de voltajes se observa, a la salida de la aguja, un cono de líquido con base en el borde de la aguja (cono de Taylor) en el que las cargas superficiales forzadas por el campo eléctrico arrastran al líquido hacia el vértice de donde surge un fino chorro de líquido que eyecta al líquido hacia el exterior. Este chorro rompe posteriormente dando lugar a un spray de microgotas cargadas.

- Modo multichorro: si se continúa con el aumento de la diferencia de potencial entre aguja y colector, el cono de Taylor formado al final de la aguja, se va achatando, llegando un momento en el cual la cara lateral del cono se desestabiliza emergiendo varios chorros laterales que tras su ruptura generan gotas en múltiples direcciones. En este modo multichorro se generan gotas con una mayor dispersión de tamaños siendo por tanto menos recomendable para la generación de capas catalíticas uniformes.

- Para voltajes aún más elevados se observan otras configuraciones más complejas e inestacionarias del electro spray que conducen a chorros de gotas multidispersas.

El modo cono-chorro, cuando se mantiene estable, permite la generación continua de microgotas de tinta catalítica cargadas eléctricamente y que son arrastradas por el campo eléctrico. Según se evapora el alcohol en su movimiento hacia el colector, las fuerzas de repulsión debidas a las cargas eléctricas en la superficie de la gota pueden llegar a superar a las debidas a la tensión superficial del disolvente. En estas circunstancias, la gota emergente se divide en gotas más pequeñas y así sucesivamente (por explosión Coulombiana) facilitando su completa su evaporación y evitándose la formación de grandes aglomerados de nanopartículas. El residuo seco de las gotas mantiene las cargas y es dirigido por el campo hacia el colector. El tamaño del depósito dependerá de la distancia entre la aguja y el colector (que ha de ser suficientemente elevada para que el disolvente se evapore completamente durante el tiempo de vuelo y las partículas lleguen secas) y del campo eléctrico generado que depende del voltaje de la aguja y del voltaje de colector [53].

Formación de MEAs

Los electrodos que se han usado para la formación de MEAs son siempre cuadrados de modo que los diversos tamaños empleados se han elaborado seleccionando electrodos con el área deseada. Para depositar sólo sobre el área final del electrodo se ha dispuesto sobre el colector una máscara de material aislante, de este modo la suspensión se deposita sólo sobre la superficie interior de la máscara que coincide con la deseada para el electrodo. Además, esta máscara aislante favorece la homogenización del material depositado en la sección transversal.

Para variar lo mínimo posible las condiciones de funcionamiento del electropray se han fijado una serie de parámetros de funcionamiento, el primero es el caudal de inyección por la aguja que se mantiene en todos los casos igual a 0.20 ml/h ya que presenta un buen balance entre el tiempo de deposición y está dentro del rango de estabilidad del modo cono-chorro [53].

Otros parámetros ajustables son: el voltaje de colector y la distancia entre la aguja y colector, que se han fijado en función del área del electrodo que se quiera depositar con los valores que se muestran en la Tabla 1. El voltaje de la aguja se fija para que la región de funcionamiento del electropray corresponda al modo estable cono-chorro, valor que depende de la viscosidad y de la conductividad eléctrica de la suspensión empleada.

Área del electrodo	Distancia aguja-colector	Voltaje colector
5 cm ²	7 cm	-3.5 kV
25 cm ²	11 cm	-3 kV
50 cm ²	13 cm	-3 kV

Tabla 1. Parámetros de operación del electropray en función del área activa del electrodo a depositar.

La elaboración de los MEAs se ha realizado ensamblando una membrana de Nafion® entre los dos electrodos con la capa catalítica de los mismos en contacto con la membrana. Este ensamblaje se produce directamente dentro de la celda de combustible evitándose de este modo el deterioro de la GDL que sucede en etapas de prensado en caliente comprobándose que su rendimiento no se ve comprometido [54].

2.2 Caracterización de MEAs

Los electrodos generados mediante la electrodeposición de la capa catalítica sobre la GDL se emplean para formar un MEA que se inserta en una pila de combustible polimérica para su caracterización en una estación de ensayo. La celda de combustible precisa ser alimentada por los gases reactantes, el hidrógeno alimenta el ánodo de la celda y al cátodo se suministra bien con oxígeno o con aire. El flujo de cada gas se regula por controladores de flujo de masa (EL-Flow, Bronkhorst Hi-Tec).

Los MEAs son caracterizados en dos laboratorios diferentes, por ello, el sistema de alimentación de gases, el sistema eléctrico, y los materiales de la celda de combustible varían dependiendo del laboratorio en el que se realizan los ensayos. En el Laboratorio de Física de Fluidos, perteneciente al Departamento de Física Matemática y de Fluidos de la UNED localizado en Madrid (se referirá como LFF-UNED), se han elaborado todos los electrodos empleados y se han ensayado los MEAs de 5 cm² de área realizándose también pruebas de escalado a 25 cm² y 50 cm². En las instalaciones del Institut für Technische Thermodynamik del Centro Aeroespacial Alemán (DLR - Deutsches Zentrum Für Luft und Raumfahrt) localizado en Stuttgart, Alemania (se referirá como DLR) se han caracterizado en detalle MEAs de 25 cm² de superficie. El equipamiento empleado en estas dos localizaciones será detallado posteriormente para cada una de ellas.

2.2.1 Monocelda de combustible

Los electrodos generados por medio del electrospray se emplean en el funcionamiento de una pila de combustible tipo PEM. Las diversas monoceldas de

combustible empleadas constan de los siguientes elementos en los que el MEA va insertado entre las juntas de sellado (véase Figura 4):

1. Resistencia calefactora
2. Placas colectoras de corriente
3. Placas bipolares
4. Juntas de sellado

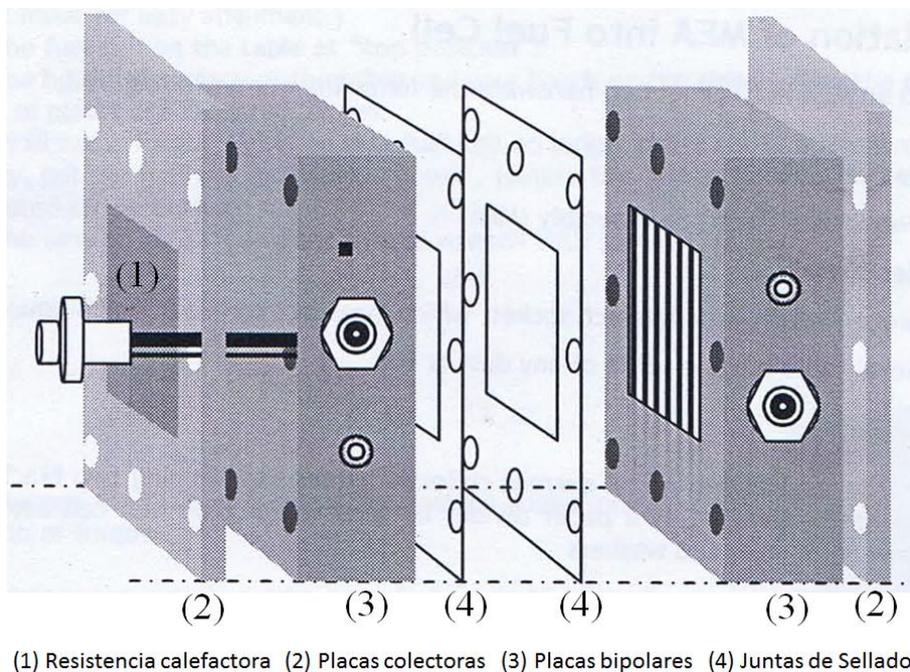


Figura 4: Dibujo esquemático de las partes constituyentes de una monocelda de combustible. (figura adquirida de: www.quintech.de).

Las resistencias calefactoras van colocadas en la parte exterior de las placas colectoras de corriente y permiten fijar la temperatura de operación de la celda. La lectura de la temperatura de funcionamiento se realiza mediante un sensor ubicado en las placas bipolares.

Las placas colectoras se encargan de recoger la corriente generada en la reacción electroquímica sirviendo a su vez de bornes de contacto para el circuito externo, están formadas por un material altamente conductor, se ha empleado cobre recubierto de oro.

Las placas bipolares disponen en su parte interior de unos canales fresados en la placa que se encargan de distribuir el flujo de gases reactivos por toda la superficie activa de la celda, generalmente están formadas por un material conductor con el fin de permitir el paso de los electrones, el material empleado para ellas ha sido grafito. En algunos de los ensayos realizados (correspondientes a las pruebas efectuadas en el DLR) se han empleado placas bipolares metálicas chapadas en oro que también realizan la función de coleccionar la corriente para transportarla a la carga electrónica.

Un punto importante de las placas bipolares es la topología de los canales que llevan los gases reactantes a la capa catalítica. En las pruebas con electrodos de 5 cm^2 , la celda de ensayo tiene un multiserpentin de 3 canales paralelos, mientras que la celda para los ensayos con electrodos de 50 cm^2 dispone de un multiserpentin de 6 canales y la de 25 cm^2 dispone de configuraciones diferentes desde un monoserpentin (1 canal) hasta multiserpentes de varios canales combinando configuraciones en ánodo y cátodo. Algunas de estas configuraciones pueden verse reflejadas en la Figura 5.

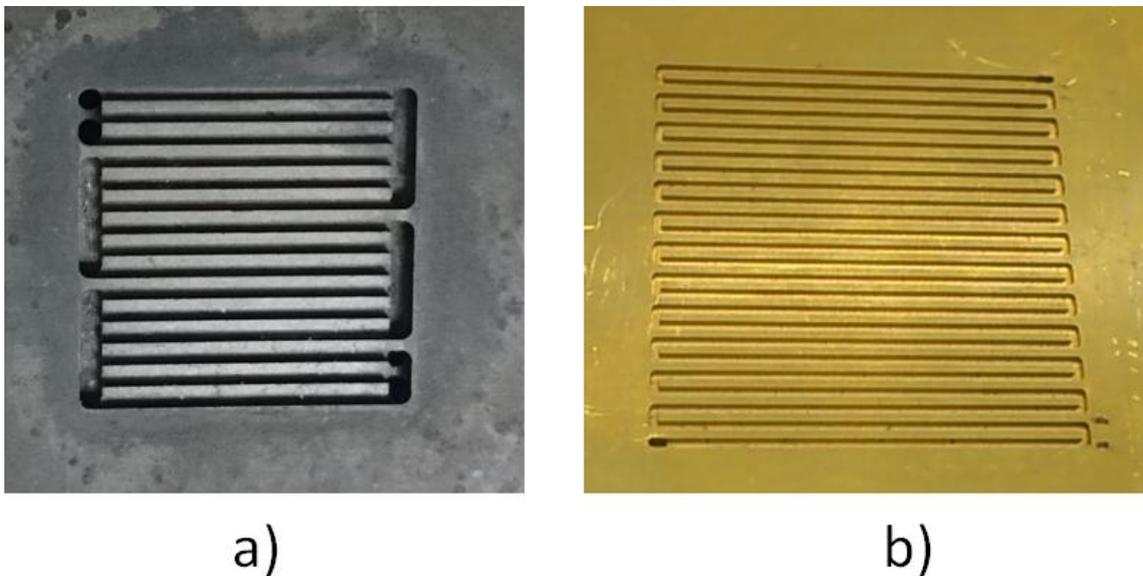


Figura 5: Configuración de los canales de las placas bipolares. a) multiserpentin de tres canales empleado para los ensayos de MEAs de 5 cm^2 , b) monoserpentin (canal único) correspondiente a los ensayos de MEAs de 25 cm^2 .

Las juntas de sellado se usan para garantizar la estanqueidad de la celda evitando posibles fugas o mezcla de los gases con los que se alimenta la celda. Están colocadas

entre las placas bipolares y la membrana que sobresale de los electrodos. El material con la que se realizan debe ser químicamente inerte y soportar elevadas temperaturas, para los ensayos realizados en la UNED se ha empleado silicona (EC-GS-SIL-08, EC-GS-SIL-10, QuinTech) y en los realizados en el DLR se han utilizado juntas de viton y Polyolefin (Ice Cube Sealing 35 FC-PO 100).

El ensamblado membrana electrodo (MEA) está formado por una membrana polimérica de Nafion® situada en el medio de dos electrodos:

La membrana funciona como electrolito permitiendo la conducción protónica entre los electrodos a través de ella. Se han empleado membranas de Nafion® de un grosor de 2 milésimas de pulgada; esto es, 50.8 μm , (DuPont's Nafion® 212), en alguna MEA se ha reducido el grosor de la membrana a la mitad (25.4 μm) empleando DuPont's Nafion® 211.

Cada electrodo está formado por la capa difusora de gases y por la capa catalítica que ha sido depositada sobre ella. La capa catalítica permanece en contacto con la membrana, sus características y método de preparación empleado se explica en secciones posteriores. La capa difusora de gases sirve de soporte a la capa catalítica, a la vez que se encarga de distribuir uniformemente los gases suministrados a través de los canales de las placas bipolares sobre el material granulado que contiene al catalizador, debe de drenar eficientemente el agua usando para ello materiales hidrofóbicos. En este caso, salvo que se especifique lo contrario, se ha empleado papel de carbón con capa microporosa (TP-CMPL QuinTech).

Todos estos componentes constituyen la pila de combustible, su ensamblaje se realiza por medio de tornillos pasantes a los que se le aplica un determinado par de apriete. El par de apriete se realiza por medio de una llave dinamométrica: para las pruebas realizadas en la UNED se aplica un par de 2 N m (VS9077, RS), para las realizadas en el DLR 3.5 N m (Würth).

2.2.2 Sistema de ensayo utilizado en el LFF-UNED

En los ensayos realizados en el LFF-UNED se emplean como gases de alimentación de la celda de combustible hidrógeno (99.999%) y oxígeno (99.9992%)

sin humidificación externa. Los controladores de flujo de masa permiten aplicar caudales entre 7 ml/min a 1000 ml/min para el hidrógeno y de 20 ml/min a 2000 ml/min para el oxígeno. A la salida de la celda se colocan sendos reguladores de contrapresión (BP3-1G11DIE171 & BP3-1G11DIE171A, GO Ing.), de este modo se permite regular la presión en el interior de la celda. El esquema del sistema de alimentación de gases que se emplea está reflejado en la Figura 6. A diferencia de estudios previos en este mismo laboratorio, no se realiza una humidificación previa de los gases antes de su entrada en la celda de combustible. La celda funciona así en régimen de autohumidificación con el agua generado en la reacción electroquímica [55].

Las celdas de combustible empleadas en este caso son unidades comerciales correspondiendo para el caso de 5 cm² el modelo FC-05-01 de QuinTech, para 25 cm² el 1000001100 de Ajusa, y para 50 cm² la unidad FC-50-02 de QuinTech.

El caudal de gases reactantes seleccionado para alimentar la celda vendrá dado por las condiciones de autohumidificación en donde se ha fijado una estequiometría para el hidrógeno de $\lambda_{H_2}=2$ y para el oxígeno (λ_{O_2}) la calculada por la expresión del régimen de autohumidificación

$$\lambda_{O_2} + 2\lambda_{H_2} \geq 2 \frac{p_{exit}}{p_w^s} + 1 \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_{O_2} \geq 1; \quad 1 \leq \lambda_{H_2} \leq \frac{p_{exit}}{p_w^s}$$

donde p_{exit} es la presión de los gases a la salida de la pila y p_w^s es la presión de saturación del vapor de agua que depende de la temperatura de operación de la celda [13], [56], [54]. Esta relación se ha obtenido considerando que los gases de alimentación circulan en sentidos opuestos dentro de la celda, de este modo el gas accede seco en la celda va humidificándose a lo largo del canal hasta saturarse de vapor de agua. Además ha de cumplirse que el canal por el que circula el gas sea lo suficientemente largo como para que el gas que llega a la salida lo haga totalmente saturado de vapor de agua y que no llegue a arrastrar agua en estado líquido. Para la obtención de esta relación se ha impuesto la condición de que la cantidad de vapor de agua arrastrada a la salida sea igual a la cantidad de agua generada por la reacción electroquímica, de modo que la membrana mantiene un grado de humidificación óptimo y el agua producida puede extraerse hacia el exterior sólo por el cátodo ($\lambda_{H_2}=1$), sólo por el ánodo ($\lambda_{O_2}=1$), o por ambos, cumpliéndose en todos los casos que el agua

producida en el interior de la celda sea igual al agua arrastrada a la salida del cátodo y ánodo,. Así se mantiene el nivel de hidratación de la membrana pero se evita el encharcamiento de la celda. Los detalles para la obtención de la relación anterior se encuentran en la tesis doctoral de S. Martín [54].

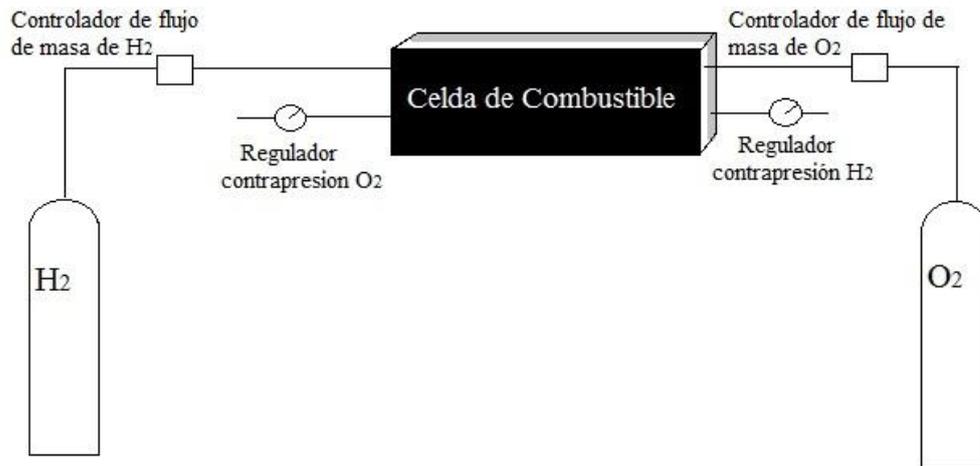


Figura 6. Esquema del sistema de alimentación de gases empleado.

Para la obtención de la curva característica I-V de la celda de combustible se ha conectado en serie a la celda una carga electrónica variable que registra los valores de corriente y voltaje (Höcherl & Hackl, modelo ZS-506-4NVS2 para rastrear corrientes de 0A-60A; o el modelo ZS-180-6NVS2 para corrientes de 0A-150A). Las cargas electrónicas empleadas están dotadas internamente de una fuente de alimentación variable que permite compensar la caída de voltaje en la resistencia externa. Para ello la carga electrónica mide directamente el valor de la diferencia de potencial entre los bornes de la celda de combustible y compara esta medida con la que registra en los conductores de entrada por los que está circulando la corriente. De la diferencia de esas lecturas (despreciando la resistencia de los cables de medida que conectan con la celda) se obtiene el valor de la caída de voltaje en la resistencia externa que es justamente el valor que aplica a la fuente de alimentación para compensarla. Así, cada punto de medida no es necesario corregirlo por la caída de voltaje en la resistencia externa pues ya ha sido compensado por la fuente de alimentación.

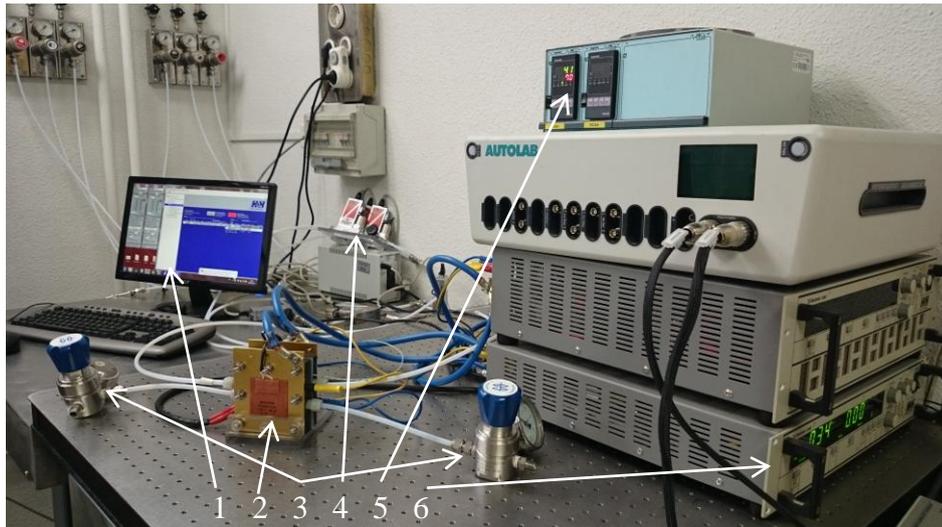


Figura 7. Imagen del montaje experimental de los equipos de ensayo de MEAs empleados en el LFF-UNED: 1) Monitor que muestra el control de caudales y carga electrónica, 2) Celda de combustible, 3) Reguladores de contrapresión, 4) Controladores de flujo de masa – caudalímetros, 5) Controlador de temperatura, 6) Carga electrónica.

2.2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para realizar un estudio morfológico de los electrodos y MEAs generados por el electrospray se ha empleado un microscopio electrónico de barrido (SEM Hitachi S-3000N). El microscopio electrónico irradia las muestras con un haz de electrones que se focaliza barriendo la superficie de la muestra, la irradiación produce varios tipos de radiaciones emergentes, entre ellos:

- Electrones secundarios de baja energía, emitidos por los átomos en la superficie de la muestra tras la excitación por el haz incidente, con ellos se estudia la topografía de la superficie de la muestra al ser muy sensibles al relieve.

- Electrones retrodispersados (electrones del haz incidente dispersados por los átomos de la muestra), cuya intensidad es proporcional al número atómico medio de los átomos de la muestra en la zona enfocada puesto que los átomos más pesados producen una mayor dispersión. Este tipo de radiación permite obtener imágenes en las que se distinguen las zonas por las que se distribuyen átomos de diferente número atómico por las tonalidades de gris de la imagen de la superficie proporcionada por el SEM que corresponde a la amplificación de la intensidad local de electrones retrodispersados.

- Radiación de rayos X, cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra, siendo la intensidad para una determinada longitud de onda proporcional a la concentración relativa del elemento en la zona enfocada.

El análisis completo del espectro producido permite un análisis cualitativo (morfológico) y cuantitativo (de composición) de la superficie de las muestras.

La obtención de imágenes nítidas requiere de una preparación previa de las muestras, metalizando su superficie para aumentar su conductividad y reducir el tiempo de residencia de los electrones en la superficie. Las muestras se cubren mediante pulverización catódica (sputtering) por una capa conductora, empleando una aleación de oro (Au) y paladio (Pd).

La composición química se analiza por medio del espectrómetro de energía dispersiva de rayos X que lleva acoplado el SEM (Rontec XFlash Detector 3001). Las muestras que se analizan con este método no se metalizan con el fin de evitar influencias en el espectro causadas por el Au y del Pd procedentes del metalizado.

Para analizar morfológicamente los electrodos se realiza una etapa de metalizado previa mientras que para analizar su composición elemental se emplea el modo EDX sin el metalizado pues alteraría el análisis de elementos constitutivos.

Además, la estructura transversal de los MEAs se puede analizar efectuando una fractura limpia de los mismos. Para ello se introducen las muestras en una bolsa sellada de aluminio que se sumerge en nitrógeno líquido, de este modo se evita la interacción del nitrógeno con los componentes del ensamblaje. El material en frío es más frágil y su ruptura permite un corte limpio reduciendo la fragmentación de los aglomerados de nanopartículas que componen la capa a estudiar.

2.2.3 Sistema experimental empleado en el DLR

En los ensayos realizados en el DLR se han empleado como gases de alimentación hidrógeno para el ánodo y bien oxígeno o bien aire en el cátodo, pudiendo los gases ser humectados externamente antes de alimentar la pila de combustible. El grado de humectación se controla por la temperatura del agua de dos borboteadores

externos: uno conectado a la entrada de gases del ánodo, y otro a la del cátodo. Los gases de alimentación circulan a través de un depósito de agua previamente a su entrada en la celda. La inserción, a la entrada del sistema de humectación, de dos válvulas electrónicas (una para ánodo y otra para cátodo) permite activar o desactivar el paso de los gases de alimentación a través de sus borboteadores. De este modo los gases de entrada acceden secos directamente a la celda o pueden hacerse pasar por los borboteadores. La temperatura de los borboteadores determina la humedad de los gases de alimentación introducidos, se empleará el grado de humedad relativa (RH) para indicar el grado de humectación de los gases reactantes a la entrada en la celda respecto a estos gases saturados con agua a la temperatura de operación de la celda; valor que se corresponde con el cociente entre la presión parcial de vapor de agua (p_v , igual a la presión de vapor a la temperatura del agua en los borboteadores) y la presión de saturación a la temperatura de operación (p_{vs}) expresado en % como: $RH(\%) = (p_v / p_{vs}) \cdot 100$.

La estación de ensayo dispone de una red de sensores de presión y temperatura que permite el control preciso de los parámetros de operación del sistema, así mismo cuenta con reguladores de contrapresión a la salida que controlan la presión de los gases en el interior de la celda de combustible. La Figura 8 muestra el esquema de la estación de ensayo empleada, estación de fabricación propia del DLR, que integra dispositivos comerciales como los controladores de caudal y presión, los sensores de temperatura y presión o la carga electrónica (Höcherl & Hackl). Se dispone así de un banco de pruebas con un control automático de variables mediante lógica programable y en el que se almacena cada cinco segundos (tiempo seleccionable por el usuario) los valores de los parámetros de operación de la celda.

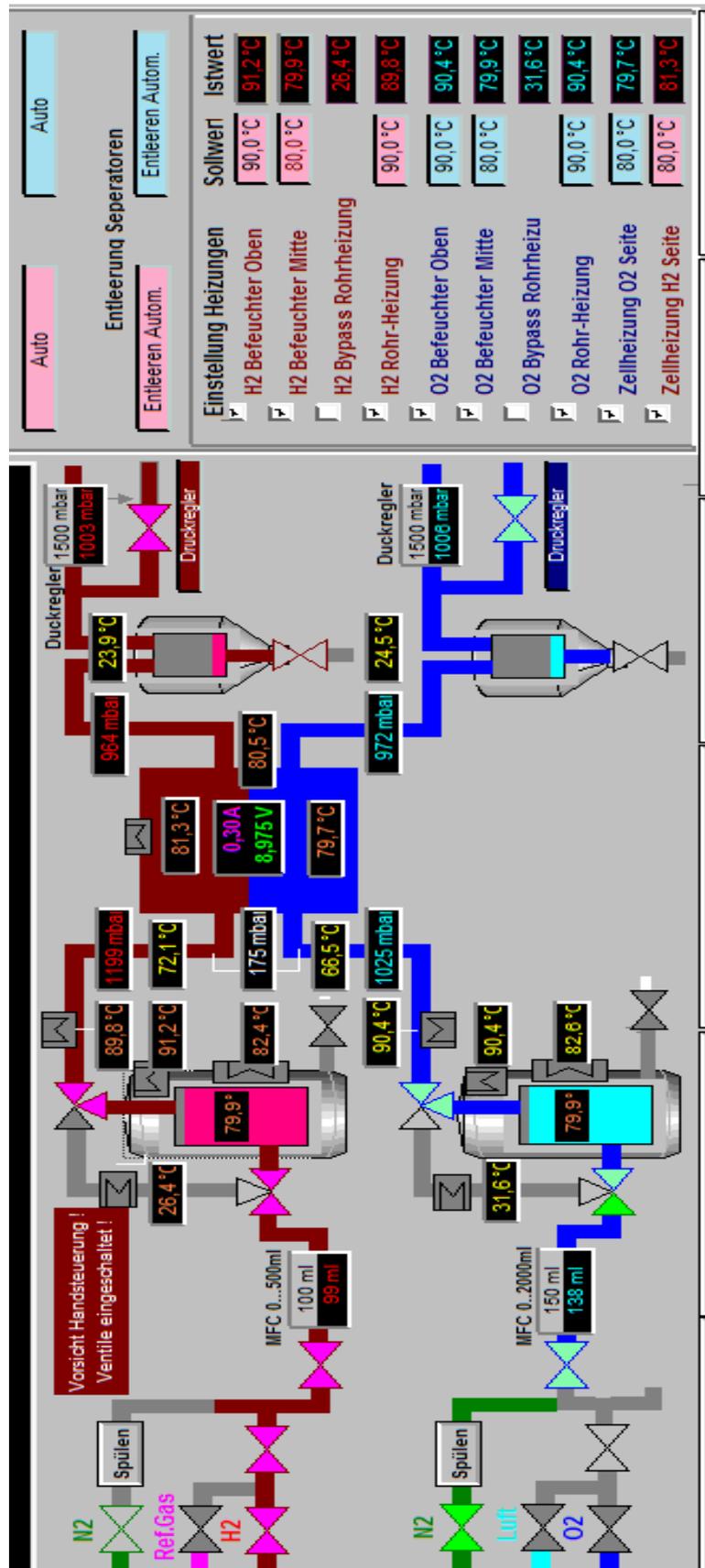


Figura 8. Esquema de la estación de ensayo de pilas de combustible empleada en el DLR.

Se pueden destacar las siguientes variables de control de la estación de ensayo:

- Temperatura de los humectadores: se encuentran aislados del exterior por una manta térmica, así mismo se controla la temperatura de los tubos de conexión entre borboteadores y pre-calentadores para evitar la condensación del vapor en la canalización.
- Temperatura de la celda: se dispone de un sensor y controlador de temperatura para el ánodo y otro para el cátodo.
- Flujo de gases: se controla el caudal por medio de controladores de flujo de masa.
- Presión de los gases: se mide y controla independientemente para cada gas, Se mide mediante sensores colocados a la entrada y salida de gases de la celda y se controla mediante las válvulas a la salida.

2.2.3.1 Celda Segmentada

Este dispositivo solo puede ser empleado en los ensayos realizados con aire. Se trata de un equipo patentado por el DLR [57] [58] [59], que permite analizar la celda en las 49 secciones eléctricamente independientes en las que está dividido el ánodo (véase la Figura 9). La celda segmentada sustituye a la placa bipolar y sirve como distribuidora de gases del ánodo en base a una configuración de monoserpentín (Figura 9a). La utilización de este dispositivo permite conocer la distribución de la densidad de corriente y de temperatura en la celda. La distribución de la densidad de corriente se obtiene a partir del valor de la corriente obtenido para cada uno de los 49 segmentos en los que se divide la celda y la temperatura se mide mediante los seis sensores distribuidos sobre la superficie de la celda que se pueden observar en la Figura 9b.

Este dispositivo se complementa con un programa de visualización con pseudocolor que produce una imagen pixelada del ánodo activo en color mediante la convolución de la señal de la densidad de corriente obtenida en cada sección (Figura 10). Los rangos de color pueden ajustarse en función de los valores extremos de

densidades de corriente. A la hora de mostrar los resultados se adjunta la leyenda correspondiente a la escala de colores en cada caso.

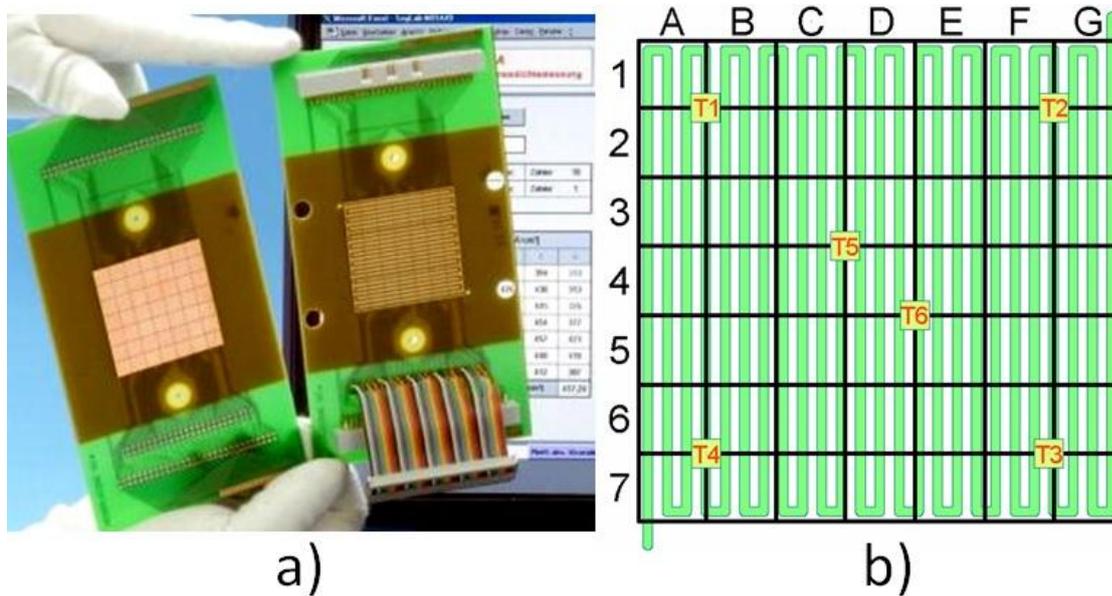


Figura 9. Celda segmentada: a) imagen de la celda segmentada, b) secciones en las que se divide la celda y situación de los sensores de temperatura. (Figura tomada de [57])

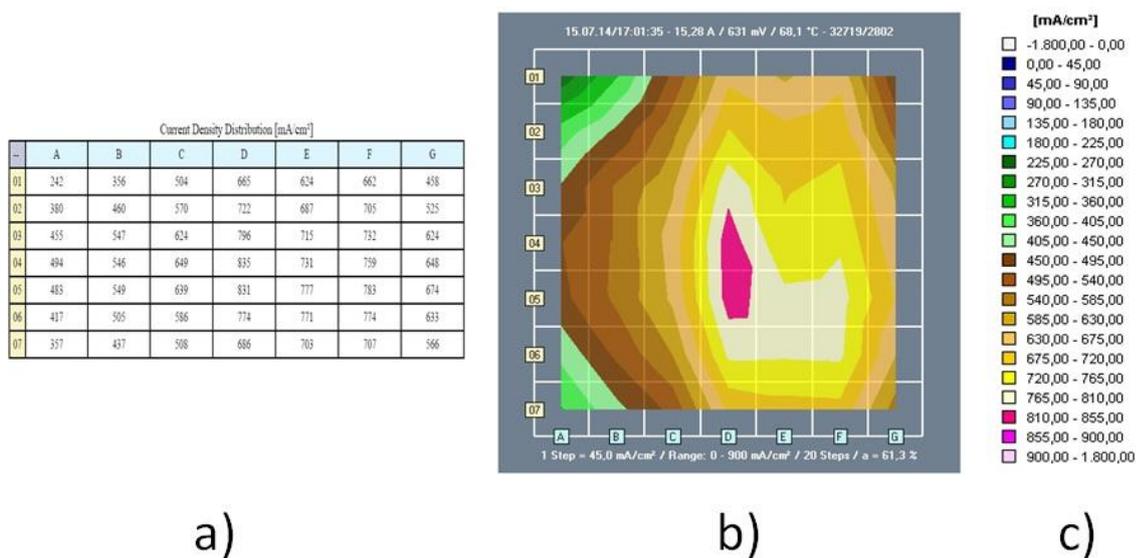


Figura 10. Programa de visualización propio de la celda segmentada: a) distribución de densidades de corriente para cada una de las 49 secciones, b) convolución de la densidad de corriente local en pseudocolor c) escala de color correspondiente a la representación mostrada.

El programa de visualización de la celda segmentada realiza automáticamente la representación cromática, una vez fijados los valores máximo y mínimo extrapola la gama de colores de las densidades de corriente totales de cada segmento y considera la de los vecinos. El programa permite también la visualización de la evolución temporal de cada uno de los segmentos por separado (reproducción de video) y la representación en tres dimensiones (representando en el eje “x” e “y” la superficie del MEA y en el eje “z” la corriente).

La celda segmentada se ha empleado en todas las pruebas realizadas con aire con la adquisición de datos en intervalos de cinco segundos. En general, salvo que se indique otra configuración de alimentación de gases, la entrada de hidrogeno y aire se realiza por el segmento G1 (extremo superior derecho en la Figura 10b) y la salida de ambos gases por el A7 (extremo inferior izquierdo en la Figura 10b), configuración correspondiente a una alimentación de gases en paralelo en ánodo y cátodo.

2.2.3.2 Espectroscopia de impedancias

La espectroscopia de impedancia eléctrica (EIS – del inglés, Electrical Impedance Spectroscopy) permite analizar procesos internos específicos de la pila de combustible como mecanismos de reacción y cinética en los electrodos, sin causar daños en el electrodo, suministrando información de los diferentes fenómenos electroquímicos difíciles de analizar mediante sensores y que tienen relevancia en sistemas como baterías [60] o pilas de combustible [61], [62]. Esta técnica se fundamenta en la diferencia inercial de los distintos procesos que tienen lugar en la celda y que están asociados a cada uno de sus componentes; debido a ello el análisis de impedancias a distintas frecuencias permite separar la influencia de cada componente de la celda: el valor de la resistencia óhmica (o de membrana) se corresponde al valor de la impedancia a altas frecuencias donde la componente imaginaria se anula, disminuyendo mínimamente el valor de la frecuencia aparecen las impedancias asociadas a los procesos electroquímicos del ánodo, seguidos (a frecuencias algo mayores) por los del cátodo; los procesos difusivos están asociados a valores bajos de frecuencia, y los fenómenos relacionados con la inducción de los elementos de conducción electrónica

están asociados a frecuencias mayores que las de la resistencia óhmica (véanse la Figura 11 y la Figura 12) [62][63][64].

La espectroscopia de impedancias se fundamenta en la perturbación del sistema por medio de una señal sinusoidal de voltaje (o corriente) de pequeña amplitud monotorizando su respuesta. La señal perturbativa está centrada en el valor de voltaje (o corriente) al que opera la celda produciendo en la celda una respuesta en corriente (o voltaje) de pequeña amplitud a igual frecuencia pero desfasada:

La señal de voltaje perturbativa del sistema ($V(t)$) es del tipo:

$$V(t) = V_o \text{sen}(wt) \quad [V_o \text{ amplitud}, w \text{ frecuencia angular}, t \text{ tiempo}]$$

De modo que la corriente de salida ($I(t)$) tendrá la forma:

$$I(t) = I_o \text{sen}(wt - \varphi) ; \quad [I_o \text{ amplitud}, \varphi \text{ desfase}]$$

Luego la respuesta de impedancias (Z) tiene la forma:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_o \text{sen}(wt)}{I_o \text{sen}(wt - \varphi)} = Z_o \frac{\text{sen}(wt)}{\text{sen}(wt - \varphi)} = Z_o e^{j\varphi} = Z_o (\cos\varphi + j\text{sen}\varphi)$$

Los modos más comunes de representación EIS son:

- Diagrama de Bodes que sirve para caracterizar la respuesta en frecuencia del sistema. Consta de dos gráficas superpuestas, una para el módulo de impedancias (Z) y otra para la fase en grados (φ). Representando estas gráficas la respuesta en amplitud y fase ($Z = Z_o e^{j\varphi}$) para cada uno de los valores de frecuencia de la señal de voltaje perturbativa (Figura 11).

- Diagrama de Nyquist, es el más utilizado, y el que se empleará en este trabajo, resume el comportamiento de impedancias a distintas frecuencias (no muestra explícitamente su valor) representando la componente real de la impedancia Z en el eje de abscisas y, la componente imaginaria, en el eje de ordenadas ($Z = Z_o (\cos \varphi + j \text{sen} \varphi) \rightarrow Z_{Re} = Z_o \cos \varphi$ y $Z_{Im} = Z_o \text{sen} \varphi$). Los valores de frecuencias de muestreo disminuyen a medida que aumenta la impedancia real (Figura 12 y Figura 13).

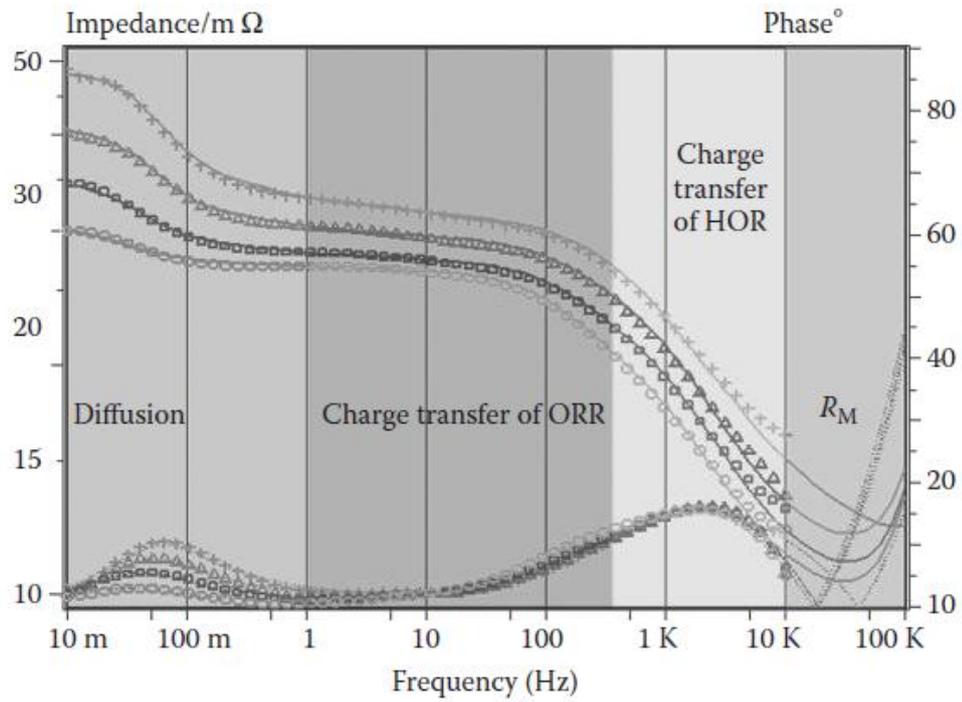


Figura 11. Diagrama de Bodes obtenido a diferentes densidades de corriente con una pila de combustible PEM operando a 80 °C, 2 bar, con hidrógeno y oxígeno. (figura adquirida de [62]).

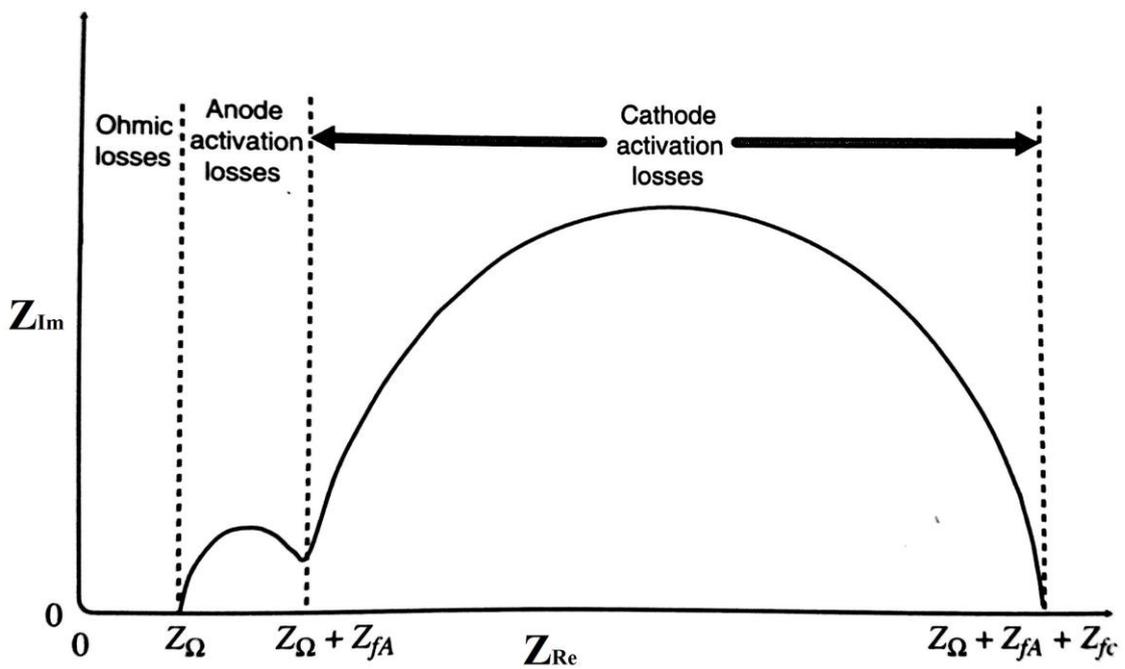


Figura 12. Diagrama de Nyquist e identificación de parámetros de una hipotética celda de combustible (figura adquirida de [7]).

La impedancia puede ser de tipo inductivo, capacitivo o resistivo de modo que una celda puede ser modelada por un circuito que simule su funcionamiento eléctrico, asociando cada elemento de la celda con un elemento o circuito simple integrado en el circuito global. El modelo eléctrico más sencillo de una pila de combustible modela la membrana por una resistencia óhmica (R_{Ω}), y cada electro del MEA por un circuito Randless que consta de un condensador (C_{dl}), que tiene en cuenta la capacidad eléctrica de la doble capa, en paralelo con una resistencia (R_f) ligada a la transferencia de carga en la interfaz electrolito-catalizador. La representación de un circuito Randless en diagrama de Nyquist da un simple semicírculo de diámetro igual al valor de la resistencia (R_f) y la agrupación de los elementos reseñados daría la representación mostrada en la Figura 12. La respuesta de impedancia que se obtiene experimentalmente para una celda rara vez se ajusta a un circuito equivalente tan sencillo como este, por lo que para obtener su circuito equivalente deben de ir añadiéndose más elementos hasta conseguir reproducir su respuesta; por ejemplo, para simular los efectos de transferencia de masa en el cátodo a altas corrientes, se suele incorporar la impedancia Warburg (Z_w), conectada en serie a la resistencia ($R_{f,C}$) del circuito Randless del cátodo, de modo que el semicírculo mayor a bajas frecuencias no llega a cortar el eje de ordenadas sino que la respuesta tiende a una recta a estas bajas frecuencias (véase la Figura 13).

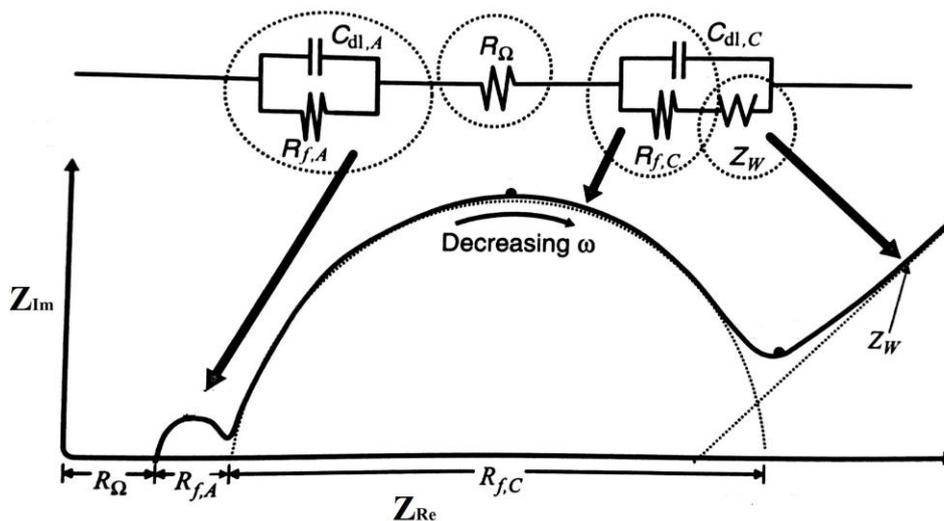


Figura 13. Diagrama de Nyquist de una hipotética celda de combustible en el que se identifican los elementos del circuito equivalente. El ánodo se modela con un circuito Randless, la membrana por una resistencia y el cátodo con otro circuito Randless pero modificado por una impedancia Warburg (figura adquirida de [7]).

La respuesta EIS cambia dependiendo del punto de la curva característica que se analice. Así, a bajas corrientes en la celda, la cinética de activación domina con lo que la resistencia de transferencia de masa (diámetro del semicírculo de impedancias) será grande siendo las pérdidas debidas al transporte de masa (recta atribuible a Z_w) despreciables. A corrientes intermedias, las pérdidas de activación decrecen (disminuye el diámetro del semicírculo) incrementándose el voltaje de activación. Por último, a corrientes elevadas las pérdidas por activación (el radio del semicírculo) continúan decreciendo y los efectos de transporte de masa se incrementan apareciendo a estas corrientes la diagonal de Warburg (contribución de Z_w) a bajas frecuencias

El dispositivo empleado para acometer el estudio EIS ha sido el analizador electroquímico de impedancia IM6EX (Zahner elektrik, Germany). Este dispositivo cumple también la función de carga electrónica, además perturba al sistema con la señal sinusoidal antes de la adquisición de datos permitiendo obtener una respuesta más estable y observar que la amplitud seleccionada es la adecuada. El registro de datos se realizó en modo galvanostático aplicando una señal sinusoidal de 100 mA o 200 mA de amplitud (amplitudes que presentaban menor nivel de ruido) para valores de corriente de 5A, 9A, 15A y 29A barriendo, en general, el espectro de frecuencias de los 500 mHz a los 110 kHz.

CAPÍTULO 3

**Escalado y caracterización de MEAs con electrodos
(ánodo y cátodo) de $0.01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-1}$**

3.1 Introducción

Previamente a este estudio, en el LFF-UNED se habían desarrollado MEAs de 5 cm^2 con un contenido ultrabajo de platino por electrodo correspondiente a $0.01 \text{ mg}_p \text{ cm}^{-2}$. Los electrodos empleados fueron generados mediante la electrodeposición del residuo seco procedente de una suspensión catalítica compuesta por partículas de 10% Pt/C y con un porcentaje en peso de Nafion® del 50%. Los depósitos fueron realizados sobre la capa microporosa de papel carbón (TP-CMPL, QuinTech). El MEA se forma insertando una membrana de Nafion® 212 entre dos electrodos tal y como se ha descrito en el capítulo 2.

Alimentando los MEAs con hidrógeno y oxígeno secos se obtuvieron, para distintas condiciones de ensayo, los resultados mostrados en la Tabla 2 en donde se observa que en las condiciones menos favorables de baja temperatura ($40 \text{ }^\circ\text{C}$) y presión atmosférica, se obtenía una utilización de platino de aproximadamente $10 \text{ kW g}_{\text{Pt}}^{-1}$. En cambio, operando con condiciones más favorables (incrementando la temperatura y presión) se llegaba a triplicar la utilización de platino alcanzando $30 \text{ kW g}_{\text{Pt}}^{-1}$, que prácticamente duplicaba la utilización más alta de platino que se había reportado hasta el momento [47].

Condiciones de Operación	Máxima densidad de potencia específica	Máxima utilización de platino
$70 \text{ }^\circ\text{C}$, 4.4 bar *	700 mW cm^{-2}	$30\text{-}35 \text{ kW g}_{\text{Pt}}^{-1}$
$40 \text{ }^\circ\text{C}$, Patm	200 mW cm^{-2}	$10 \text{ kW g}_{\text{Pt}}^{-1}$

* presión absoluta

Tabla 2. Resultados obtenidos con anterioridad con MEAs de 5 cm^2 con $0.01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ para distintas condiciones de operación.

Estos resultados alcanzados permiten concluir que la técnica del electrospray es un método prometedor para generar capas catalíticas muy efectivas con cargas ultrabajas de catalizador. Esta elevada utilización del catalizador se debe tanto a la

estructura altamente porosa del electrodo generado mediante la deposición del residuo seco de la tinta catalítica atomizada por electrospray, como a la dispersión del catalizador (Pt) en la superficie de los poros. Ambos factores (porosidad y dispersión del catalizador) contribuyen a que electrodos dispongan de una elevada superficie activa. Los MEAs generados en aquel momento tenían una superficie de 5 cm^2 , tamaño utilizado en investigación pero que no se emplea, en general, para un uso comercial. Por ello, el estudio de viabilidad de uso de esta técnica para generar capas catalíticas de mayor superficie, próxima a la comercial, es clave para avanzar hacia una futura industrialización de esta tecnología.

El objetivo principal de este capítulo es comprobar el escalado de estos electrodos hasta tamaños comerciales como pueden ser superficies de 25 cm^2 y 50 cm^2 . Dicho estudio se ha realizado en dos partes:

- En la primera parte se han generado electrodos de mayor superficie, con ellos se prepararon MEAs para ser ensayadas en el LFF-UNED. Con ello se pretende comprobar si se pueden reproducir a mayor escala los resultados obtenidos para 5 cm^2 .

- La segunda parte se ha realizado en el DLR, donde, tras comprobar previamente la viabilidad de escalado, se trata de reproducir los resultados obtenidos en el LFF-UNED para MEAs de 25 cm^2 . Además de ello los MEAs se ensayan para diversas condiciones de operación con el fin de analizar su respuesta.

3.2 Procedimiento experimental.

3.2.1 Escalabilidad de electrodos

3.2.1.1 Modificaciones en el sistema de electrospray

Para la realización de este estudio se ha tenido que reformar el sistema de electroatomización que había sido empleado hasta la fecha. Este sistema había permitido la obtención de los electrodos de 5 cm^2 mencionados en la introducción de este capítulo. Las variaciones realizadas en el sistema van enfocadas a conseguir una

mayor versatilidad del dispositivo, de modo que se pueda realizar un escalado de electrodos sencillo y que también se consiga un mayor nivel de seguridad del usuario debido a la posible inhalación de las nanopartículas aerosolizadas.

Para incrementar la versatilidad del dispositivo y hacer posible la producción de electrodos de diferente tamaño se ha cambiado el anterior soporte de la aguja por un soporte micrométrico controlable que permite el desplazamiento de la aguja en las tres direcciones espaciales. De este modo se dispone de un mejor control de la distancia y orientación relativa entre la aguja y el colector. El conjunto de modificaciones en la configuración aguja-colector permite una mayor viabilidad para futuros estudios.

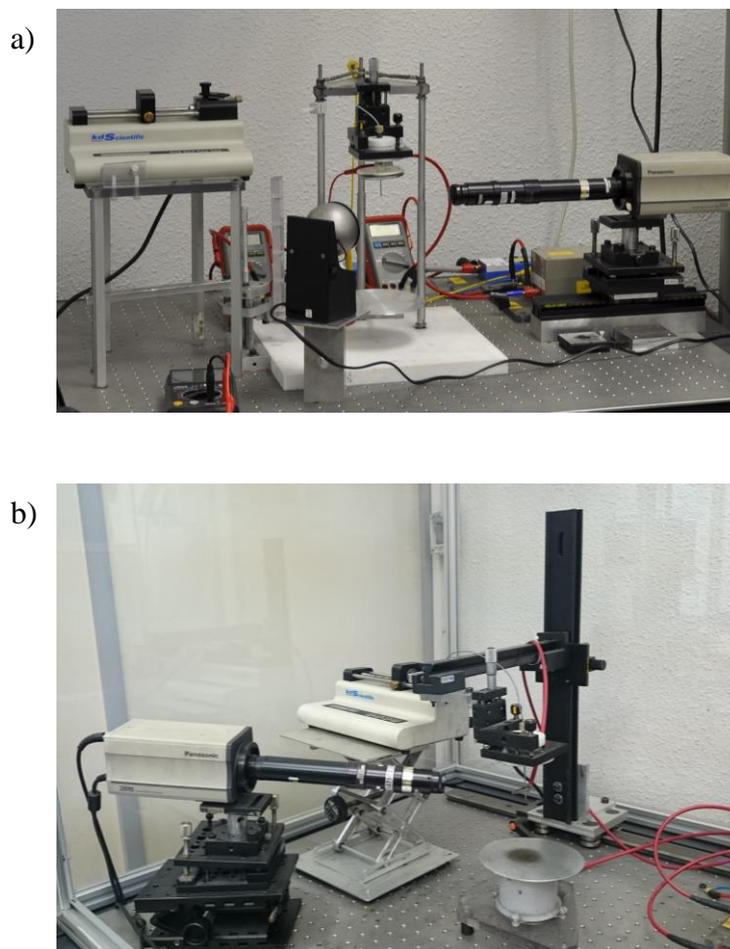


Figura 14. Modificaciones en el montaje experimental del electro-spray. a) montaje antes de realizar los cambios con la cámara y el caudalímetro situados en una posición fija y con un máximo desplazamiento de la aguja de 2 cm en el eje vertical. b) modificaciones realizadas en el montaje con el caudalímetro y la cámara movibles en vertical, mientras que la aguja puede ser ampliamente desplazada en las tres direcciones espaciales.

La mayor versatilidad de movimiento del nuevo soporte de la aguja ha obligado a cambiar también la sujeción del caudalímetro y de la cámara de video. Los nuevos soportes empleados permiten controlar el desplazamiento vertical de ambos dispositivos y la orientación de la cámara para visualizar la estructura del electrospray. En la Figura 14 se pueden observar las modificaciones realizadas en el montaje experimental.

Además, como medida de seguridad se ha añadido a la instalación un sistema de protección que evita la emisión de partículas a la atmósfera del laboratorio, de este modo se protege al usuario de la posible inhalación de nanopartículas no recogidas por el colector. Este sistema de protección está formado por una vitrina extractora que cierra la zona de operación, donde se realiza la atomización de la tinta catalítica, con un receptáculo de paredes transparentes dentro del cual está instalado el montaje del electrospray (véase la Figura 15). La vitrina está enmarcada por una serie de guías de aluminio que soportan planchas de policarbonato en las paredes. El sistema presenta, en la zona frontal, dos ventanas de acceso superpuestas (apertura y corredera), que facilitan la manipulación y el cómodo acceso al equipo experimental; la tapa superior presenta un orificio circular de 10 cm de diámetro conectado a la campana extractora de gases, esto permite evacuar las partículas no recolectadas hacia el exterior del laboratorio. Durante la serie de ensayos necesarios para encontrar condiciones óptimas de escalado es cuando pueden producirse episodios en los que no todas las partículas originadas en la atomización sean recolectadas por el colector. Para las condiciones de operación rutinaria se buscan configuraciones con una distancia aguja-colector y unos voltajes aplicados a cada uno de ellos que aseguren la captura completa de las partículas emitidas por la aguja, comprobándose esta condición por la igualdad en las medidas en dos voltímetros, uno localizado entre la aguja y su fuente de alto voltaje y el segundo voltímetro entre el colector y su fuente respectiva.

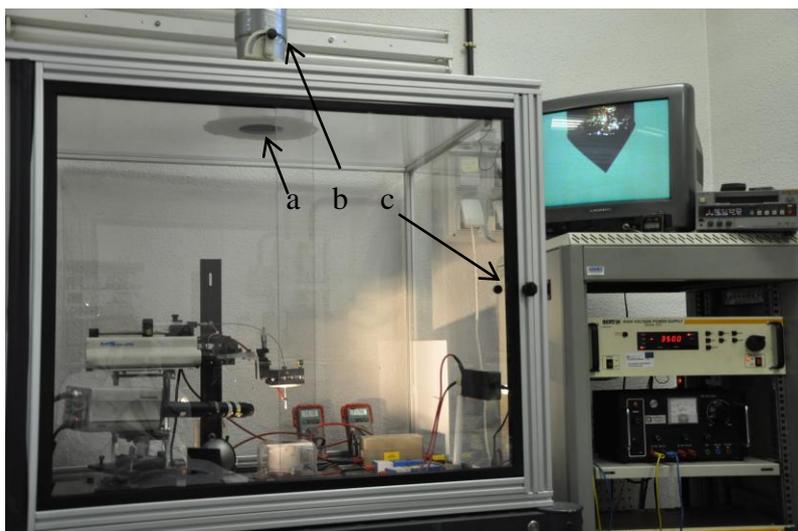


Figura 15. Sistema de protección de vitrina extractora para evitar la emisión de partículas a la atmósfera del laboratorio: a) orificio de salida, b) campana extractora de gases, c) ventana de acceso (apertura y corredera).

3.2.1.2 Parámetros de funcionamiento del electro spray

Para elaborar los anteriores electrodos cuadrados de 5 cm^2 se emplearon unas condiciones fijas de operación del electro spray con una distancia entre aguja y colector/sustrato de 7 cm, velocidad de inyección de tinta ajustada a 0.2 ml/h, voltaje de colector mantenido a -3.5 kV y voltaje de la aguja dentro del rango de funcionamiento estable del electro spray en modo cono-chorro [50], del orden de 5.5 kV.

Para elaborar electrodos de 25 cm^2 o de 50 cm^2 de superficie con morfología similar a la que tenían los anteriores electrodos de menor tamaño, se requiere modificar estos parámetros de operación.

En este estudio se ha variado tanto la distancia entre la aguja y el sustrato como los potenciales aplicados a la aguja y al colector, con el fin de controlar el área de deposición y la estructura del depósito, con la condición adicional de que no se pierdan partículas del residuo seco de la tinta catalítica durante el tiempo de vuelo. Para obtener un área mayor se precisa aumentar la distancia entre aguja y colector. El potencial de colector también juega un papel clave puesto que una disminución del mismo (en valor absoluto, ya que se trabaja siempre con voltajes negativos para reducir la posibilidad de

pérdida de partículas) permite áreas de deposición mayores, pero esta disminución no debe comprometer la recolección de todas las partículas.

Los electrodos de 25 cm² se han obtenido para distancias entre aguja y colector de 11 cm, y voltajes de colector de -3 kV; mientras que los de 50 cm² se consiguen con una distancia aguja-colector de 13 cm y el mismo voltaje de colector de -3 kV. En todos los casos se ha empleado el voltaje de aguja necesario para el funcionamiento del electrospray de manera estable en el régimen cono-chorro, consiguiéndose este modo de funcionamiento con un voltaje en la aguja del orden de 8.5 kV. Con el objeto de cubrir con el material catalítico toda la superficie requerida, se emplea una máscara de silicona con una apertura cuadrada de 25 cm² o 50 cm² (según el área deseada) que se coloca sobre el sustrato que servirá de soporte de la capa catalítica. La máscara de silicona por sus propiedades de aislante eléctrico modifica el campo eléctrico en las proximidades del colector (aumentando el campo en los bordes de la máscara) de manera que se facilita una deposición uniforme de las partículas que llegan cargadas sobre toda la superficie expuesta, reduciéndose los efectos de bordes en los depósitos. Como sustratos de deposición se han empleado capas difusoras de gases comerciales que cuentan con una capa microporosa depositada sobre papel de carbono (TP-CMPL, QuinTech y Sigracet 25BC). La capa microporosa está constituida principalmente por partículas de carbono y de una sustancia hidrofóbica como el teflón (TFE) que facilita la evacuación del agua generada, a nivel macroscópico esta capa presenta una superficie plana permitiendo generar una capa catalítica más uniforme por ser más homogéneo el campo eléctrico generado sobre la superficie del sustrato por el electrospray.

3.2.1.3 Generación de la capa catalítica

Para la generación de la capa catalítica se parte de una tinta catalítica constituida por una suspensión en etanol de nanopartículas de carbono de aproximadamente 50 nm [48] con adherencias de platino en su superficie, el porcentaje en peso del platino catalizador sobre la partícula soporte empleado en todo este capítulo ha sido del 10% (10% Pt/C). A la suspensión se añade además un porcentaje de Nafion® que ha sido fijado en estos ensayos en el 50 wt% en porcentaje en peso del residuo seco

(nanopartículas+Nafion®). El proceso de elaboración de electrodos sigue las pautas descritas en la sección 2.1.

La generación de las capas catalíticas por la deposición controlada del residuo seco de la tinta catalítica sobre el soporte se ha realizado manteniendo una velocidad de inyección de tinta en la aguja constante de 0.2 ml/h, este mismo caudal se ha empleado para la preparación de electrodos de 50 cm^2 , 25 cm^2 y 5 cm^2 . Controlando el tiempo de deposición se han generado capas conteniendo 0.01 mgPt cm^2 para las tres áreas diferentes, precisando de aproximadamente 24 minutos, 2 horas y 4 horas de aerosolización para la generación de electrodos de 5 cm^2 , 25 cm^2 y 50 cm^2 respectivamente.

3.2.2 Estaciones de ensayo y protocolo

3.2.2.1 Estación de ensayo y protocolo en el LFF

En los ensayos realizados en LFF-UNED para comprobar la eficiencia de los electrodos se empleó una celda de combustible comercial para cada área de electrodo realizada. Estas celdas presentan una configuración en serpentin con geometría de canal cuadrada. En la Tabla 3 aparecen indicados los datos de cada celda empleada.

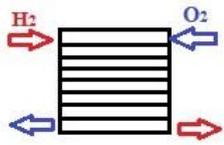
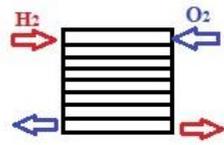
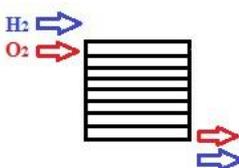
Área	5 cm^2	25 cm^2	50 cm^2
Celda	FC-05-01 QuinTech	1000001100 Ajusa	FC-50-02 QuinTech
Geometría del canal	Serpentín 3 canales	Monoserpentin	Serpentín 6 canales
Configuración gases			

Tabla 3 Celdas empleadas durante los ensayos de escalado realizados en el LFF-UNED.

Las celdas son alimentadas con hidrógeno ($\lambda=1.5$) y oxígeno (λ de autohumidificación) operando a una temperatura de 40 °C y a presión atmosférica. Se han seleccionado estas condiciones de operación debido a que las celdas de mayor área disponibles en el LFF-UNED no presentaron condiciones de estanqueidad para presiones de funcionamiento más elevadas. Por ello, se ha mantenido la presión igual a la atmosférica en todas ellas para poder comparar los resultados para las distintas escalas. Las curvas características I-V representadas fueron tomadas manteniendo la estequiometría de la corriente correspondiente al punto de máxima de potencia.

3.2.2.2 Estación de ensayo y protocolo en el DLR

El primer objetivo a conseguir en los estudios llevados a cabo en este centro ha sido comprobar la reproducibilidad de los resultados obtenidos en las instalaciones del LFF-UNED, a la vez que se realizaban otros experimentos complementarios. Con este objetivo se realizaron ensayos de MEAs de 25 cm² en otras condiciones estándar de trabajo para MEAs de 5 cm² del LFF-UNED: alimentando la celda con hidrógeno y oxígeno no humidificados y operando a 70 °C con una presión absoluta de 4.4 bares. Estas condiciones de operación son con las que se ha obtenido el mejor rendimiento para MEAs de 5 cm² en el LFF-UNED donde no se han podido analizar MEAs de mayor superficie debido a la pérdida de estanqueidad de las celdas allí disponibles. A estas óptimas condiciones de operación se comprueba la reproducibilidad y escalabilidad de los electrodos.

Tras comprobar la reproducibilidad de resultados, se realizaron dos series de experimentos:

- Primero se analizó el efecto del grosor de la membrana polimérica utilizando dos membranas del mismo material pero diferente grosor (Nafion® 212 y Nafion® 211) en ambos casos con sustrato TP-CMPL. La membrana Nafion® 211 tiene la mitad de grosor que la Nafion® 212 (25.4 μm vs 50.8 μm). Para realizar el estudio se alimentó con hidrógeno y oxígeno empleando una celda de placas bipolares metálicas con una configuración de serpentin de cinco canales tanto en ánodo como en cátodo.

- En segundo lugar, se realizó un estudio adicional para analizar el comportamiento de la pila con el cátodo alimentado con aire en lugar de oxígeno puro. En este segundo estudio se empleó la celda con el ánodo segmentado en 7×7 elementos de igual superficie (véase la sección 2.2.3.1) teniendo la alimentación de gases una configuración monoserpentin tanto para el ánodo como para el cátodo. La entrada de los gases de alimentación se realizó por el segmento denotado como G1 y la salida por el segmento A7 (Figura 9) en configuración de coflujo. Se realizaron los ensayos para un MEA de 25 cm^2 con Nafion 212 y sustrato Sigracet® 25BC, a diferentes presiones y humedades relativas.

La estequiometría de los gases de alimentación de ensayo se ha mantenido constante, con los siguientes valores según el gas empleado: $\lambda_{\text{H}_2}= 1.5$, $\lambda_{\text{O}_2}=2.5$ y $\lambda_{\text{aire}}=2$.

Además, en el DLR se ha realizado un estudio de espectroscopia de impedancias para la pila (véase la sección 2.2.3.2) funcionando en modo galvanostático y añadiendo una señal externa de pequeña amplitud de 100mA barriendo un rango de frecuencias desde 1 Hz a 110 kHz.

Diferentes MEAs, con los electrodos formados siempre por capas catalíticas similares con la misma carga de platino ($0.01 \text{ mgPt cm}^{-2}$) han sido ensayados en el DLR para llevar a cabo el presente capítulo, sus diferencias particulares y la nomenclatura empleada aparecen reflejadas en la Tabla 4.

	Membrana de Nafion®	GDL
MEA1	212	TP-CMPL, QuinTech
MEA2	211	TP-CMPL QuinTech
MEA3	212	Sigracet® 25BC

Tabla 4. MEAs de 25 cm^2 con carga total de $0.02 \text{ mgPt cm}^{-2}$ ($0.01 \text{ mgPt cm}^{-2}$ por electrodo) ensayadas en el DLR.

3.3 Resultados

3.3.1 Resultados obtenidos en el LFF-UNED

En el LFF-UNED se han ensayado MEAs de 5 cm^2 , 25 cm^2 y 50 cm^2 formados por electrodos con una carga de $0.01\text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ depositados sobre TP-CMPL. Los resultados comparativos de los tres diferentes tamaños de MEAs se realizaron a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica y se presentan en la Figura 16. La figura muestra un comportamiento semejante del voltaje en función de la densidad de corriente por unidad de superficie para las tres áreas estudiadas, no encontrándose pérdidas de rendimiento con el escalado.

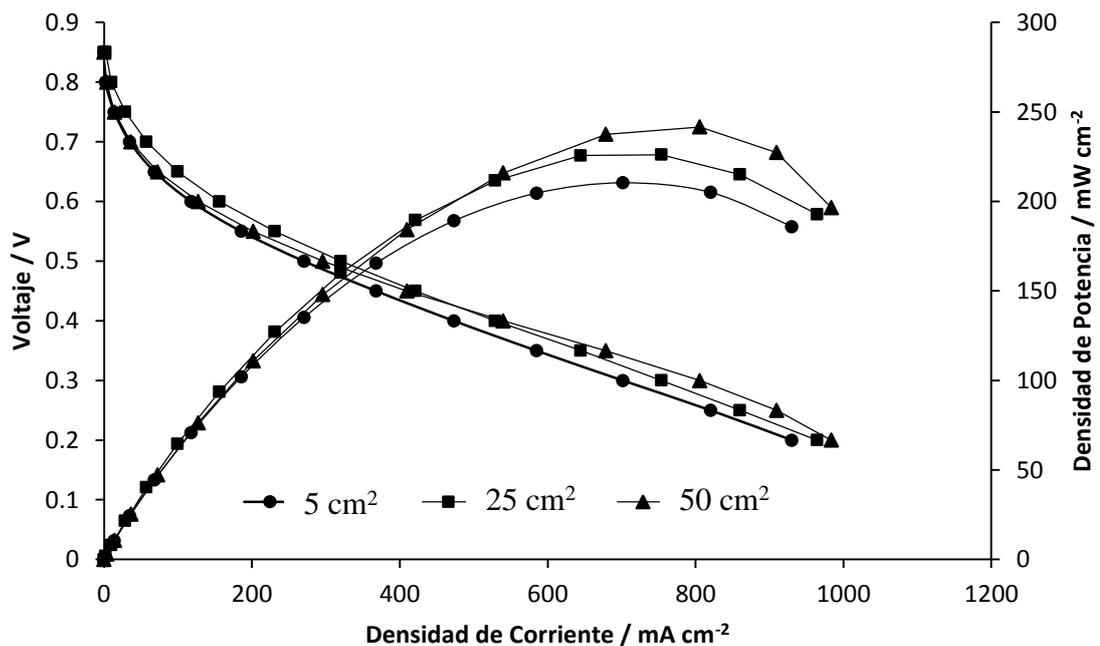


Figura 16. Curvas de polarización y de densidad de potencia para diferentes MEAs de diferente superficie. La carga en cada electrodo era de $0.01\text{ mg}_{\text{Pt}}\text{ cm}^{-2}$ (carga total del MEA: $0.02\text{ mg}_{\text{Pt}}\text{ cm}^{-2}$). Las condiciones de operación de la celda han sido $40\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica alimentándola con H_2/O_2 no humidificados.

El resultado hace pensar que la estructura del depósito generado por el residuo seco de la tinta catalítica (nanopartículas e ionómero) es muy similar en estos tres casos de electrodos con 5 cm^2 , 25 cm^2 y 50 cm^2 y que, además, esta estructura se mantiene homogénea en toda la superficie, independientemente de su tamaño [46].

Un análisis EDX de la superficie catalítica generada en distintas secciones del electrodo permite corroborar esta homogeneidad. Con este fin se ha analizado la composición de la superficie catalítica de los electrodos de 25 cm^2 generados sobre TP-CMPL, midiendo en distintas zonas de su superficie el porcentaje en peso de distintos elementos: flúor (elemento del Nafion® y de la GDL), carbón (elemento del catalizador Pt/C y de la GDL), platino (elemento del catalizador Pt/C), azufre (que se encuentra en el Nafion® y en la GDL) y oxígeno. Para constatar esta homogeneidad superficial se han tomado muestras EDX a lo largo de la periferia y en el centro. En la Tabla 5 los dibujos de la primera fila muestran la posición aproximada del muestreo realizado y las columnas muestran el porcentaje en peso de cada elemento observándose una distribución bastante homogénea de componentes sobre la superficie.

% peso									
F	49.58	51.21	52.38	51.62	51.33	56.21	52.02	54.1	54.14
C	36.68	35.49	33.18	34.66	35.1	29.03	34.84	32.43	32.43
Pt	3.15	2.56	3.29	3.04	3.44	2.97	2.29	2.28	2.28
S	0.88	0.92	1.13	1.02	0.79	1.49	0.96	1.11	1.11
O	9.71	9.73	10.02	9.65	9.35	10.31	9.88	10.08	10.08

Tabla 5: Análisis EDX realizado sobre un electrodo de 25 cm^2 con carga catalítica de 0.01 mgPt/cm^2 .

3.3.2 Resultados obtenidos en el DLR

3.3.2.1 Resultados obtenidos con oxígeno

3.3.2.1.1 Reproducibilidad de resultados

En los resultados que se detallan a continuación, primeramente se comparan los obtenidos para MEAs de 5 cm^2 en el LFF-UNED con los de sus homólogos de 25 cm^2 ensayados en el DLR (MEA1). Para realizar la comparativa de resultados se ha alimentado la celda con hidrógeno y oxígeno sin humidificar que coincide con las condiciones de operación estándar del LFF-UNED y cuya comparativa se muestra en la Figura 17 donde se observa que la reproducibilidad de resultados en otra estación y celda de ensayo es muy buena.

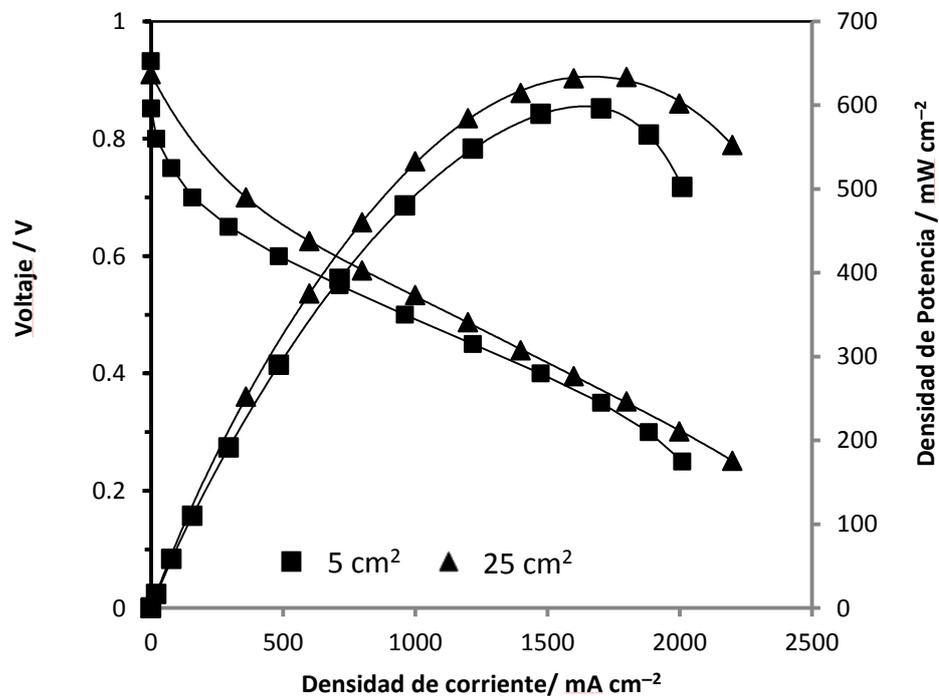


Figura 17. Resultados obtenidos para MEAs con carga total de $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ de diferente área: 5 cm^2 (LFF-UNED) y 25 cm^2 (DLR). En ambos casos, la celda estaba alimentada con hidrógeno y oxígeno no humidificados operando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y a una presión total de 4.4 bar.

Además, para el MEA1 (Tabla 4) se ha realizado un análisis EIS (véase sección 2.2.3.2) para los valores de corriente de 360 mA cm^{-2} , 1160 mA cm^{-2} y 1600 mA cm^{-2} que se muestran en la Figura 18. Se observa que la resistencia óhmica (valor de la impedancia a altas frecuencias cuando la componente imaginaria es nula) permanece invariante y las pérdidas por transferencia de masa (diámetro del semicírculo) disminuyen al incrementar la corriente de operación, tal como era de esperar [62].

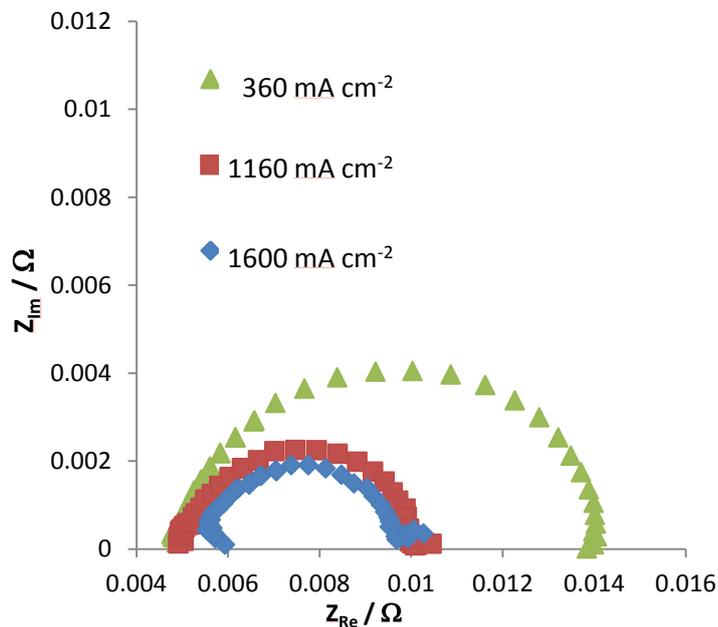


Figura 18. Respuesta EIS del MEA1 operando a 70 °C y 4.4 bar obtenida para distintos valores de corriente.

Para determinar el efecto de la presión de los gases en el funcionamiento de la celda de combustible, se ha reducido la presión de operación del MEA1 hasta 1.5 bares siendo comparados los resultados en la

Figura 19. La figura muestra una disminución de la máxima potencia del mismo orden que la disminución de presión (ambas se reducen aproximadamente por un factor tres).

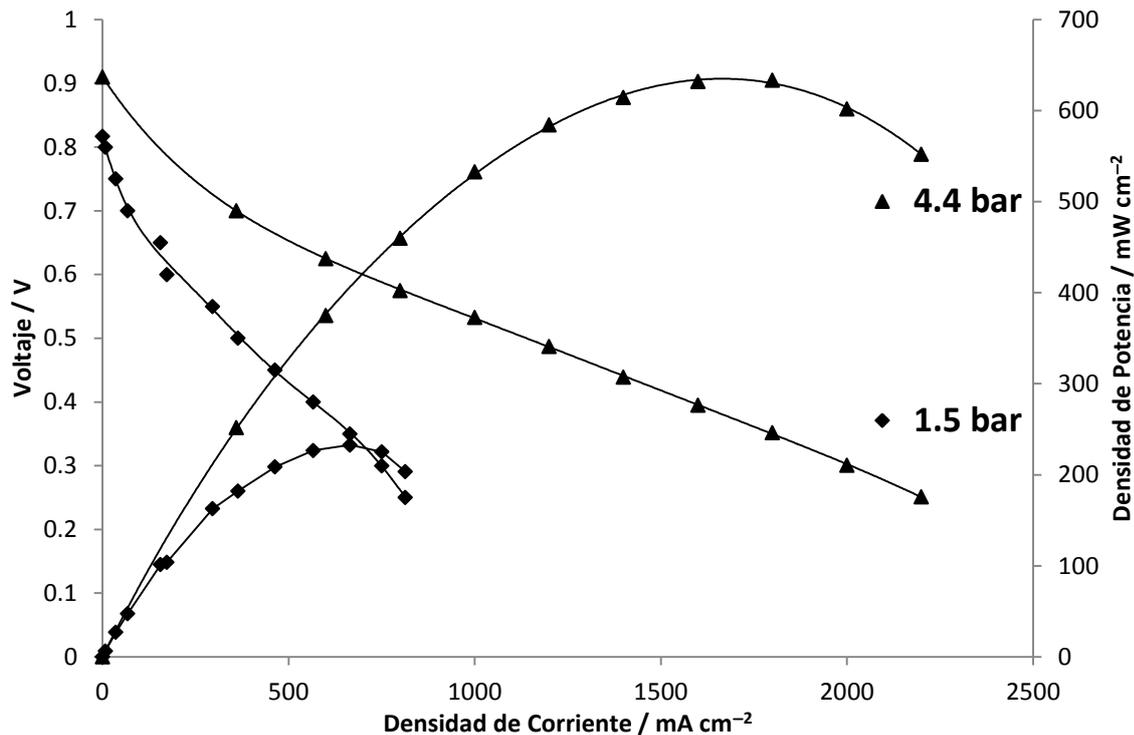


Figura 19. Efecto de la presión (1.5 bar y 4.4 bar) sobre el funcionamiento de la celda a una temperatura de 70 °C para el MEA1 operando con hidrógeno/oxígeno sin humidificar.

3.3.2.1.2 Comparativa Nafion® 212 y Nafion® 211

El MEA2 (Tabla 4), con una membrana polimérica de Nafion® 211 se ha sometido a diferentes condiciones de operación. Primeramente se ha estudiado el comportamiento a 70 °C y 4.4 bar para, a continuación, disminuir la presión a 2.5 bar manteniendo la misma temperatura. Posteriormente, fijando la presión en 2.5 bar se ha reducido la temperatura a 40 °C y, para finalizar, la presión ha sido de nuevo reducida hasta 1.2 bar. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 20, donde se representan las curvas características (intensidad-voltaje e intensidad-potencia), y en la Figura 21, donde se comparan los EIS obtenidos para una corriente de 600 mA cm⁻² en estas condiciones.

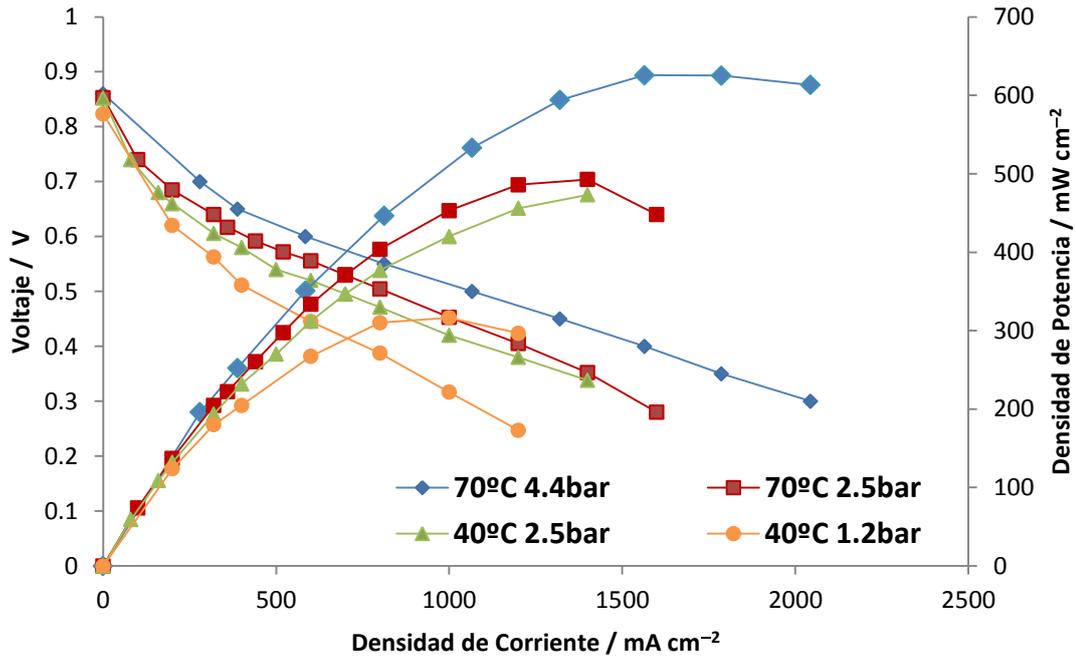


Figura 20. Respuesta del MEA2 para distintas condiciones de operación: 70 °C y 4.4 bar, 70°C y 2.5 bar, 40 °C y 2.5 bar, y 40 °C y 1.2 bar.

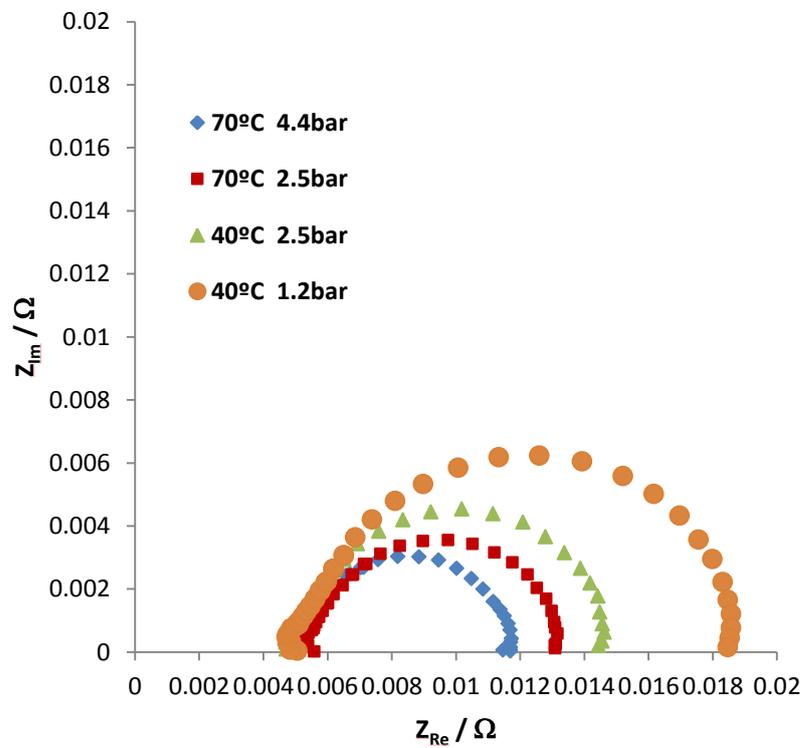


Figura 21. EIS del MEA2 obtenido a 600 mA cm^{-2} para distintas condiciones de operación: 70 °C y 4.4 bar, 70°C y 2.5 bar, 40 °C y 2.5 bar, y 40 °C y 1.2 bar.

Las curvas características (véase Figura 20) muestran como el descenso de la presión y de la temperatura de operación disminuye su rendimiento siendo el parámetro más comprometido la presión. Los cambios más acusados se aprecian al variar de 4.4 bar a 2.5 bar en 70 °C y de 2.5 bar a 1.2 bar en 40 °C. En cambio, una modificación de la temperatura de 40 °C a 70 °C a 2.5 bar sólo presenta una leve mejora en el comportamiento del MEA. Esto mismo comportamiento es coherente con los EIS observados a 600 mA cm⁻² (véase la Figura 21), en donde la resistencia óhmica no presenta variaciones pero el resto de resistencias se reducen al incrementar la temperatura y la presión de operación.

Por otra parte, para observar el efecto del grosor de la membrana se comparan los resultados obtenidos con el MEA2 y con el MEA1. En la Figura 22 se muestran los resultados a 70 °C y 4.4 bares y a 40 °C y 1.2 bares para ambos MEAs. En esa figura se puede ver cómo, en condiciones de operación de 40 °C y 1.2 bar, el MEA1 tiene peor respuesta que el MEA2 resultado esperable debido a la disminución del grosor de la membrana empleado en este MEA2. Sin embargo, sorprendentemente, el efecto del grosor de la membrana no se muestra al operar a 70 °C y 4.4 bar, presentando ambos MEAs comportamientos semejantes. Esto es coherente con la similitud de espectros EIS obtenidos a 360 mA cm⁻², operando a 70 °C y 4.4 bar que se muestran en la Figura 23.

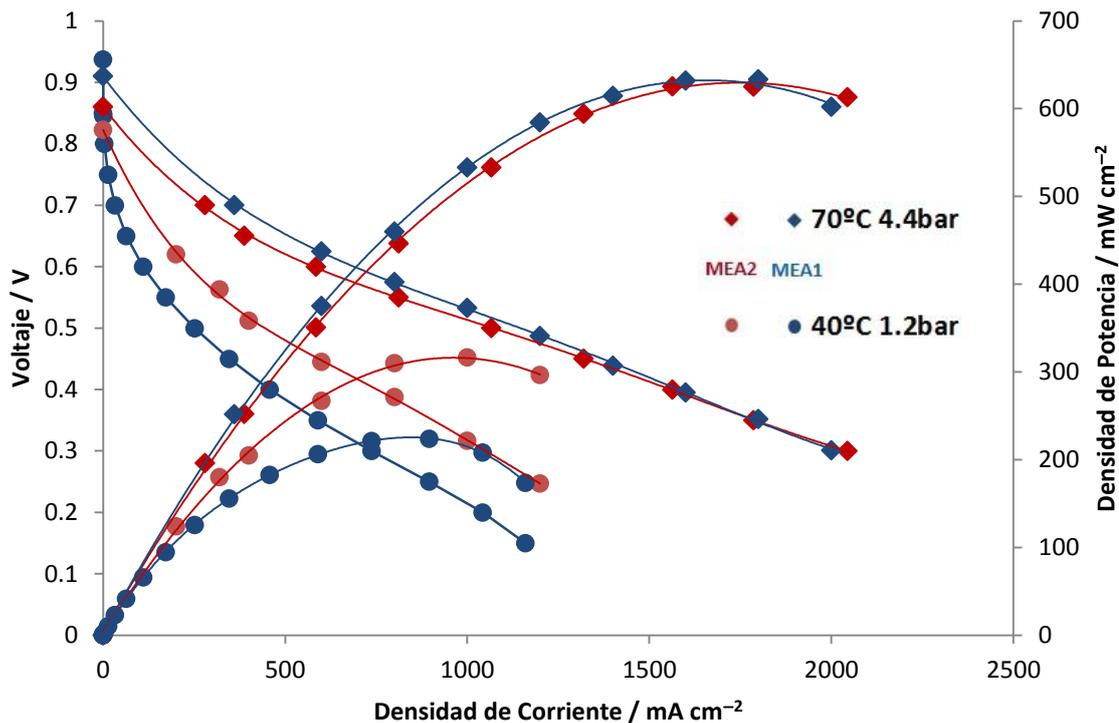


Figura 22. Comparativa de los MEAs con membrana de Nafion® 211 (rojo-MEA2) y Nafion® 212 (azul-MEA1) operando a 70°C con 4.4 bar (rombos) y a 40°C con 1.2 bar (círculos).

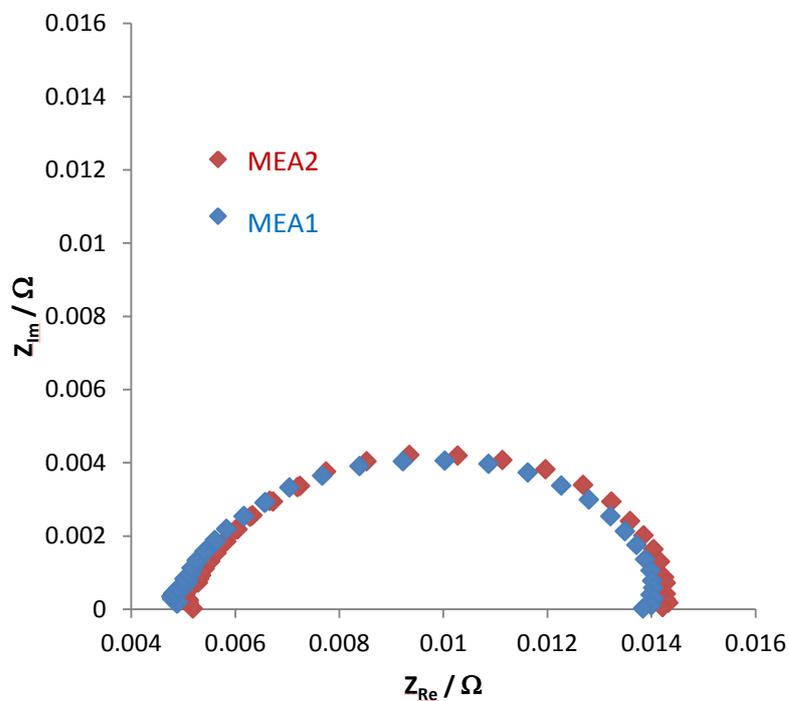


Figura 23. Comparativa de EIS obtenidos a 360 mA cm^{-2} para la celda funcionando a 70°C y 4.4 bar para los MEAs con membrana de Nafion® 211 (rojo-MEA2) y Nafion® 212 (azul-MEA1).

3.3.2.1.3 Efecto de la humedad relativa

Los ensayos mostrados hasta ahora para el MEA1 y para el MEA2 corresponden a situaciones en que los gases de alimentación no fueron previamente humidificados. Para comprobar el efecto de la humedad relativa de los gases de alimentación, se han establecido como condiciones de operación 70 °C y 4.4 bares pero con diferentes valores de humedad relativa, analizándose el comportamiento de la celda a dos valores de corriente proporcionada por la celda: 360 mA cm⁻² y 1160 mA cm⁻², con estos dos valores se observarían posibles diferencias causadas por el incremento de la producción interna de agua a mayores corrientes de operación.

En la Figura 24 se presentan los EIS obtenidos a 360 mA cm⁻² con el MEA1 a distintos grados de humedad relativa (RH 10%, RH 15%, RH 25% y RH 50%), y en la Figura 25 los correspondientes al MEA2. Para ambos MEAs, a 360 mA cm⁻², no se observan variaciones significativas en el espectro causadas por una modificación de la humedad relativa. Los resultados obtenidos a distintas humedades relativas (RH 10%, RH 15%, RH 25%, RH 50% y RH 75%) para el MEA1 y el MEA2 a 1160 mA cm⁻² aparecen en la Figura 26 y la Figura 27, respectivamente. En ellas se observa que en el MEA2, con una membrana de menor espesor, las variaciones de la humedad relativa prácticamente no afectan; mientras que, para el MEA1, el aumento de humedad relativa incrementa levemente las pérdidas por difusión en las bajas frecuencias. Con ello se tiene que para el MEA2 una variación de la humedad relativa entre el 10% y el 75% no provoca variaciones en su respuesta (Figura 25 y Figura 27); en cambio para el MEA1, con mayor grosor de membrana, la variación de la humedad relativa afecta de distinto modo dependiendo de la corriente de operación: para corrientes elevadas, como es el caso de 1160 mA cm⁻² (Figura 26), la celda genera más agua y el incremento externo de la humedad relativa del 10% al 75% incrementa ligeramente las pérdidas difusivas de la celda. Este comportamiento sería más esperable para el MEA2 con membrana más delgada ya que al disponer de menor grosor se debería encharcar más fácilmente. Comparando los resultados de esta sección (Figura 24, Figura 25, Figura 26, y Figura 27) con los obtenidos sin humidificación externa para los dos MEAs (Figura 23) cuando se anula la componente imaginaria a bajas frecuencias se observa que los fenómenos difusivos del MEA1 mejoran levemente y los del MEA2 se incrementan ligeramente al aumentar la humedad externa.

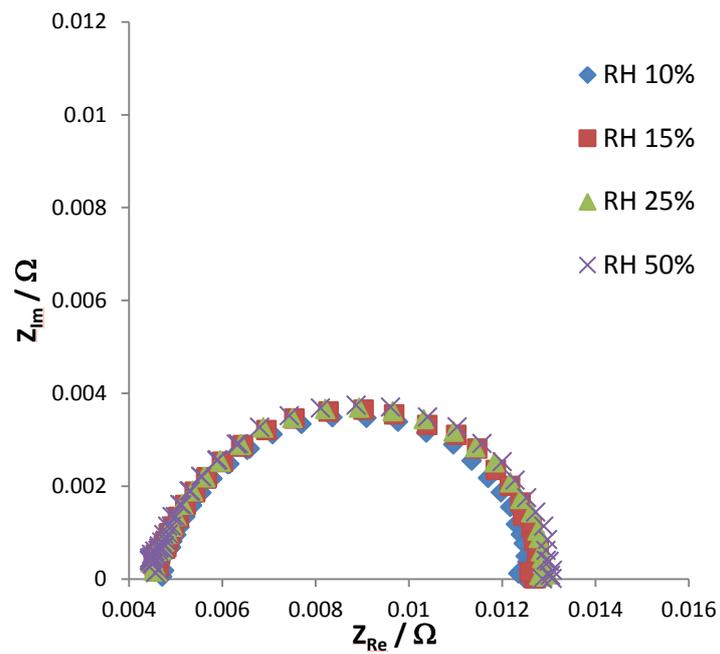


Figura 24. EIS obtenidos a una densidad de corriente fijada en 360 mA cm^{-2} para el MEA1 operando a 70 °C y 4.4 bar para distintos valores de humedad relativa.

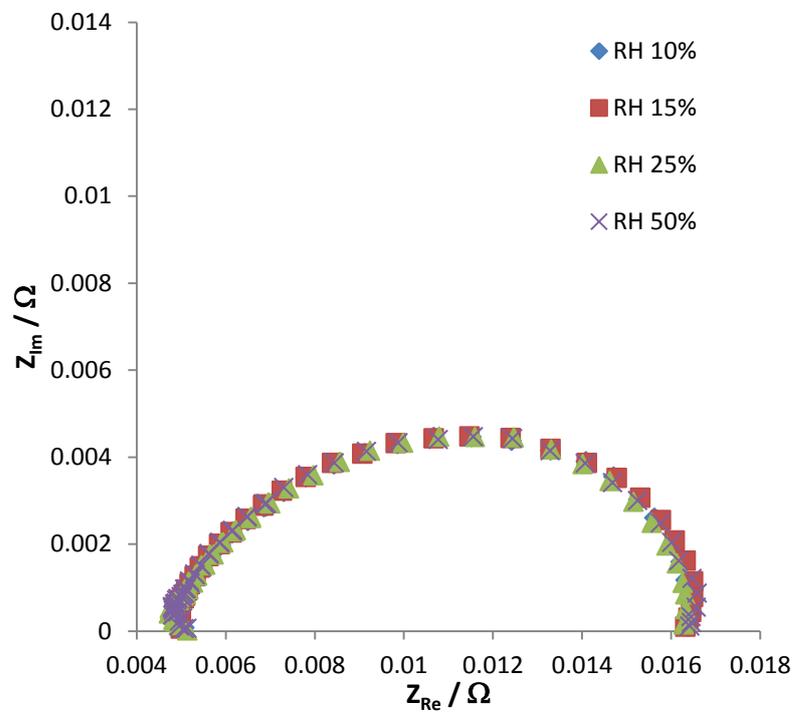


Figura 25. EIS obtenidos a una densidad de corriente fijada en 360 mA cm^{-2} para el MEA2 operando a 70 °C y 4.4 bar para distintos valores de humedad relativa.

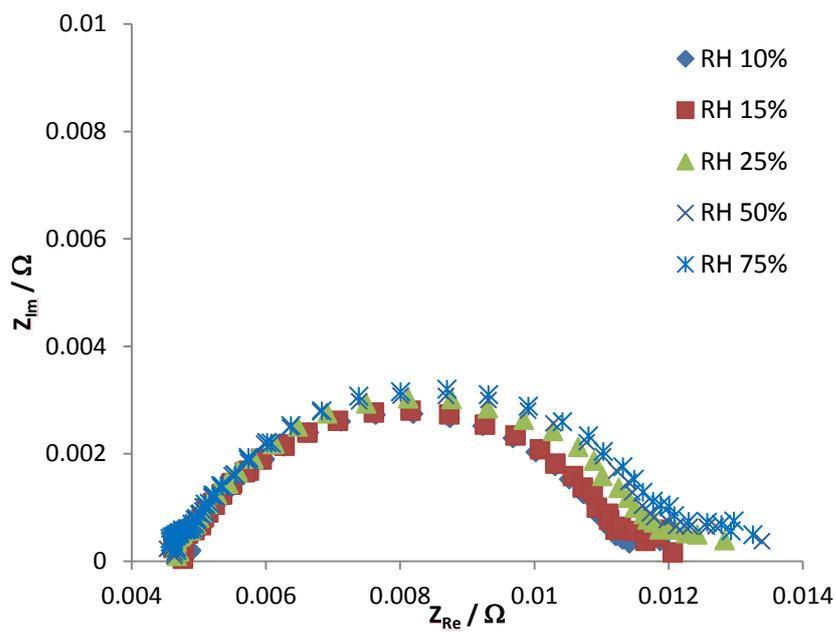


Figura 26. EIS obtenidos a una densidad de corriente de 1160 mA cm^{-2} para el MEA1 operando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar con distintas condiciones de humedad relativa.

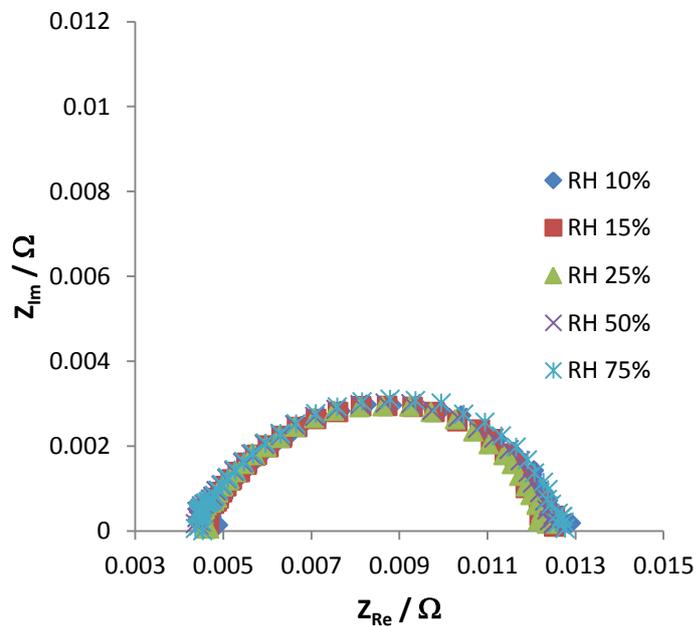


Figura 27. EIS obtenidos a una densidad de corriente de 1160 mA cm^{-2} para el MEA2 operando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar con distintas condiciones de humedad relativa.

3.3.2.2 Resultados obtenidos con aire

3.3.2.2.1. Comparativa de oxígeno y aire

Los ensayos con aire se han realizado con el MEA3. Los gases de alimentación han tenido que ser humidificados previamente ya que, de caso contrario, el MEA no proporcionaba una respuesta estable ya que el mayor flujo de gas cuando se utiliza aire en lugar de oxígeno puro reduce la cantidad de agua sobre la membrana polimérica en el cátodo, perjudicando al transporte protónico. Bajo condiciones de baja hidratación, se observan comportamientos inestables (no estacionarios) de los principales parámetros característicos de la celda (corriente, voltaje, resistencia) debido a la aparición de zonas secas o con muy baja hidratación en la celda donde el transporte protónico se ve reducido, ralentizando la reacción electroquímica en el cátodo [65] [66]. La humedad relativa (RH) mínima a la que el MEA3 respondía de un modo estable ha sido del 15%. Con este rango de humedad relativa se comparan los resultados para alimentación con hidrógeno/oxígeno con los de hidrógeno/aire. La celda se ha operado a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar de presión absoluta, de este modo los resultados obtenidos con aire pueden ser comparados con los de oxígeno mostrándose una importante disminución en la densidad de corriente que puede proporcionar la celda con el uso de aire (ver Figura 28).

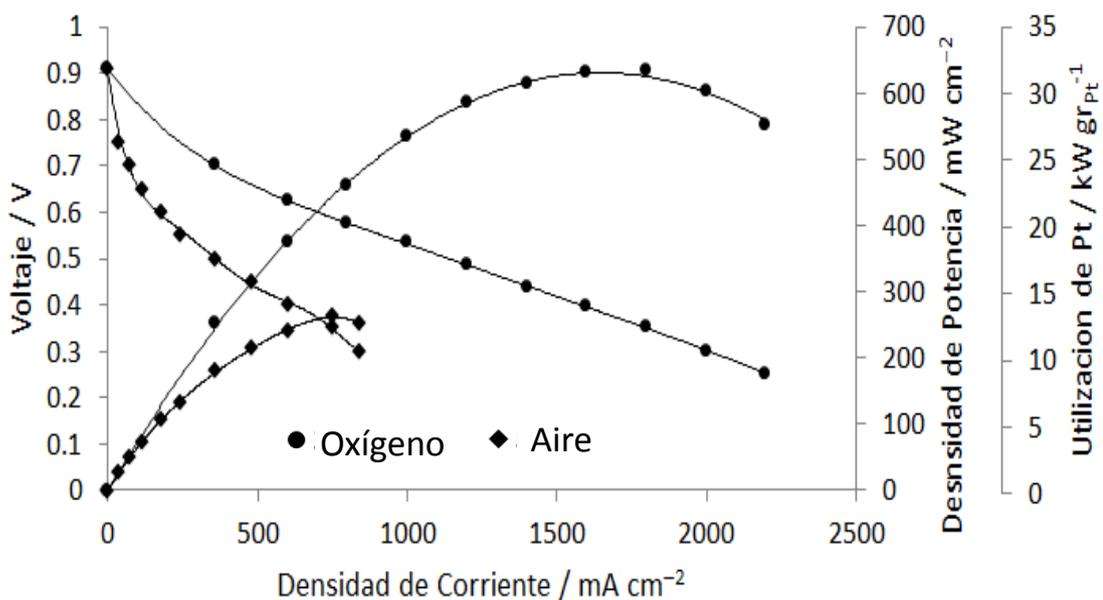


Figura 28. Comparativa de los resultados obtenidos con aire y oxígeno operando la celda a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bares de presión absoluta.

En los dos casos de alimentación (oxígeno y aire) y en las mismas condiciones de ensayo (70 °C y 4.4 bar) se ha realizado un espectro de impedancias para una densidad de corriente fija en 360 mA cm^{-2} que son comparados en la Figura 29. En ella se observa como la resistencia óhmica permanece constante, independientemente de que se alimente la celda con hidrógeno/oxígeno o hidrógeno/aire; sin embargo, los problemas difusivos [64] se incrementan sustancialmente al emplear aire, mostrando mucho mayor diámetro el semicírculo de impedancias de la Figura 29. Este es un resultado esperable [62], ya que la presencia de nitrógeno en el aire hace que la difusión del oxígeno a los centros catalíticos sea más lenta.

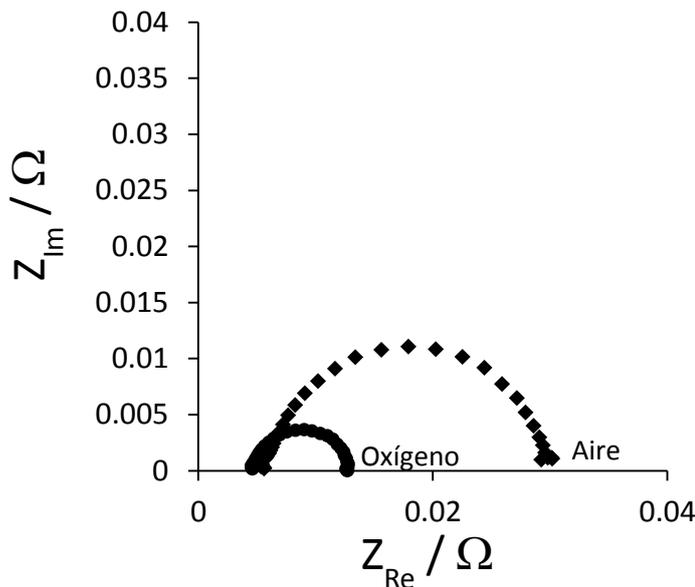


Figura 29. Espectrografía de impedancias compleja para una densidad de corriente fija en 360 mA cm^{-2} comparando los resultados obtenidos con oxígeno y aire, los puntos de la curva característica se corresponden con los representados en la Figura 28 a 360 mA cm^{-2} .

Los resultados acabados de mostrar han sido obtenidos para una humedad relativa del 15%. El incremento de la humedad relativa operando la celda en las mismas condiciones de temperatura y presión (70 °C y 4.4 bar), se observa que no presenta una destacada mejora en el comportamiento del MEA lo que hace pensar que al trabajar con presiones elevadas hace que el MEA sea débilmente dependiente de la humedad relativa siendo menos vulnerable a la deshidratación (los ensayos realizados con aire para el

MEA3 se representan en la Figura 32 y con oxígeno para el MEA1 se mostraron en la Figura 24 y Figura 26.

Tras realizar la comparativa entre oxígeno y aire, interesa observar el comportamiento del MEA3 en condiciones de baja presión de uso más comercial. De este modo se han realizado ensayos con una humedad relativa del 25% en los gases de alimentación para $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1.5 bar , y para $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar . Los resultados obtenidos (Figura 30) muestran una mejora del rendimiento del MEA3. Al incrementar la presión de operación, se consigue prácticamente duplicar la máxima potencia al casi triplicar la presión de operación. De este modo se obtiene una diferente respuesta al incremento de presión dependiente del gas de alimentación empleado en el cátodo de la celda. Debido a que el aire es un gas binario, el incremento de presión global en la celda hace que la presión parcial del oxígeno sea inferior a la presión que presenta cuando se alimenta directamente con oxígeno puro.

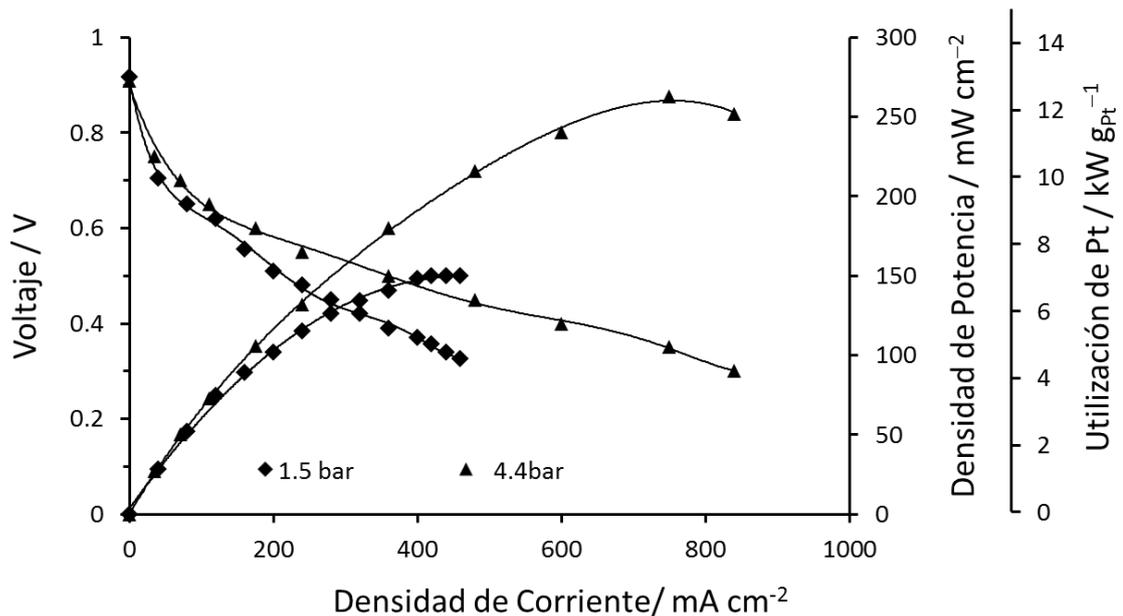


Figura 30. Efecto de la presión (1.5 bar y 4.4 bar) a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ del MEA3 alimentado con hidrógeno/aire.

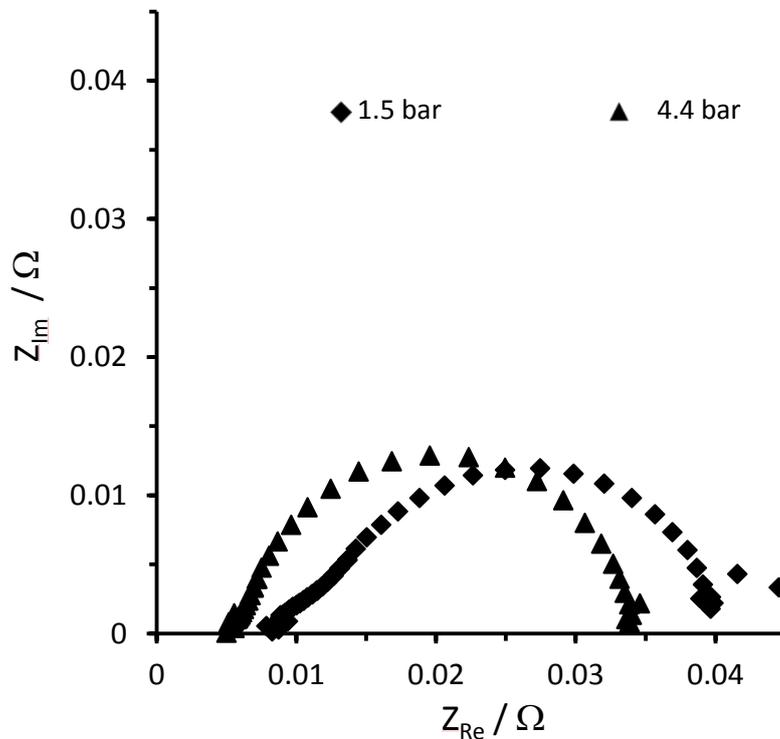


Figura 31. Comparativa de EIS obtenidos a 360 mA cm^{-2} para 1.5 bar y 4.4 bar. La celda operaba con hidrógeno/aire a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y con una humedad relativa del 25%.

3.3.2.2.2 Variación de la Humedad Relativa

En todos los ensayos realizados con aire, a diferencia de los realizados con oxígeno, se ha empleado la celda segmentada permitiendo obtener la distribución local de densidades de corriente a lo largo de la superficie del ánodo. De este modo se observa detalladamente como es la distribución de corriente sobre distintas áreas en la celda y como se ve afectada esta distribución de corriente por el uso de diferentes humedades relativas. Se han realizado estudios de la influencia de la humedad relativa a dos presiones absolutas diferentes: 1.5 bar y 4.4 bar.

La distribución local de densidades de corrientes en los distintos segmentos de la celda para una densidad de corriente media en toda la celda fijada en 360 mA cm^{-2} , para distintos valores de humedad relativa correspondientes a 25%, 50% y 75% se muestra

en la Figura 32. En ella se observa que el incremento de humedad relativa a 1.5 bar hace homogeneizarse la distribución de densidad de corriente sobre la superficie, desplazándose el área más activa de la zona de salida de gases (columna A) hacia el centro de la celda (columna D) e incrementándose levemente el voltaje registrado. En cambio este comportamiento no se observa a una presión superior de 4.4 bar, donde no se presentan cambios significativos en la distribución de corrientes motivados por la variación de la humedad relativa, estando localizada el área más activa justo en el centro de la celda, en la zona central de la columna D y observando una pequeña disminución del voltaje al incrementar la humedad relativa [67].

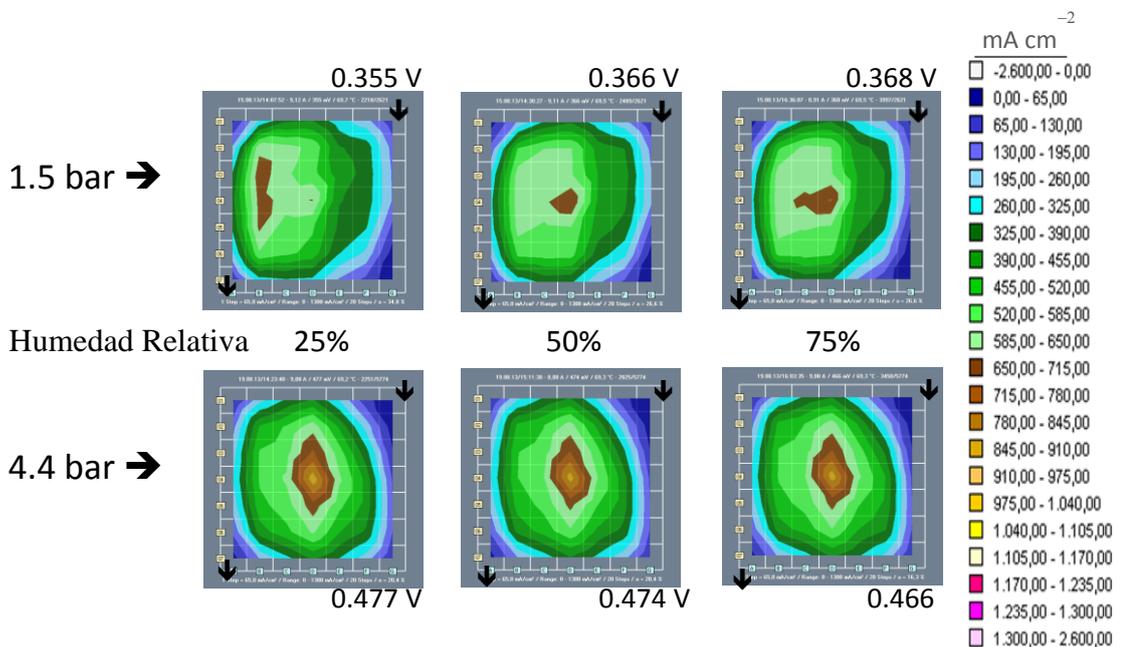


Figura 32. Distribución local de densidades de corriente para distintas humedades relativas a una densidad de corriente fija en 360 mA cm^{-2} obtenidas con hidrógeno/aire a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ para presiones de 1.5 bar y 4.4 bar.

Se ha realizado una espectroscopia de impedancias para cada una de las distribuciones locales mostradas en la Figura 32. Las respuestas de voltaje obtenidas perturbando la señal a una densidad de corriente fija de 360 mA cm^{-2} (modo galvanostático) se comparan en la Figura 33. En ella se muestra cómo modificaciones en la RH a 4.4 bar no producen variaciones reseñables en el espectro obtenido. Para 1.5 bar los espectros para 50% y 75% son semejantes pero difieren del obtenido para 25% de RH.

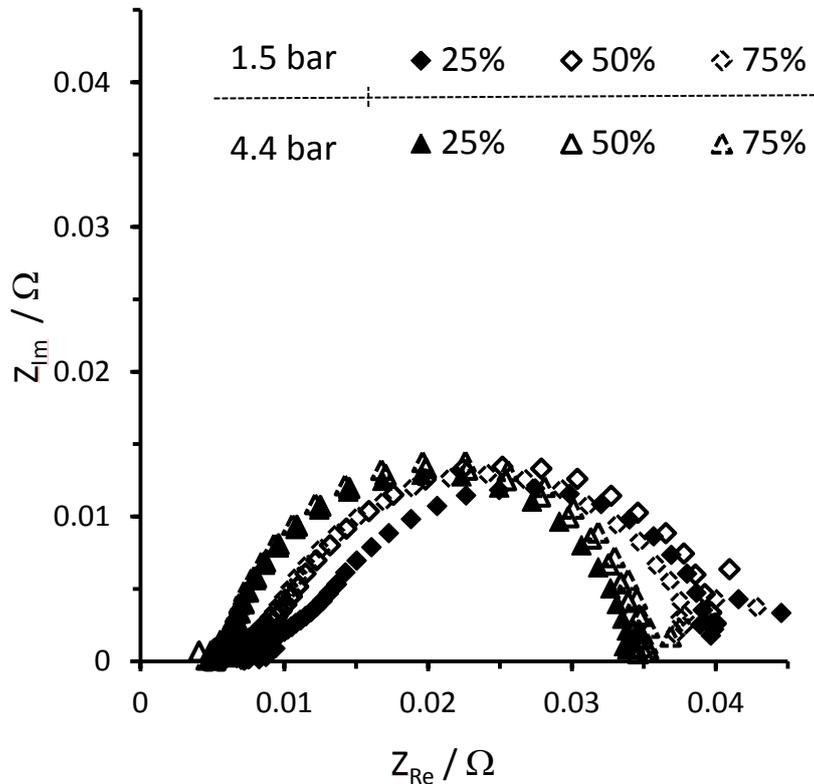


Figura 33. Comparativa de los EIS obtenidos para una densidad de corriente media en la celda fija en 360 mA cm^{-2} , operando la celda con hidrógeno/aire a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, a presiones absolutas de 1.5 y 4.4 bar para distintas humedades relativas.

3.4 Discusión

La técnica del electrospray ha sido empleada satisfactoriamente para generar MEAs de 25 cm^2 y 50 cm^2 de superficie que reproducen los resultados obtenidos con anterioridad para MEAs de 5 cm^2 . La carga total empleada por MEA fue de $0.02 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$, en la que cada electrodo dispone de $0.01 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$.

Los MEAs de 25 cm^2 también han sido ensayados en un laboratorio externo (DLR) obteniendo resultados equivalentes a los medidos en el LFF-UNED. Debido a

ello, y a las instalaciones que posee el DLR, se ha realizado un análisis más minucioso de su comportamiento en distintas condiciones de operación:

Se ha comparado el efecto de los gases de alimentación empleados, midiéndose una gran disminución de rendimiento en el caso de alimentar la celda con hidrógeno/aire en lugar de utilizar directamente los gases reactivos puros, hidrógeno/oxígeno (Figura 28). Los resultados muestran que el uso de aire no afecta al valor de la resistencia óhmica pero si de un modo importante a los problemas difusivos de la celda (Figura 29). Este resultado es coherente [62] ya que en este caso se ha empleado una humedad relativa mínima que hace prácticamente invariante la resistencia óhmica. Otro aspecto a destacar es el efecto de la presión dependiendo de los gases de alimentación empleados: al triplicar la presión la máxima potencia obtenida al alimentar la celda con hidrógeno/oxígeno (Figura 19) se triplica; mientras que, esta potencia sólo se duplica si se alimenta con hidrógeno/aire (Figura 30) siendo debido a que el aire es un sistema de dos componentes donde el oxígeno está siendo consumido presentando una diferente presión parcial que cuando se alimenta directamente con oxígeno puro.

Se ha estudiado el efecto del grosor de la membrana polimérica que forma parte del MEA, observando que las mejoras producidas por el uso de una membrana más delgada se muestran a presiones bajas, mientras que, para altas presiones, el comportamiento es similar. También cabe destacar que la pendiente de la curva intensidad-voltaje (resistencia óhmica) obtenida para baja temperatura y presión es independiente del grosor de la membrana del MEA (Figura 22 y Figura 23). Este comportamiento podría estar relacionado con el grado de humedad interno del MEA al administrar gases sin humidificación previa. El MEA de menor grosor presenta un grado de hidratación menos óptimo que el del MEA con mayor grosor y por ello se observan comportamientos semejantes.

El efecto de la humedad relativa ha sido estudiado tanto para la alimentación con hidrógeno/aire como con hidrógeno/oxígeno. Se ha observado que este efecto depende de los gases de alimentación, en caso de alimentar la celda con hidrógeno/aire es preciso humidificar previamente los gases (en caso de alimentación con gases secos, el comportamiento del MEA se vuelve inestable) mientras que, para alimentación con hidrógeno/oxígeno, no es necesario realizar humidificación previa de gases para obtener una respuesta estable en la celda. En este último caso, el agua producida en la mitad de

la reacción electroquímica que tiene lugar en el cátodo es suficiente para mantener humidificada suficientemente la celda. Alimentando con aire y manteniendo el mismo aporte de oxígeno, el flujo de gas en el cátodo ha de ser 4.76 veces superior y este aumento en el flujo de gas en el cátodo arrastra una mayor cantidad de agua reduciendo la humedad en el interior de la celda (en especial en la zona de entrada de los gases de alimentación). Esta falta de humedad reduce el transporte protónico enlenteciendo e incluso pudiendo detener la reacción en algunas zonas de la celda.

En el caso de alimentación con hidrógeno/oxígeno (tanto para la membrana de Nafion® 211 como la 212) se observa que el incremento de la humedad relativa cuando la celda funciona a 70 °C y 4.4 bar no afecta significativamente su comportamiento. Comparando los resultados en ambos casos se ve una dependencia algo mayor de la membrana de Nafion® 212 con la humedad relativa, observándose un ligero aumento de fenómenos difusivos al incrementar la humedad relativa a altas corrientes. De nuevo, en la membrana polimérica de mayor grosor, el transporte protónico encuentra una mayor resistencia y la reducción en la humedad tiene una mayor influencia según aumenta el grosor de la membrana.

Los efectos de la variación de humedad relativa con aire se pueden observar en los EIS (Figura 31) y en la distribución local de densidades de corriente a lo largo de la superficie del MEA (Figura 32). En estas figuras se observa cómo, a altas presiones, la humidificación externa no afecta significativamente al comportamiento del MEA presentando en todas ellas una distribución simétrica de densidades de corriente a lo largo de su superficie y no presentando cambios sustanciales en los EIS. Sin embargo para bajas presiones, la dependencia con la humedad relativa es mayor. A baja humedad relativa (RH 25%) se observa un desplazamiento de la zona más activa de la distribución de corrientes hacia la zona de salida de gases (columna A), en cambio para humidificaciones externas mayores la zona más activa se presenta en la zona central del MEA.

La máxima utilización de platino obtenida para estos MEAs depende de las condiciones de operación seleccionadas:

- Para MEAs con membrana de Nafion® 212 en caso de alimentación con hidrógeno/oxígeno se obtiene, operando a 70 °C y 4,4 bar, una utilización máxima de platino de 30 kW gr⁻¹_{Pt} que disminuye a 10 kW gr⁻¹_{Pt} si se trabaja a 70 °C y 1.5 bar

(Tabla 6). El cambio de gases de alimentación a hidrógeno/aire reduce considerablemente el rendimiento del MEA (sobre un 60 %) obteniendo una máxima utilización de platino de $12 \text{ kW gr}^{-1}_{\text{Pt}}$ en caso de operar a 70°C y 4.4bar y, reduciendo su utilización a $7 \text{ kW gr}^{-1}_{\text{Pt}}$ cuando se disminuye su presión a 1.5 bar .

	70 °C 4.4 bar	70 °C 1.5 bar
Hidrógeno / Oxígeno	$30 \text{ kW gr}^{-1}_{\text{Pt}}$	$10 \text{ kW gr}^{-1}_{\text{Pt}}$
Hidrógeno / Aire	$12 \text{ kW gr}^{-1}_{\text{Pt}}$	$7 \text{ kW gr}^{-1}_{\text{Pt}}$

Tabla 6. Efecto de los gases de alimentación y de la presión al operar a 70°C una celda con carga global de 0.02 mgPtcm^{-2} .

- El uso de una membrana de Nafion® 211, más delgada, alimentada con hidrógeno/oxígeno hace que el rendimiento a 40°C y 1.2 bar en la zona de máxima potencia aumente un 50%, obteniendo una utilización máxima de platino de $15 \text{ kW gr}^{-1}_{\text{Pt}}$ (Tabla 7). La menor resistencia al transporte protónico es la causa de este aumento en la eficiencia de la celda. Esto hace pensar que el uso de una membrana más delgada, en condiciones de baja presión, mejorará el comportamiento para MEAs con Nafion® 212 al alimentar hidrógeno/aire a 70°C y 1.5 bar . Sin embargo la mayor problemática que presenta esta membrana de Nafion® 211 son sus propiedades mecánicas presentando un alto riesgo de rotura.

	40 °C, 1.2 bar	70 °C, 4.4 bar
N212	$10 \text{ kW gr}^{-1}_{\text{Pt}}$	$30 \text{ kW gr}^{-1}_{\text{Pt}}$
N211	$15 \text{ kW gr}^{-1}_{\text{Pt}}$	$30 \text{ kW gr}^{-1}_{\text{Pt}}$

Tabla 7. Efecto del grosor de la membrana al alimentar la celda de carga global de 0.02 mgPtcm^{-2} con hidrógeno/oxígeno

CAPÍTULO 4

Caracterización de MEAs con diferentes cargas de Platino y suspensión catalítica

4.1 Introducción

En el capítulo anterior se ha demostrado que se puede escalar la preparación por medio del electro spray de capas catalíticas desde 5 cm^2 a 50 cm^2 de superficie para su uso en MEAs de pilas de combustible poliméricas. Cada una de las capas catalíticas ensayadas como electrodos contenían una cantidad de platino de $0.01 \text{ mgPt cm}^{-2}$ y habían sido elaboradas por deposición del residuo seco tras la atomización electrohidrodinámica de una tinta catalítica que incluía como catalizador nanopartículas de carbono con platino en superficie con un porcentaje en peso de platino sobre carbono del 10% (10% Pt/C).

Modificando la cantidad de platino contenida en el electrodo se espera alcanzar una potencia que sea capaz de satisfacer las demandas de potencia que pudiera requerir el dispositivo que se requiera alimentar en una aplicación concreta (automóvil, teléfono....) teniendo como objetivo conseguir una óptima utilización de platino. A tal fin, se han realizado ensayos de MEAs con diferente cantidad de platino, variando la carga de catalizador en el electrodo entre $0.0025 \text{ mgPt cm}^{-2}$ y $0.04 \text{ mgPt cm}^{-2}$.

Actualmente se pueden encontrar en el mercado nanopartículas con diferente porcentaje de platino depositado sobre carbono variando, en porcentaje en peso, del 10% Pt/C al 70% Pt/C. Para observar el efecto que tienen las distintas proporciones Pt/C sobre el rendimiento del MEA se han preparado electrodos con diferente carga de platino empleando nanopartículas con otros porcentajes de Pt/C. El uso de mayores porcentajes de platino sobre la partícula soporte de carbono permite la elaboración de electrodos con una misma carga de platino que son más delgados cuanto mayor sea este % Pt/C, de manera que manteniendo las mismas condiciones de operación del electro spray y los mismos porcentajes en masa de los componentes de la suspensión catalítica, la capa catalítica del electrodo se elabora con unos menores tiempos de electrodeposición, factor importante para poder optimizar los requisitos necesarios para una producción en masa.

4.2 Procedimiento experimental

4.2.1 Elaboración de MEAs

Los MEAs ensayados durante el presente capítulo en el LFF-UNED tienen una superficie de 5 cm^2 y se han elaborado a partir de suspensiones catalíticas que contienen distintos catalizadores comerciales (nanopartículas de carbono como soporte con diferentes porcentajes de platino depositado sobre su superficie). De este modo se han generado cuatro tipos de tintas catalíticas que mantienen la misma proporción en peso de compuestos que la indicada en la sección 2.1.1 y cuya diferencia radica en el porcentaje de platino: 10% Pt/C, 20% Pt/C, 50% Pt/C y 70% Pt/C, manteniendo en las cuatro un porcentaje en peso de Nafion® del 50% (esto es, el mismo peso de ionómero que de nanopartículas formando el residuo seco de la tinta catalítica).

Las suspensiones catalíticas se han electrodepositado sobre TP-CMPL para generar la capa catalítica de los electrodos. El tiempo de deposición se ha variado con el fin de preparar electrodos con diferente carga de catalizador. Posteriormente, los electrodos han sido ensayados en una monocelda de combustible ensamblando directamente una membrana de Nafion® N212 entre dos electrodos con iguales características.

El objetivo inicial de los ensayos discutidos en este capítulo era ver cómo afectaba la carga de platino al rendimiento de MEAs elaborados a partir de 10% Pt/C cuyo rendimiento óptimo se había observado previamente para un porcentaje de Nafion® del 50_{wt}% [68]. Por ello, primeramente se han elaborado electrodos con cargas de platino inferiores y superiores a la anteriormente utilizada ($0.01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) manteniendo el porcentaje de Nafion® del 50_{wt}% y empleando el mismo catalizador 10% Pt/C [47]. Posteriormente, para los catalizadores con distintos porcentajes de platino sobre carbono se ha realizado un estudio variando la carga de platino por electrodo.

Para realizar este estudio, se han elaborado electrodos con las características indicadas en la Tabla 8 a partir de los cuatro tipos de suspensiones catalíticas (cuatro catalizadores) manteniendo el porcentaje de Nafion® del 50_{wt}%. Las diferentes cargas

de platino por electrodo se han obtenido variando los tiempos de deposición tal como se reflejan en la Tabla 8.

10% Pt/C	Carga [$\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$]	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.04
	Tiempo de deposición	5' 51.5"	11' 43"	23' 26"	46' 22"	1h 32' 44"
20% Pt/C	Carga [$\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$]	0.01	0.02	0.04		
	Tiempo de deposición	11' 43"	23' 26"	46' 22"		
50% Pt/C	Carga [$\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$]	0.02	0.04	0.08	0.16	
	Tiempo de deposición	9' 16.4"	18' 32.8"	37' 5.6"	1h 14' 11.2"	
70% Pt/C	Carga [$\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$]	0.02	0.04	0.08	0.16	
	Tiempo de deposición	6' 37.43"	13' 14.86"	26' 29.71"	52' 59.43"	

Tabla 8. Electrodo de 5 cm^2 ensayados durante el presente capítulo manteniendo el porcentaje de Nafion® al 50_{wt}%.

El 20% Pt/C es el catalizador, de los empleados, más próximo al 10% Pt/C, las capas catalíticas generadas y la exposición de los centros catalíticos activos han de ser las más semejantes a las estudiadas anteriormente. Duplicando la carga de platino en las nanopartículas lleva a que depósitos con igual carga de platino se generen en la mitad de tiempo pues requieren menor grosor. En ese mismo sentido, para los catalizadores del 50% Pt/C y del 70% Pt/C las diferencias en la capa catalítica son mayores, presentando la ventaja de realizarse en cinco y siete veces menos tiempo. Para todas ellas se ha mantenido el porcentaje de Nafion® al 50_{wt}% con el fin de fijar este parámetro.

Emplear el mismo porcentaje de ionómero para las distintas nanopartículas catalíticas hace pensar que una parte del platino pueda quedar apantallada. La densidad de las nanopartículas catalíticas aumenta al incrementar su porcentaje en peso de platino ya que el platino es más denso que el grafito, disminuye así el volumen de nanopartículas en el electrodo de modo que el porcentaje en volumen del ionómero del

electrodo final aumenta pudiendo este ionómero recubrir parte del platino. Por este motivo se realizó un estudio optimizando la cantidad de Nafion® adecuada para cada una de las nanopartículas catalíticas empleadas.

Debido a diferencias reales encontradas en el TP-CMPL utilizado y con el fin de minimizar las fluctuaciones debidas a la elaboración comercial del mismo se ha empleado una misma plancha comercial para cada serie de medidas comparables entre sí.

Todos los MEAs ensayados durante este capítulo se han generado insertando directamente en la monocelda de combustible una MEA simétrica con una membrana de Nafion® N212 entre dos electrodos con iguales características.

4.2.2 Ensayo de MEAs

Los MEAs cuyos resultados se presentan en este capítulo eran todos de 5 cm² de superficie, elaborados y ensayados en el LFF-UNED. Los ensayos se realizaron empleando la estación y la celda descrita en la sección 2.2.2 operando a una temperatura de 70 °C, a una presión absoluta de 4.4 bar y alimentando la celda con hidrógeno y oxígeno sin humidificación previa.

Los MEAs fueron inicialmente sometidos a un proceso de activación en donde se operó la celda en la zona de máxima potencia de forma continuada durante al menos 12 horas con los caudales de alimentación seleccionados a una estequiometría de hidrógeno de $\lambda_{H_2}=1.5$ y de oxígeno en autohumidificación (véase la sección 2.2.2). La curva característica, intensidad-voltaje, de los MEAs se obtiene variando el voltaje requerido y midiendo la corriente suministrada por la pila, manteniendo en todo caso la alimentación de la celda de combustible a un caudal constante correspondiente al requerido para alcanzar la máxima intensidad de corriente suministrada por la celda a $\lambda_{H_2}=1.5$ y oxígeno en autohumidificación.

4.3 Resultados

4.3.1 Efecto de la carga del electrodo para cada catalizador

En esta sección se muestran los resultados obtenidos al variar la carga de platino por electrodo para cada uno de los cuatro catalizadores empleados (porcentaje de platino sobre carbono). Se mantienen los porcentajes en peso de las sustancias empleadas para la elaboración de las suspensiones catalíticas, en todas ellas con un porcentaje de Nafion® del 50%.

4.3.1.1 Efecto de la carga de platino por electrodo para nanopartículas de 10% Pt/C

En este caso se han empleado nanopartículas de 10% Pt/C, material catalizador empleado hasta el momento en el LFF-UNED. Con él se ha ido consecutivamente duplicando la carga de platino por electrodo desde un valor mínimo de $0.0025 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ hasta un máximo de $0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 34 en donde se puede observar cómo el aumento de carga en el electrodo lleva a un aumento inicial del rendimiento del MEA (una mayor intensidad de corriente para el mismo voltaje), sin embargo para electrodos con $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ y $0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ el rendimiento a máxima potencia es el mismo pudiendo deducirse (Figura 36) que entre $0.01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ y $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ se alcanza una saturación de máxima potencia.

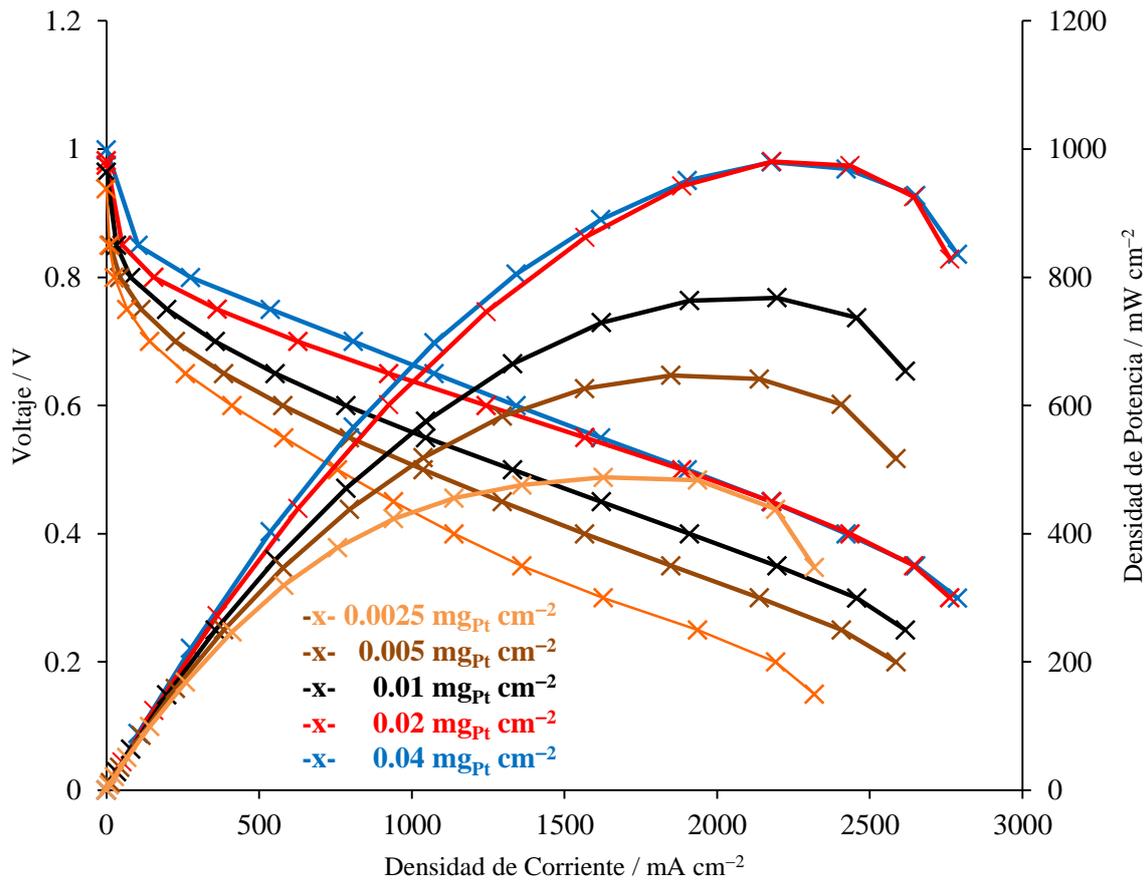


Figura 34. Respuesta de los MEAs elaborados con 10% Pt/C y 50_{wt}% Nafion® a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno y oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.

Se observa que un aumento de la carga de platino en el electrodo produce un incremento de la intensidad para el mismo voltaje (y por tanto de la potencia generada), pero este incremento no es proporcional a la carga de Pt, de modo que disminuye la máxima utilización de platino que es máxima para los electrodos con carga más baja, $0.0025 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ (véase Figura 35).

Los máximos de potencia obtenidos aparecen representados por separado en la Figura 36, en donde se observa su incremento inicial con el aumento de carga de platino por electrodo, mientras que para cargas mayores de $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ se observa un mismo valor de la potencia máxima, denotando así que se alcanza una saturación en la potencia máxima entre $0.01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ y $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

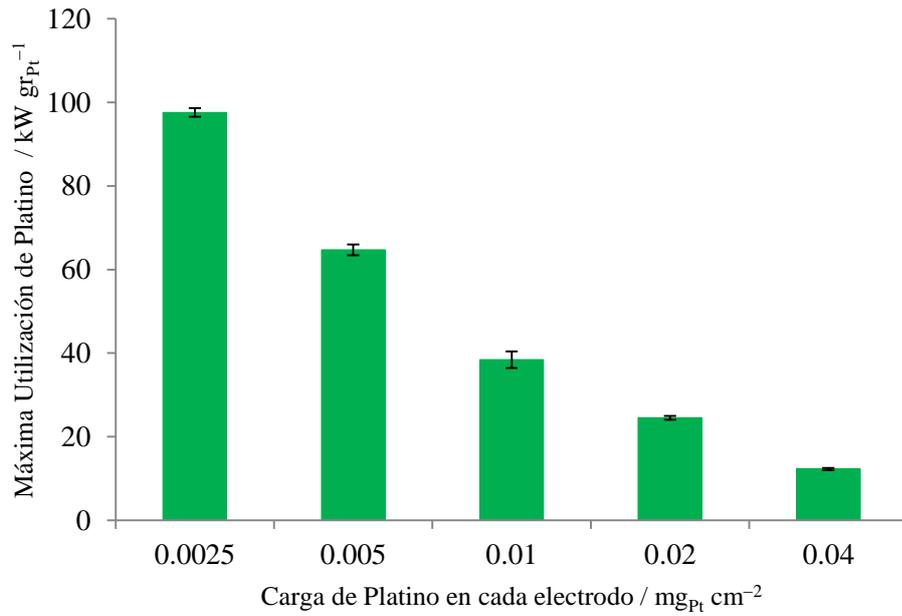


Figura 35. Máxima utilización de platino obtenida para MEAs con 10% Pt/C a 70 °C, 4.4 bar alimentados con hidrógeno - oxígeno distintas cargas de platino en cada electrodo.

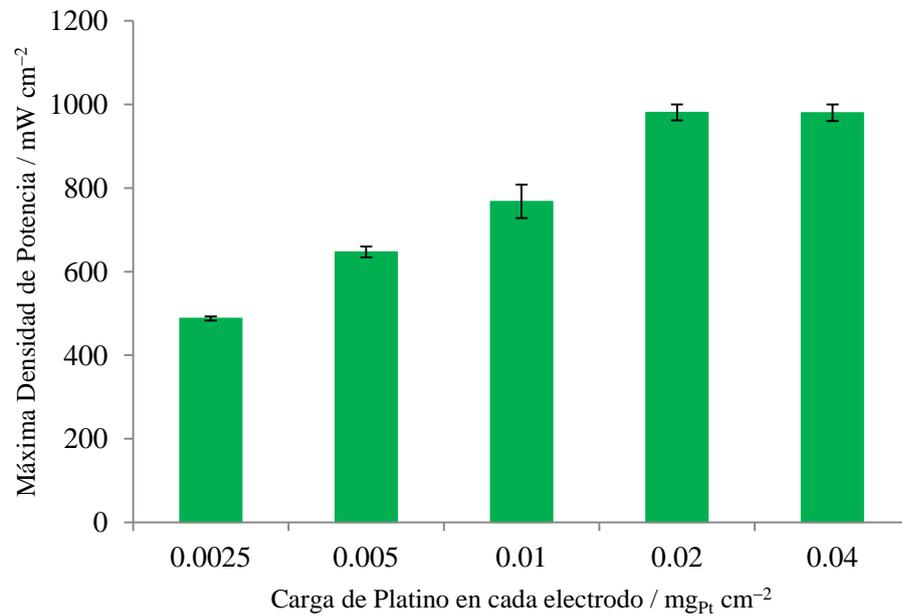


Figura 36. Máxima densidad de potencia obtenida para MEAs con 10% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.

Otro efecto adicional que se puede observar es el leve aumento del voltaje en circuito abierto al ir aumentando el valor de la carga del electrodo (véase la Figura 37).

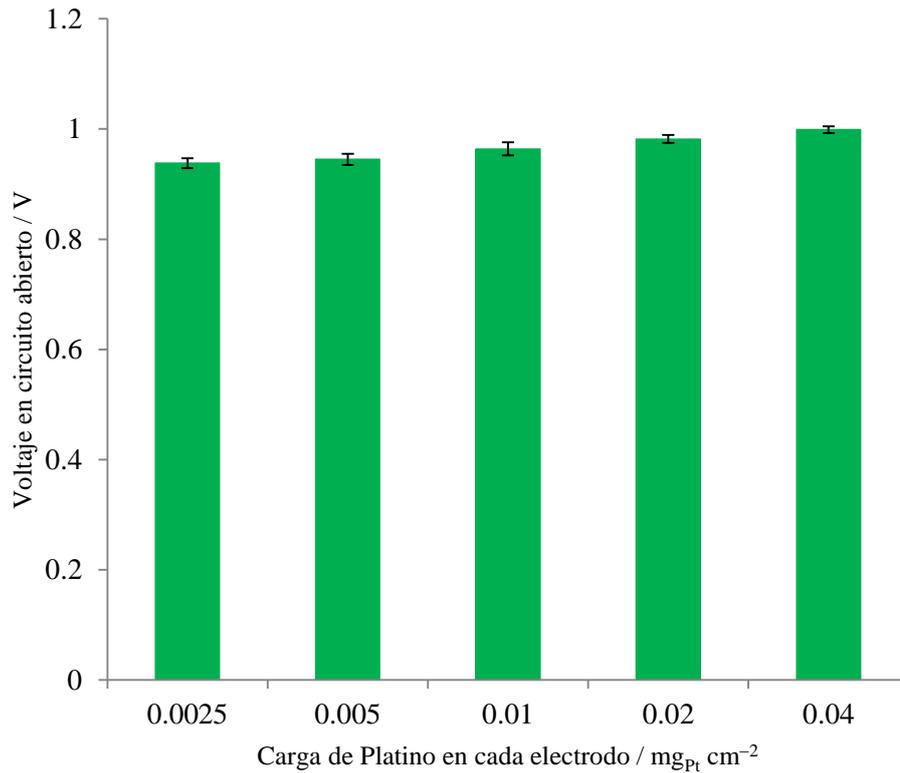


Figura 37. Voltaje de circuito abierto obtenido para MEAs con 10% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas platino en cada electrodo.

4.3.1.2 Efecto de la carga de platino por electrodo para nanopartículas de 20% Pt/C

Los resultados presentados a continuación corresponden a electrodos preparados con nanopartículas de 20% Pt/C. Dados los resultados obtenidos con nanopartículas de 10% Pt/C se intenta determinar la carga de platino por electrodo que satura al máximo rendimiento obtenido. Por este motivo el rango de cargas de platino por electrodo varía entre 0.01 y 0.08 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ empleando nanopartículas de 20% Pt/C. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 38 en donde se observan rendimientos prácticamente equivalentes para cargas por electrodo de 0.04 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ y 0.08 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$, y mejoras de rendimiento con el incremento de la carga en el resto de los casos. Se observa en esta Figura 38 una mejora de las pérdidas por activación con el aumento de la carga (es decir, una mejora de los voltajes obtenidos a intensidades bajas), mientras que los valores de voltaje en circuito abierto se incrementan como se observa en Figura 39.

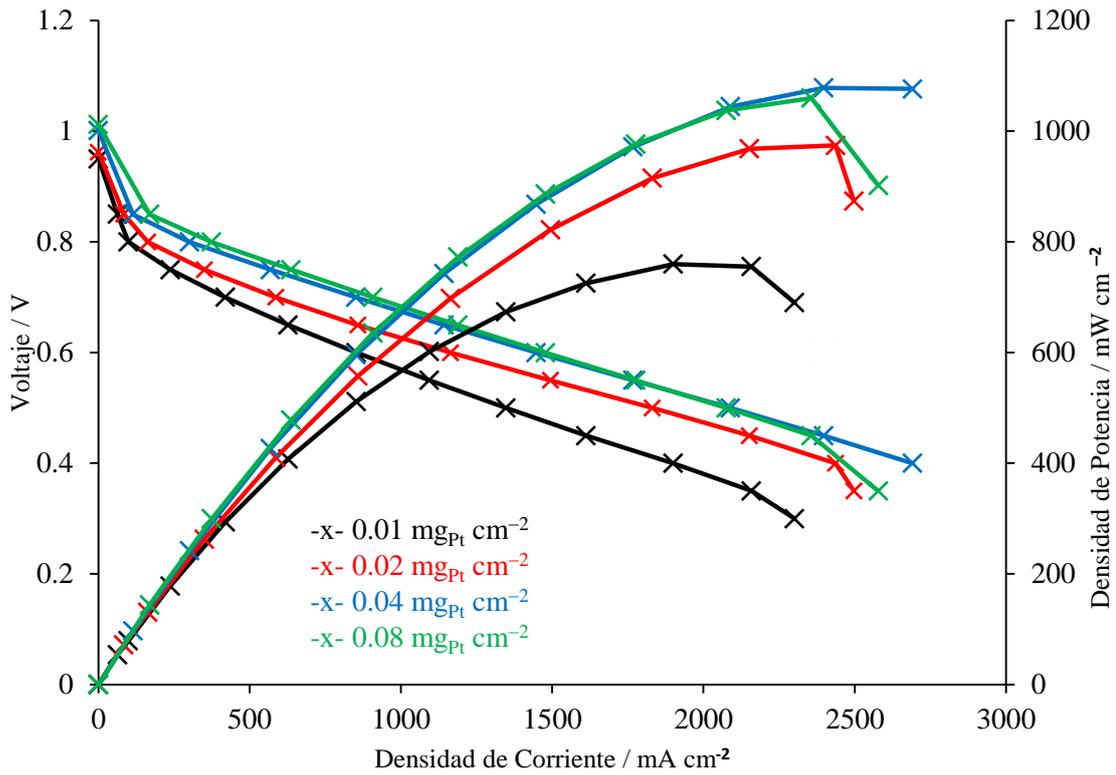


Figura 38. Respuesta de los MEAs elaborados con 20% Pt/C y 50_{wt}% Nafion® a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno y oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.

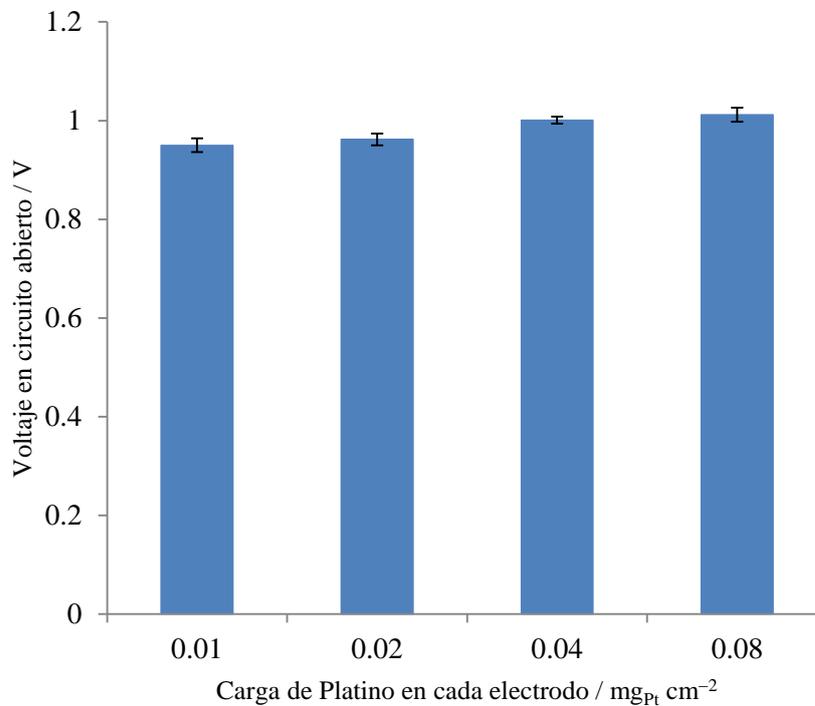


Figura 39. Voltaje de circuito abierto obtenido para MEAs con 20% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para las distintas cargas de electrodo empleadas.

Los máximos de potencia obtenidos para cada una de las cargas por electrodo se han representado por separado en la Figura 40 donde se observa que un incremento en la carga por electrodo por encima de $0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ no supone una mejora, y que se alcanza una zona de saturación para el rango de cargas comprendido entre $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ y $0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, el doble de la obtenida para el 10% Pt/C, esto es, para valores similares del grosor del electrodo (formado por las nanopartículas que conforman la capa catalítica junto con el ionómero depositado). Los valores de utilización máxima de platino se corresponden a los obtenidos, con las mínimas cargas, al igual que ocurría para el 10% Pt/C (véanse la Figura 41 y la Figura 35).

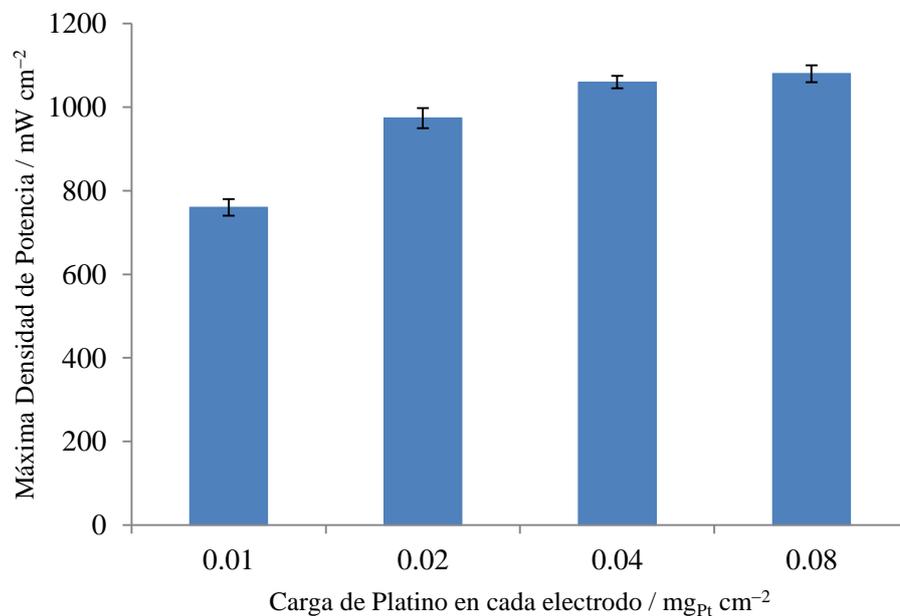


Figura 40. Máxima densidad de potencia obtenida para MEAs con 20% Pt/C a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas en cada electrodo.

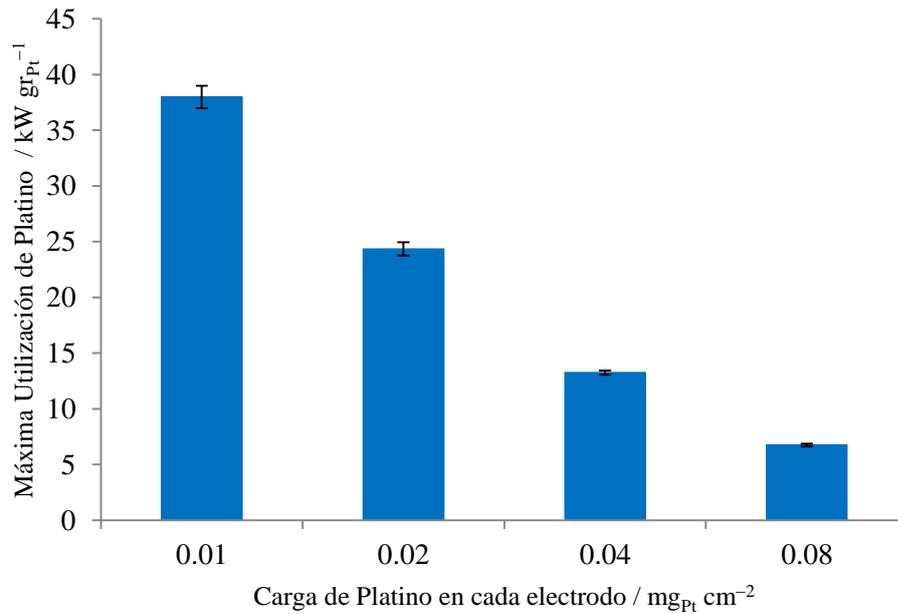


Figura 41. Máxima utilización de platino obtenida para MEAs con 20% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.

4.3.1.3 Efecto de la carga de platino por electrodo para nanopartículas de 50% Pt/C

Los MEAs ensayados en este caso se han elaborado a partir de nanopartículas de 50% Pt/C. Debido a la región de saturación encontrada en los dos casos anteriores y que se toma como referencia, se ha variado la carga de platino en cada electrodo entre un valor mínimo de $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ y una carga máxima de $0.16 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 42 donde se continúan observando mejoras en las pérdidas por activación y del rendimiento al aumentar la carga de platino. Para cargas superiores a $0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ se alcanza igualmente una zona de saturación donde el incremento de carga de platino no produce un incremento de la máxima potencia alcanzada por la pila, esto se puede ver detallado en la Figura 43. En la Figura 44 se observa como la máxima utilización de platino disminuye drásticamente a cargas mayores a la de saturación observada. Para electrodos de $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ se observa una disminución de la utilización de platino un $4 \text{ kW gr}_{\text{Pt}}^{-1}$ con sólo cambiar el catalizador del 10% Pt/C o 20% Pt/C al 50% Pt/C. Con el incremento de carga se vuelven a observar mejoras en el voltaje de circuito abierto (véase la Figura 45).

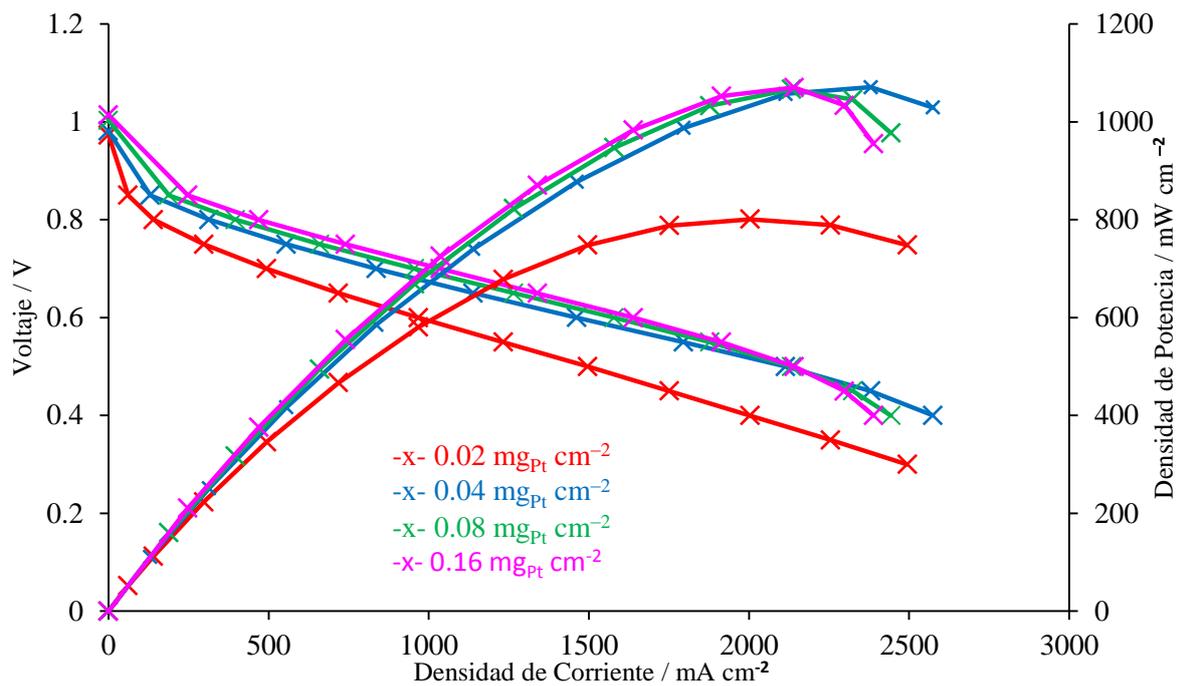


Figura 42 Respuesta de los MEAs elaborados con 50% Pt/C y 50_{wi}% Nafion® a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno y oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.

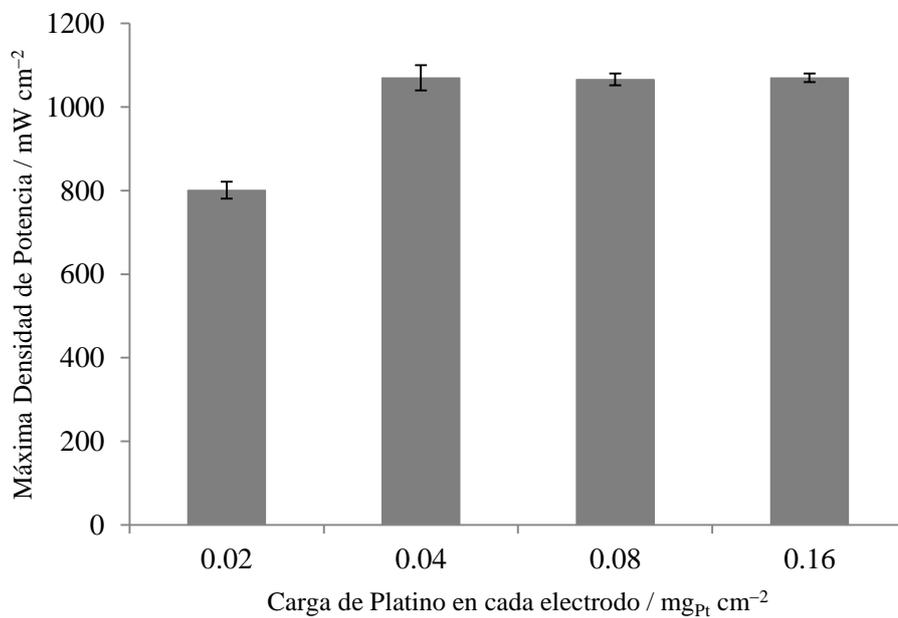


Figura 43. Máxima densidad de potencia obtenida para MEAs con 50% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.

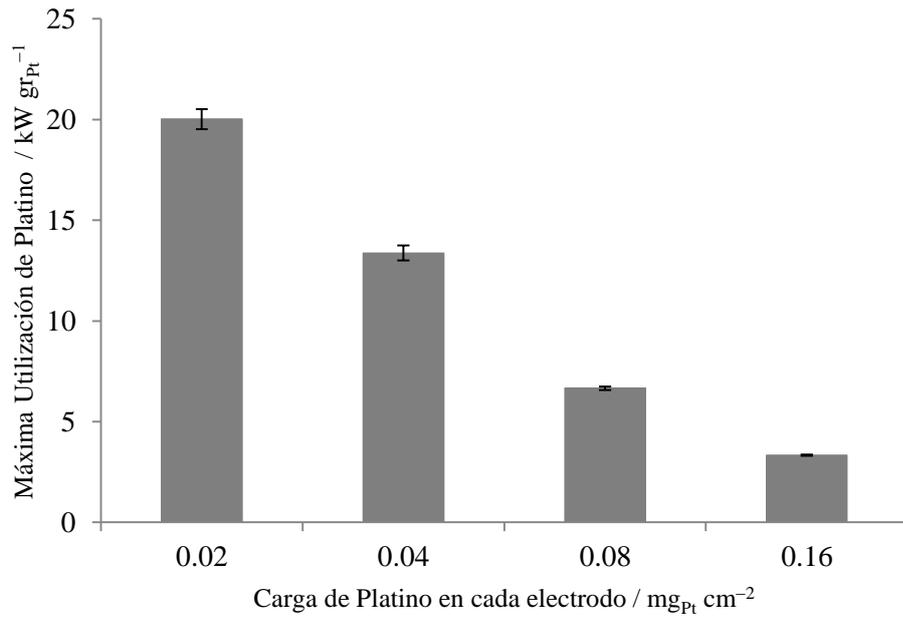


Figura 44. Máxima utilización de platino obtenida para MEAs con 50% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas platino en cada electrodo.

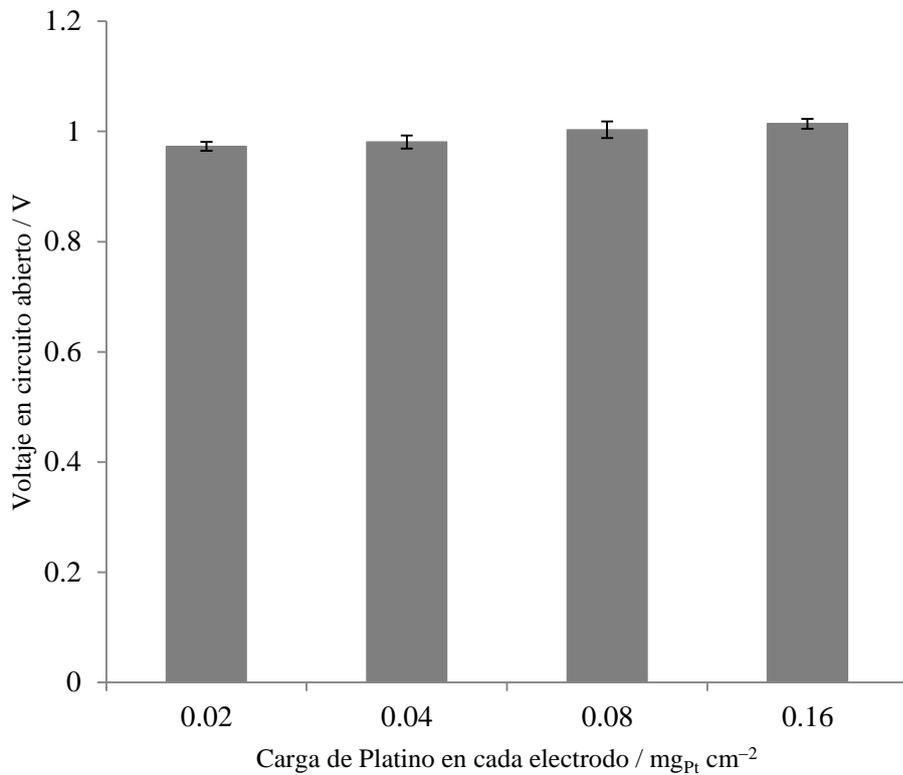


Figura 45. Voltaje de circuito abierto obtenido para MEAs con 50% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.

4.3.1.4 Efecto de la carga de platino por electrodo para nanopartículas de 70% Pt/C

Las suspensiones catalíticas utilizadas en los MEAs ensayados a continuación fueron elaboradas a partir de nanopartículas de 70% Pt/C. Los tiempos de electrodeposición necesarios para la obtención de las distintas cargas son los menores tiempos empleados, correspondiendo, para una misma carga, a las capas catalíticas más delgadas. De este modo se han elaborado electrodos con cargas de platino comprendidas entre $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ y $0.16 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ obteniendo los resultados representados en la Figura 46. En ella se observa el mismo comportamiento que en los casos anteriores obteniendo, como en el caso de nanopartículas de 50% Pt/C, una zona de saturación de la máxima potencia entre $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ y $0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. La Figura 47 muestra las máximas densidades de potencia obtenidas para cada una de las cargas de electrodo empleada viendo que su valor no aumenta para cargas superiores de $0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. La máxima utilización de platino obtenida para cada una de las cargas aparece representada en la Figura 48 observándose las utilizaciones de platino más bajas para cada una de las cargas de los cuatro Pt/C empleados.

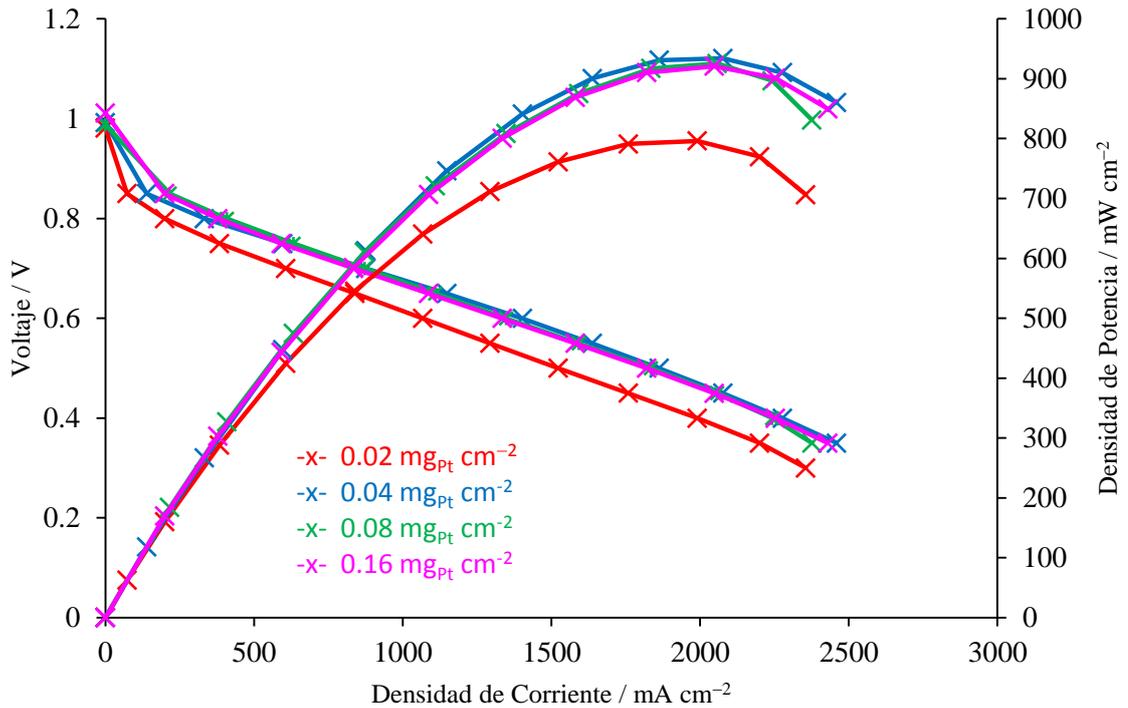


Figura 46. Respuesta de los MEAs elaborados con 70% Pt/C y 50_{wt}% Nafion® a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno y oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.

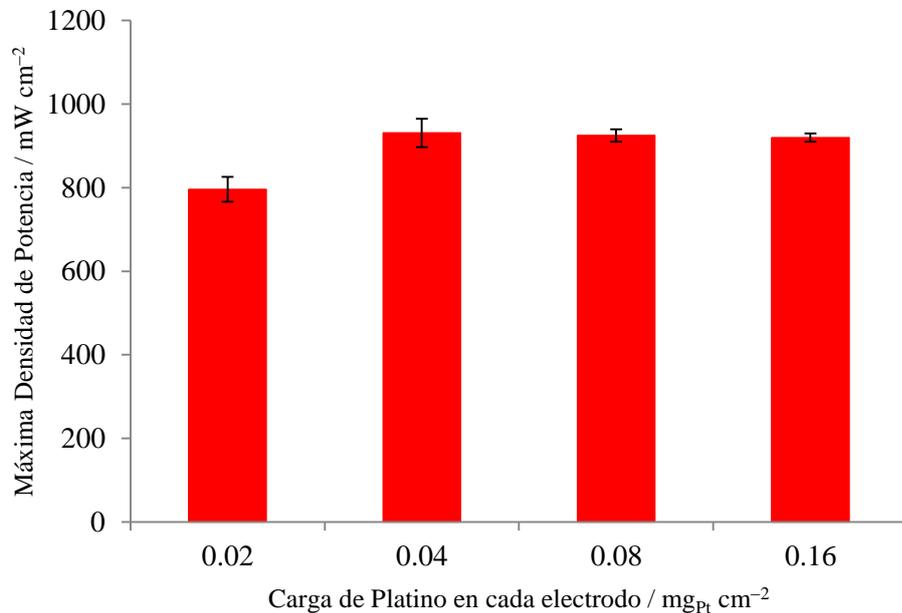


Figura 47. Máxima densidad de potencia obtenida para MEAs con 70% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para las distintas cargas de platino en cada electrodo.

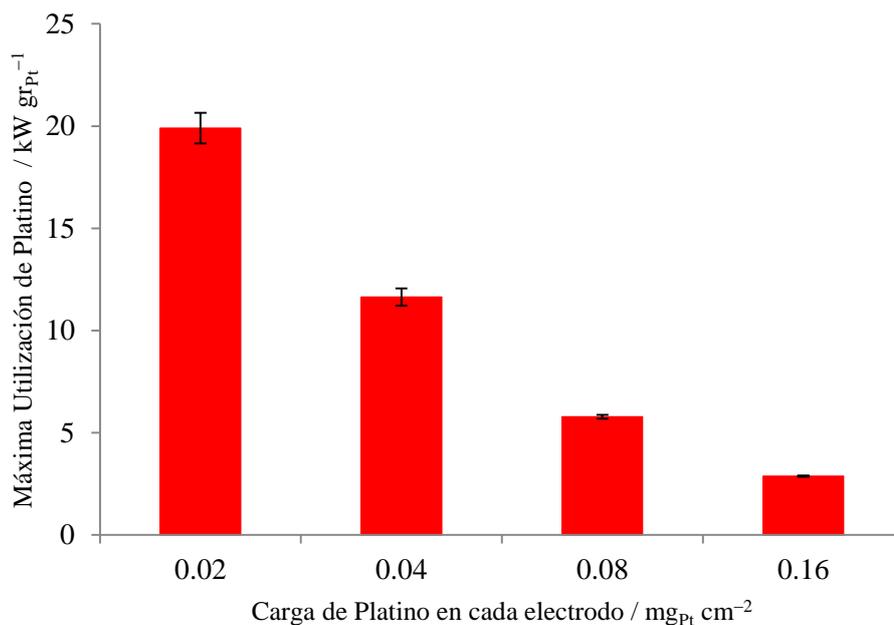


Figura 48. Máxima utilización de platino obtenida para MEAs con 70% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para las distintas cargas de platino en cada electrodo.

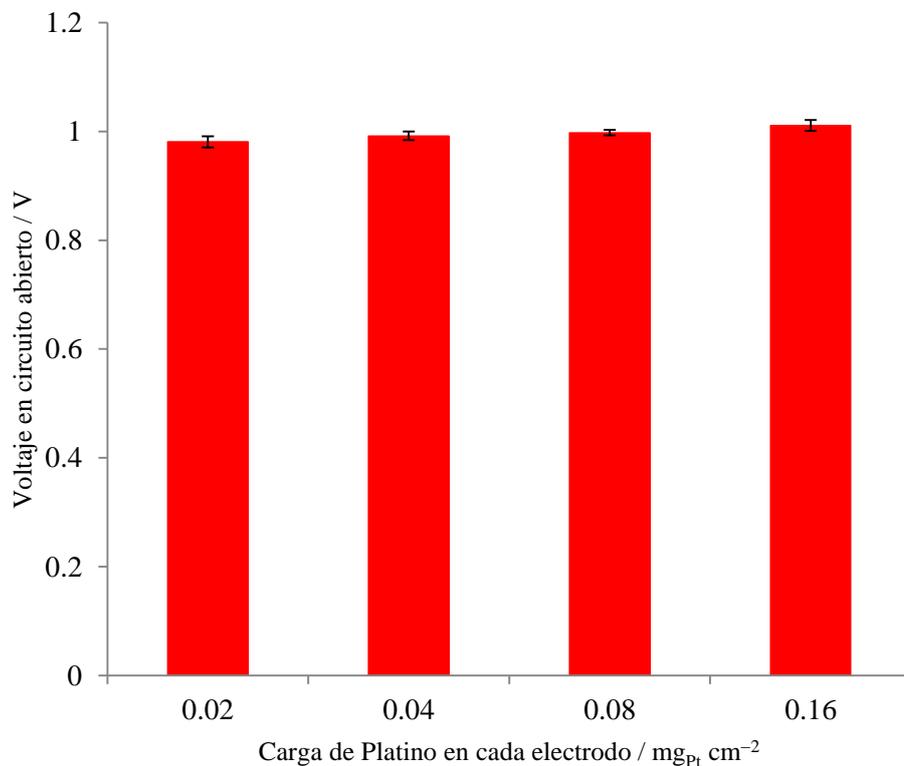


Figura 49. Voltaje en circuito abierto para MEAs con 70% Pt/C a 70 °C y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para las distintas cargas de platino en cada electrodo.

4.3.1.5 Comparativa de resultados obtenidos para los distintos tipos de nanopartículas

La máximas potencias que se han ido obteniendo para los distintos tipos de nanopartículas se representan en la Figura 50, en ella observamos una zona de saturación de máxima potencia entre $0.01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ y $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ para las nanopartículas de 10% Pt/C, y entre $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ y $0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ para los otros tres tipos 20% Pt/C, 50% Pt/C y 70% Pt/C.

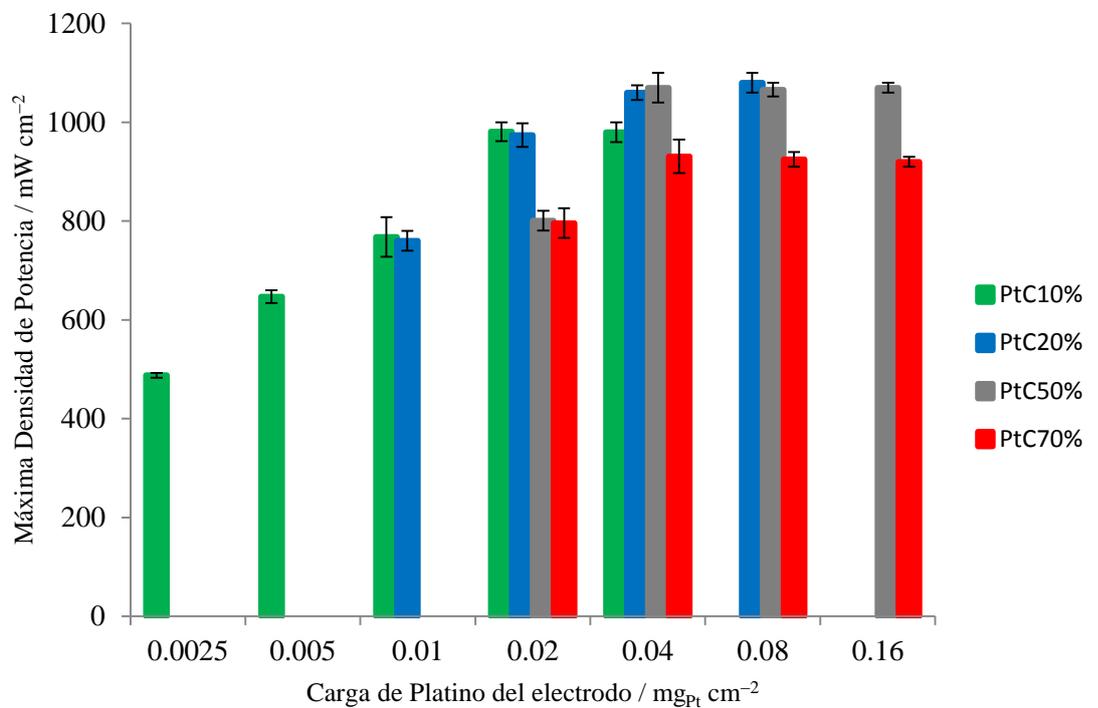


Figura 50. Máxima densidad de potencia obtenida para MEAs elaboradas a partir de los distintos catalizadores (10% Pt/C, 20% Pt/C, 50% Pt/C y 70% Pt/C) a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y 4.4 bar alimentados con hidrógeno-oxígeno para distintas cargas de platino en cada electrodo.

4.3.2 Efecto del porcentaje de Nafion®

Los resultados presentados hasta el momento se corresponden a capas catalíticas con un porcentaje de Nafion® en la tinta catalítica del $50_{\text{wt}}\%$ sobre el total del residuo seco; esto es de la misma cantidad másica de nanopartículas e ionómero en la tinta. Se

espera que a medida que aumente el porcentaje de platino en las nanopartículas (% Pt/C) la proporción de Nafion® necesaria para el correcto funcionamiento del MEA sea menor, ya que el platino estará menos disperso precisando menos conexiones de Nafion® para la correcta conducción de iones. Con ello se espera que exista un porcentaje de Nafion® óptimo en el cual se tenga un equilibrio entre la conducción iónica por el ionómero y la conducción electrónica por las nanopartículas en el electrodo, de modo que el porcentaje de Nafion® debe adecuarse para establecer las conexiones con el platino (donde se adsorben los protones que deben conducirse por el ionómero hasta conectar con el platino en el otro electrodo) pero no ser tan elevado que disminuya la conducción electrónica debido al aislamiento de nanopartículas que queden recubiertas de ionómero dejando de contribuir, tras este aislamiento, al transporte electrónico. El que se obtengan los máximos de potencia inferiores para el 70% Pt/C que para las otras nanopartículas, hace pensar que este comportamiento pueda ser debido al empleo de un inadecuado porcentaje de Nafion® y cuyo mayor efecto se presentaría en este caso.

Para la realización de ensayos con distintos porcentajes de Nafion® se han tenido que elaborar distintas tintas catalíticas con diferente porcentaje de Nafion®, el resto de sustancias han mantenido con la misma proporción entre sí. Los ensayos correspondientes al 50_{wt}% de Nafion® se repiten de nuevo para así obtener resultados comparativos para una misma plancha de TP-CMPL comercial (ya que como se ha indicado anteriormente, se han observado diferencias entre ellas).

En la realización de los ensayos primeramente se emplearon electrodos con nanopartículas de 70% Pt/C y distintos porcentajes de Nafion® tanto a altas como a bajas cargas de platino para así poder detectar, en caso de que existiera, alguna dependencia del porcentaje de Nafion® con la carga de platino en el electrodo.

Para comenzar se han ensayado electrodos elaborados con nanopartículas de 70% Pt/C con una carga de platino 0.02 mg_{Pt} cm⁻² por electrodo y porcentajes de Nafion® del 10_{wt}%, 20_{wt}%, 30_{wt}% y 50_{wt}%. Para cada uno de estos porcentajes de ionómero se ha obtenido la curva característica intensidad-voltaje que se representa en la Figura 51. Se observa el mejor rendimiento para el MEA con un porcentaje de Nafion® del 20_{wt}%; rendimientos algo inferiores pero muy semejantes se obtienen para electrodos con 10_{wt}% y 30_{wt}% de Nafion®. Para ver en detalle cómo han sido las

variaciones en la máxima densidad de corriente para los cuatro porcentajes de Nafion® se representan su valores aisladamente en la Figura 52 observándose su mejor rendimiento para una proporción de Nafion® del 20_{wt}%, valor que corresponde con el óptimo obtenido a partir del desarrollo teórico que se desarrollará en la sección 4.4.2. Según aumenta el porcentaje de Nafion® a partir de este valor óptimo, la máxima potencia disminuye paulatinamente.

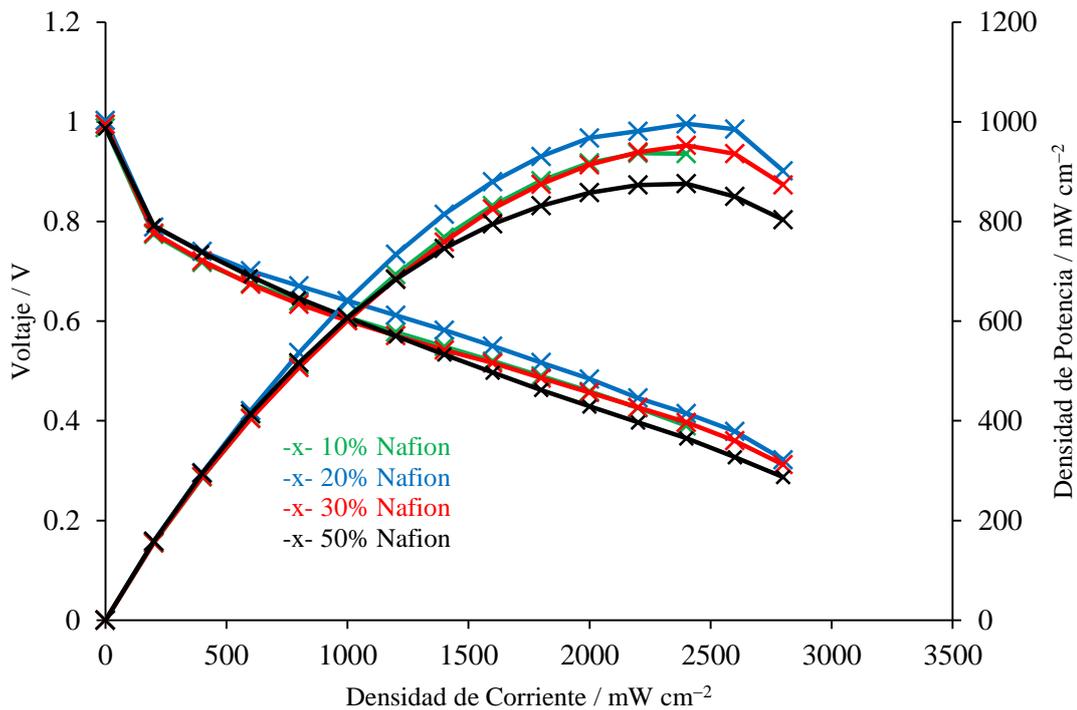


Figura 51. Respuesta de los MEAs elaborados con nanopartículas 70% Pt/C con carga por electrodo de $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ alimentados con hidrógeno-oxígeno a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar para distintos porcentajes de Nafion®.

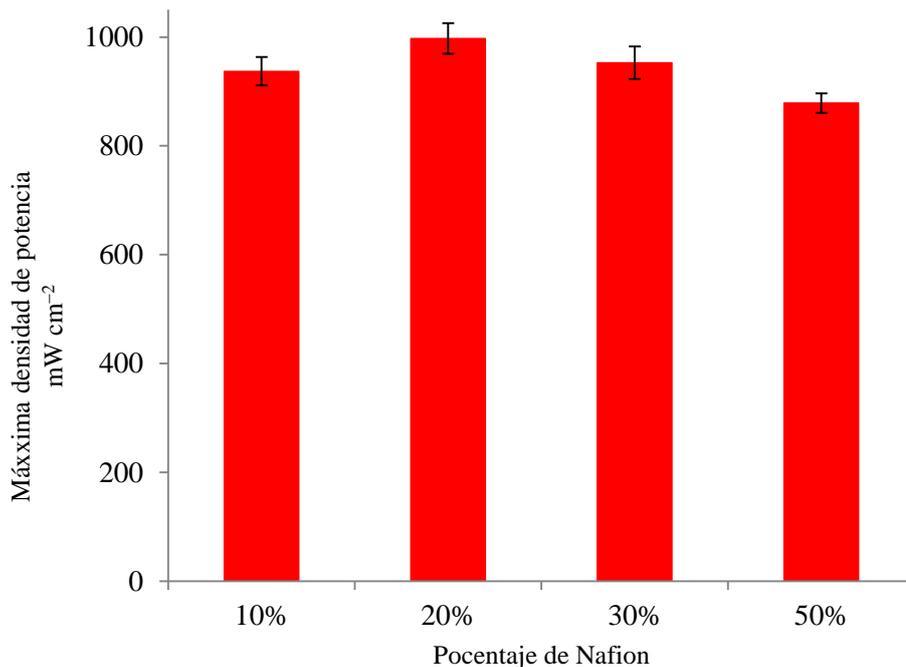


Figura 52. Máximas densidades de potencia obtenidas para MEAs elaborados con nanopartículas de 70% Pt/C, con carga de platino por electrodo de $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ alimentados con hidrógeno-oxígeno a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y 4.4 bar para los distintos porcentajes de Nafion®.

Para comprobar si se ve algún efecto importante debido a la variación de la carga de los electrodos respecto al porcentaje de Nafion® [69] [70] se ha ensayado el comportamiento de MEAs simétricos con electrodos de $0.08 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ utilizando nanopartículas de 70% Pt/C y distintos porcentajes de Nafion®. El valor de carga de platino seleccionado está en la región de saturación mencionada en la sección 4.3.1.4. Al realizar ensayos dentro de la zona de saturación observada se espera que, en caso de que la limitación de rendimiento sea debida al uso de una cantidad inadecuada de Nafion®, las diferencias obtenidas en la máxima potencia sean más abruptas.

La Figura 53 muestra la curva característica intensidad-voltaje para MEAs elaborados a partir de electrodos con un contenido de platino de $0.08 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ a partir de nanopartículas de 70% Pt/C, y con diferentes porcentajes de Nafion®: 10_{wt}%, 20_{wt}% y 50_{wt}%. El mejor rendimiento se presenta para un porcentaje de Nafion® del 20_{wt}% que coincide con el obtenido al desarrollar el modelo que se presentará en la sección 4.4.2 que se basa en la condición de igualdad de volumen de Nafion® y de carbono en el electrodo (Tabla 9). La Figura 54 muestra los valores de las densidades de potencia

máximas obtenidas para este caso (Figura 53). Con todo ello se tiene que el mejor rendimiento de los MEAs elaborados con nanopartículas de 70% Pt/C se obtiene para un porcentaje de Nafion® del 20_{wt}% independientemente de si el electrodo posee una carga de 0.02 mg_{Pt} cm⁻² o de 0.08 mg_{Pt} cm⁻².

De este modo se comprueba que la densidad de potencia máxima para los electrodos con nanopartículas de 70% Pt/C mostrados en la Figura 50 con el 50_{wt}% Nafion® se ve incrementada al emplear otra cantidad de Nafión®, llegando a igualar las máximas potencias obtenidas con los otros catalizadores.

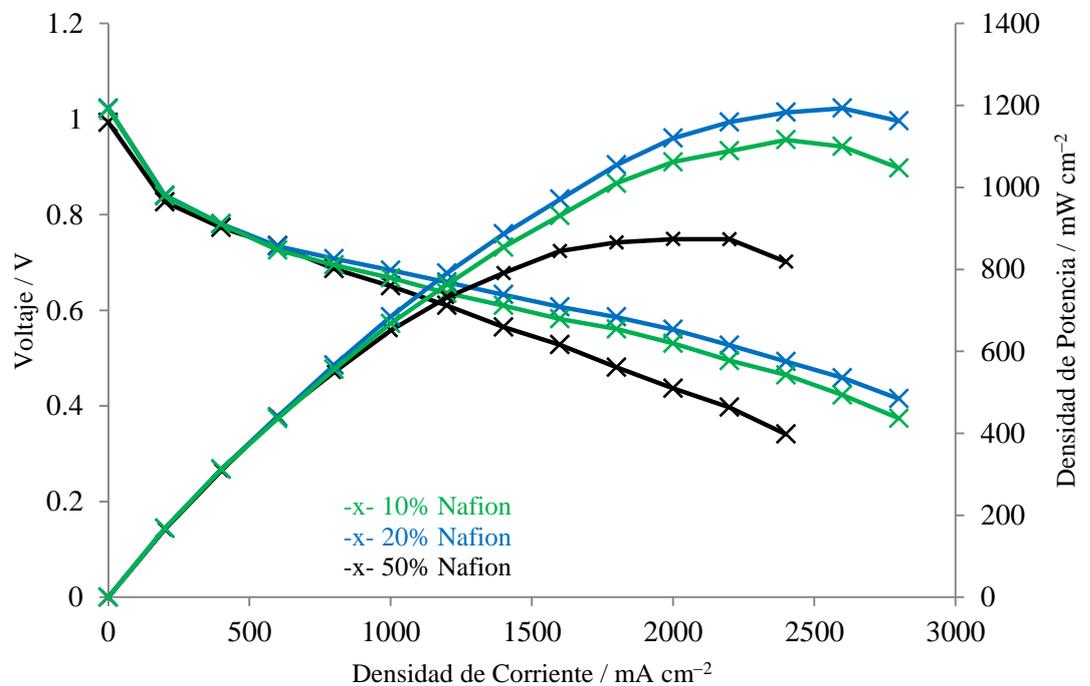


Figura 53. Respuesta de los MEAs elaborados con nanopartículas de 70% Pt/C y carga por electrodo de 0.08 mg_{Pt} cm⁻² alimentados con hidrógeno-oxígeno a 70 °C y 4.4 bar para distintos porcentajes de Nafion®.

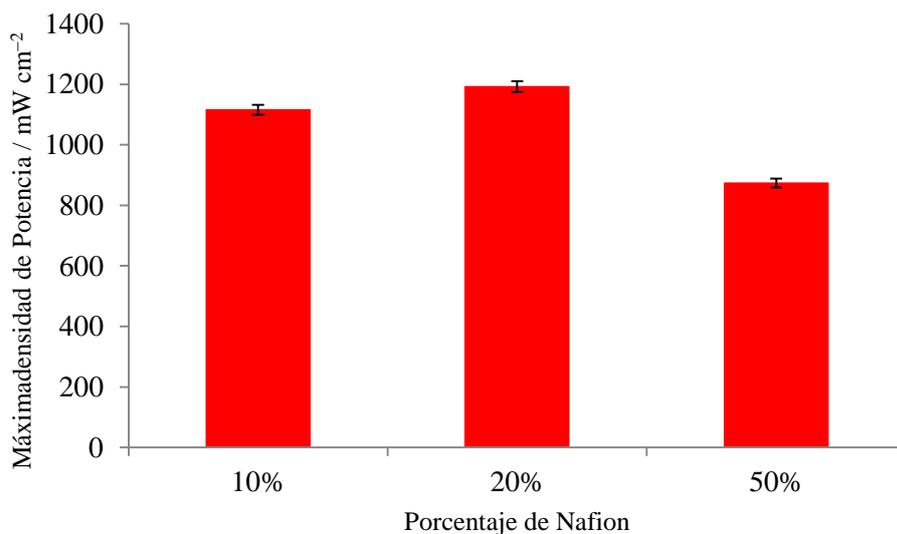


Figura 54. Máximas densidades de potencia obtenidas para MEAs elaborados con nanopartículas de 70% Pt/C, con carga de platino por electrodo de $0.08 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ alimentados con hidrógeno-oxígeno a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y 4.4 bar para los distintos porcentajes de Nafion®.

Se ha comprobado para los electrodos elaborados a partir de nanopartículas de 70% Pt/C que el porcentaje de Nafion® óptimo no depende de la carga total de platino en el electrodo. Por este motivo, a continuación, empleando nanopartículas de 50% Pt/C, se han ensayado MEAs con una misma carga de platino en el electrodo. Se pretende comprobar si la potencia está siendo limitada por un porcentaje inadecuado de Nafion® en los electrodos. Con este fin, se han preparado electrodos con una carga total de platino de $0.08 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ basados en nanopartículas de 50% Pt/C con diferentes porcentajes de Nafion®: $20_{\text{wt}}\%$, $30_{\text{wt}}\%$, $40_{\text{wt}}\%$ y $50_{\text{wt}}\%$. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 55 y en la Figura 56, representando en la primera las curvas características obtenidas para los cuatro porcentajes de Nafion® y en la segunda las máximas densidades de potencia en cada caso. Los resultados muestran comportamientos muy parejos para porcentajes de Nafion® del $30_{\text{wt}}\%$ y $40_{\text{wt}}\%$, siendo estos dos casos los que mejor rendimiento presentan, obteniendo un rendimiento algo inferior para el $20_{\text{wt}}\%$, seguido del $50_{\text{wt}}\%$. El porcentaje de Nafion® óptimo determinado en la sección 4.4.2 para las nanopartículas de 50% Pt/C es del 34%, resultado que se ajusta al valor experimentalmente observado que muestra los mejores rendimientos entre el $30_{\text{wt}}\%$ y el $40_{\text{wt}}\%$ de contenido de Nafion® en los electrodos.

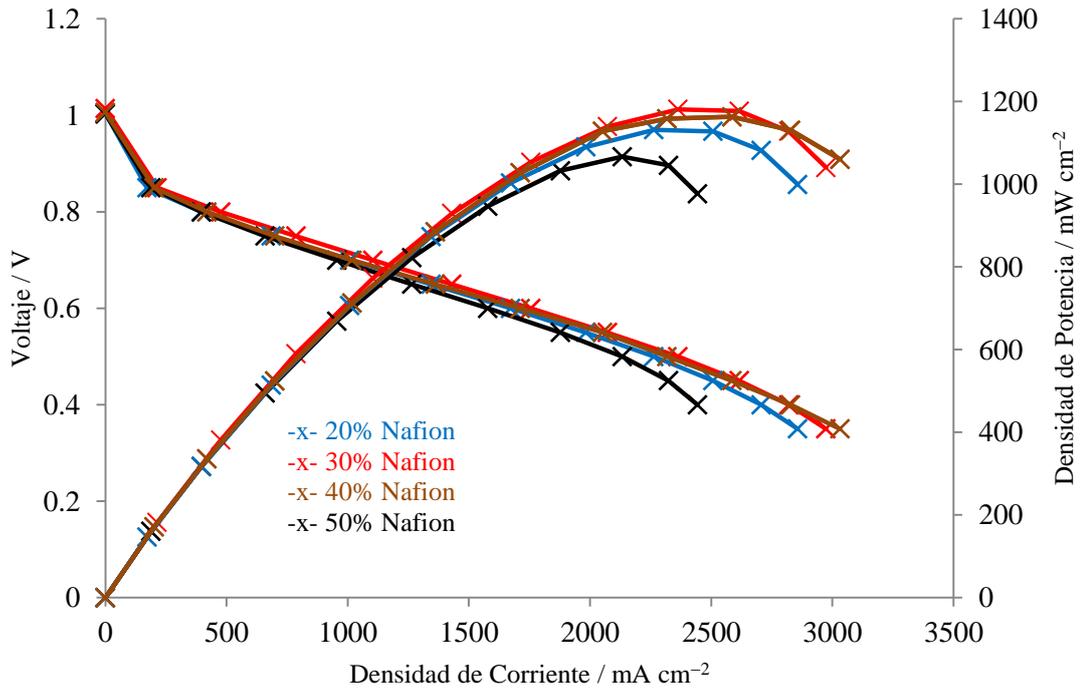


Figura 55. Respuesta de los MEAs elaborados con nanopartículas de 50% Pt/C y carga por electrodo de $0.08 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ alimentados con hidrógeno-oxígeno a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar con distintos porcentajes de Nafion®.

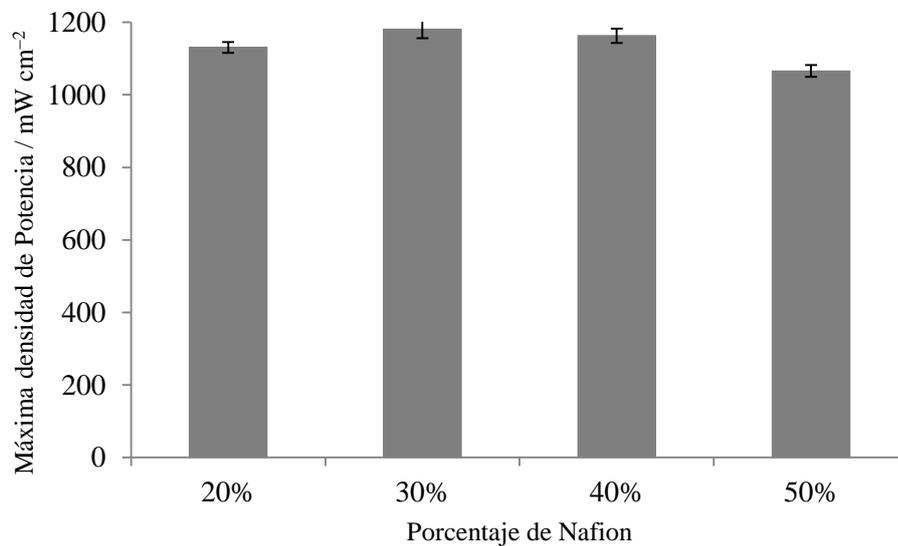
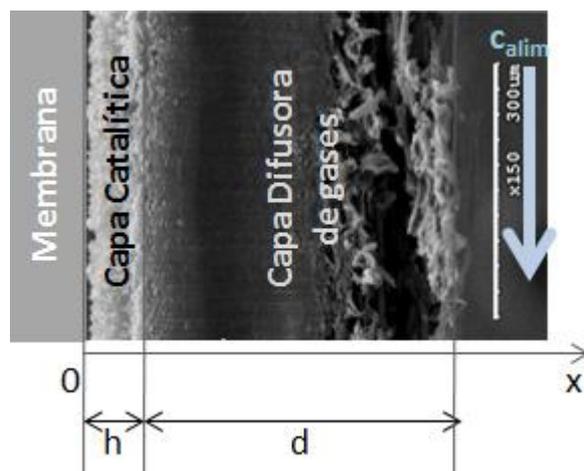


Figura 56. Máximas densidades de potencia obtenidas para MEAs elaborados con nanopartículas de 50% Pt/C, con carga de platino por electrodo de $0.08 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ alimentados con hidrógeno-oxígeno a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 bar para distintos porcentajes de Nafion®.

4.4 Análisis de resultados

4.4.1 Modelización de la capa catalítica: Modelo de reacción-difusión

La estructura del corte transversal de un electrodo se puede observar en la Figura 57, donde se han señalado las capas de diferentes componentes que lo forman.



Donde,

h , grosor de la capa catalítica (CL)

d , grosor de la capa difusora de gases (GDL)

C_{alim} , concentración del gas reactante

Figura 57. Estructura de un electrodo según un corte transversal y notación utilizada.

Los datos experimentales, obtenidos con diferentes catalizadores y cargas de platino, se analizarán en este apartado en términos de un sencillo modelo unidimensional para describir el conjunto de la capa catalítica y de la capa difusora de gases, permitiendo dar cuenta de las principales características de la fenomenología observada.

En la capa catalítica tiene lugar la reacción electroquímica del gas reactante que llega a los centros activos. El transporte se supondrá que se lleva a cabo exclusivamente por difusión a través del medio poroso constituido por la agregación de las nanopartículas. Como la velocidad del proceso en su conjunto está limitada por la reacción de reducción del oxígeno (ORR), en la simulación sólo se considerará un electrodo que será representativo del cátodo.

Así pues la ecuación de reacción-difusión para la concentración de oxígeno en el electrodo puede escribirse como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{eff} \frac{d^2 C}{dx^2} + w_c \quad (1)$$

siendo C la densidad molar del gas reactante, D_{eff} el coeficiente efectivo de difusión a través del medio poroso, t el tiempo, x la coordenada normal al electrodo y w_c la tasa de producción química del gas que describiremos mediante una reacción global de primer orden $w_c = -kC$ (negativa al tratarse de un consumo de oxígeno) donde la constante de reacción k incorpora todos los parámetros que caracterizan la actividad electroquímica de los centros activos. Si los centros estuvieran distribuidos homogéneamente sobre una superficie y esta, a su vez, se distribuyera de forma uniforme por todo el volumen de la capa catalítica, la expresión de la constante de reacción k vendría dada básicamente por la cinética de Butler-Volmer [71]. En realidad la forma de la constante de reacción es más complicada ya que los centros activos están sobre la superficie de las partículas catalíticas y éstas suelen encontrarse agregadas formando aglomerados de mayor o menor tamaño, lo que da lugar a una estructura de pequeña escala cuyas características dependen del método de generación de la capa catalítica [72][73][74].

Restringiremos el estudio a estados estacionarios en los que la ecuación para la concentración de oxígeno se reduce a la forma:

$$D_{eff} \frac{d^2 C}{dx^2} - kC = 0 \quad (2)$$

Para adimensionalizar el problema se toma el grosor h de la capa catalítica como unidad de longitud (longitud característica), definiéndose la variable espacial adimensional ξ tal que $x = h\xi$ de este modo el esquema de la Figura 57 queda como se muestra en la Figura 58:

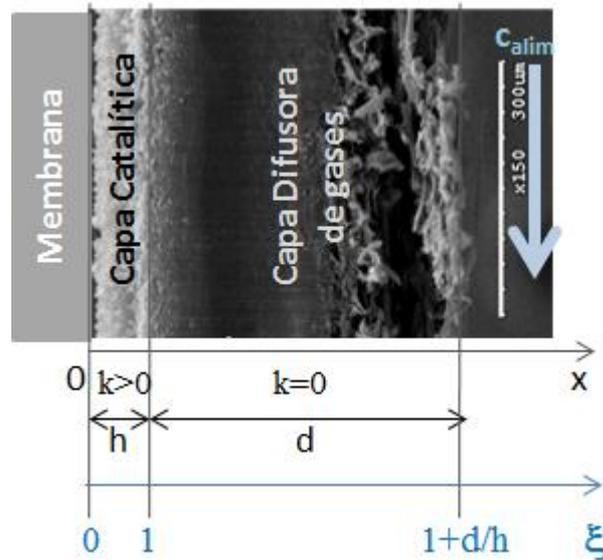


Figura 58. Corte transversal de un electrodo en términos de la variable adimensional $\xi = x/h$.

En términos de la variable espacial, la ecuación (2) resulta:

$$\frac{d^2C}{d\xi^2} - \frac{kh^2}{D_{eff}}C = 0 \quad (3)$$

El único parámetro del que depende la ecuación es el cociente kh^2/D_{eff} entre los dos tiempos característicos del problema: el tiempo difusivo (h^2/D_{eff}) y el tiempo reactivo ($1/k$). Este grupo adimensional se denota en la comunidad científica de combustión con el nombre de número de Damköhler (Da),

$$Da \equiv \frac{kh^2}{D_{eff}} \quad (4)$$

Este grupo adimensional también aparece en otros campos científicos bajo diferente nombre. Así, en catálisis es más habitual utilizar el grupo $\varphi \equiv Da^{-1/2}$ conocido como módulo de Thiele.

Utilizando el número de Damköhler, la ecuación adimensional de reacción-difusión toma la forma:

$$\frac{d^2C}{d\xi^2} - DaC = 0 \quad (5)$$

Esta ecuación (5) se aplica en las dos regiones claramente diferenciadas del cátodo: la capa difusora de gases (GDL) en la que no hay reacción química ($k = 0$) con lo que $Da = 0$, y la zona de la capa catalítica (CL) en la que sí hay reacción química ($Da > 0$) que da lugar al consumo de oxígeno.

De este modo en la capa catalítica la ecuación (5) resulta ser una ecuación diferencial de segundo orden con coeficientes constantes que tiene soluciones del tipo exponencial en la forma $C \sim e^{r\xi}$. Sustituyendo esta solución se llega a la ecuación característica cuyas raíces determinan los posibles valores de la constante r :

$$r = \pm\sqrt{Da}$$

de modo que la solución general es una combinación lineal de exponenciales:

$$C = Ae^{\sqrt{Da}\xi} + Be^{-\sqrt{Da}\xi} \quad (6)$$

Los valores de estas dos constantes A y B quedan determinados por las condiciones de contorno en los bordes de la capa catalítica. Por una parte, la frontera de la capa catalítica con la membrana ($\xi = 0$) es impermeable para el gas, de modo que el flujo difusivo debe anularse allí o, lo que es lo mismo,

$$\left. \frac{dC}{d\xi} \right|_{\xi=0} = 0$$

De acuerdo con la expresión de C (ecuación (6)) resulta:

$$\frac{dC}{d\xi} = A\sqrt{Da} e^{\sqrt{Da}\xi} - B\sqrt{Da} e^{-\sqrt{Da}\xi}$$

y aplicando la condición de flujo nulo se tiene que:

$$A = B$$

De modo que la solución se reescribe como:

$$C = A (e^{\sqrt{Da}\xi} + e^{-\sqrt{Da}\xi}) \quad (7)$$

La constante A se determina imponiendo la continuidad de la concentración de oxígeno en la frontera con la capa difusora de gases (GDL). Para simplificar la descripción, supondremos que la GDL se encuentra en óptimas condiciones para el transporte de gases, sin problemas de inundación que pudieran dar lugar a obstrucciones

y por tanto con un tiempo difusivo característico para el oxígeno muy pequeño (coeficiente de difusión muy grande) comparado con el de la capa catalítica. De esta forma, el gradiente de concentración en la capa difusora resulta ser despreciable y puede suponerse que a través de la GDL la concentración se mantiene prácticamente constante e igual al valor en la placa distribuidora de gases C_{alim} . Así pues, la condición de continuidad de la concentración en la frontera entre la capa catalítica y la capa difusora de gases ($\xi = 1$) se escribe como $C_{alim} = C(\xi = 1)$.

Sustituyendo en esta condición de continuidad la forma de la solución (ecuación 7) se tiene que:

$$C_{alim} = A (e^{\sqrt{Da}} + e^{-\sqrt{Da}})$$

luego:

$$A = \frac{C_{alim}}{(e^{\sqrt{Da}} + e^{-\sqrt{Da}})}$$

Con este valor de A , la forma final del perfil de concentración de oxígeno en la capa catalítica queda:

$$C = C_{alim} \frac{e^{\sqrt{Da}\xi} + e^{-\sqrt{Da}\xi}}{e^{\sqrt{Da}} + e^{-\sqrt{Da}}} \quad (8)$$

Con este resultado, podemos calcular la tasa de consumo de moles de oxígeno por unidad de superficie del electrodo \dot{C} integrando la tasa volúmica de reacción química kC en un volumen de área unidad y espesor h :

$$\dot{C} = \int_0^h kC dx$$

Alternativamente, este consumo puede obtenerse calculando el flujo difusivo entrante de oxígeno a través de la capa difusora pues, utilizando la ecuación de difusión, se tiene que:

$$\dot{C} = \int_0^h D_{eff} \frac{d^2C}{dx^2} dx = D_{eff} \left. \frac{dC}{dx} \right|_h = \frac{D_{eff}}{h} \left. \frac{dC}{d\xi} \right|_{\xi=1} = \frac{D_{eff}}{h} C_{alim} \sqrt{Da} \frac{e^{\sqrt{Da}} + e^{-\sqrt{Da}}}{e^{\sqrt{Da}} + e^{-\sqrt{Da}}}$$

resultando:

$$\dot{C} = \frac{D_{eff}}{h} C_{alim} \sqrt{Da} \operatorname{tagh}(\sqrt{Da}) \quad (9)$$

La reducción electroquímica de un mol de oxígeno exige cuatro moles de electrones, de modo que relacionando el consumo de oxígeno con la intensidad de corriente obtenida se tiene:

$$I = i S = 4 F \dot{C} S = 4FS \frac{D_{eff}}{h} C_{alim} \sqrt{Da} \operatorname{tagh}(\sqrt{Da}) \quad (10)$$

siendo S la superficie del electrodo. Sustituyendo aquí la expresión del número de Damköhler, resulta:

$$I = 4FS C_{alim} \sqrt{kD_{eff}} \operatorname{tagh}(\sqrt{Da}) \quad (11)$$

En el límite $Da \rightarrow \infty$ se obtiene el máximo valor posible de la intensidad de corriente

$$I_{max} = 4FS C_{alim} \sqrt{kD_{eff}} \quad (12)$$

De modo que la ecuación (11) se puede expresar como:

$$I/I_{max} = \operatorname{tagh}(\sqrt{Da}) \quad (13)$$

Esta relación adimensional es el principal resultado del modelo, expresando la intensidad de corriente relativa generada en la capa catalítica en función del número de Damköhler correspondiente. Para valores pequeños del número de Damköhler ($Da \rightarrow 0$), el resultado obtenido muestra que la corriente generada crece linealmente con \sqrt{Da} , mientras que para valores grandes de este número la intensidad de corriente satura al valor máximo (ecuación 12). La transición entre ambos comportamientos tiene lugar precisamente para $Da \cong 1$. Utilizando esta ecuación, se correlacionarán a continuación los datos experimentales presentados en el apartado anterior.

Alternativamente, la ecuación (12) puede utilizarse en la definición del número de Damköhler (ecuación 4) para obtener la relación:

$$Da = \left(\frac{I_{max}}{4 S F C_{alim}} \right)^2 \frac{h^2}{D_{eff}^2} \quad (14)$$

que permite obtener el valor del número de Damköhler a partir de las condiciones de funcionamiento del electrodo y sus características físicas como se muestra a continuación.

El coeficiente de difusión efectivo (D_{eff}) del oxígeno a través de la capa catalítica se suele escribir como el producto del coeficiente de difusión en el espacio libre por la fracción efectiva de espacio libre del material poroso

$$\frac{D_{eff}}{D} = \frac{1}{N_M}$$

donde N_M es el número de MacMullin que, con bastante generalidad, puede escribirse como el cociente entre potencias de la tortuosidad τ y de la porosidad φ_v [75].

$$N_M = \frac{\tau^n}{\varphi_v^m}$$

siendo m y n dos constantes cuyos valores concretos dependen del medio poroso considerado y pueden determinarse empíricamente o modelizando la micro-estructura del poroso. Utilizando una aproximación de campo medio en materiales heterogéneos, se obtiene el resultado clásico de Bruggeman [62][76].

$$N_M = \varphi_v^{-1.5}$$

que conduce a la relación

$$\tau = \varphi_v^{-0.5}$$

entre tortuosidad y porosidad. Este resultado se ha utilizado habitualmente para la modelización de las estructuras porosas de pilas PEM y será el que utilicemos aquí para modelizar la capa catalítica.

Por otra parte, las temperaturas típicas de funcionamiento de las pilas en torno a 70 °C conllevan valores elevados de la presión de vapor de agua, lo que unido al gradiente normal de temperatura que produce su enfriamiento hacia el exterior, provoca la condensación de vapor de agua en los poros y, por tanto, una reducción efectiva de la porosidad. Para incluir este efecto, se utiliza el coeficiente de saturación (s) que puede tomar valores entre cero, cuando no hay condensación de agua, y la unidad cuando los poros están completamente saturados de agua y la difusión sólo puede ocurrir a través

del agua en fase líquida. Se define entonces una porosidad efectiva como el producto de la porosidad por el factor $(1 - s)$ de manera que, en el modelo de Bruggeman, la expresión del coeficiente de difusión efectivo se escribe como:

$$D_{eff} = [\varphi_v(1 - s)]^{1.5} D \quad (15)$$

donde el coeficiente de difusión D del oxígeno en estado gaseoso difundiéndose a través de vapor de agua en un medio no poroso se suele escribir como:

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.75} \left(\frac{p_0}{p} \right)$$

siendo T y p la temperatura y presión de operación, y D_0 el coeficiente de difusión a temperatura y presión en condiciones estándar, T_0 y p_0 . En nuestro caso, los datos experimentales de la celda han sido obtenidos alimentándola con hidrógeno y oxígeno a 70 °C y 4.4 bar y teniendo en cuenta que para el oxígeno $D_0 = 0.282 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, se obtiene que el coeficiente de difusión del oxígeno en las condiciones de operación de la celda tiene el valor

$$D = 0.75 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (16)$$

No obstante, el valor del coeficiente de difusión efectivo D_{eff} no puede estimarse sin conocer los valores de la porosidad y de la saturación en la capa catalítica.

Por otra parte, la densidad molar del gas de alimentación (C_{alim}) se obtiene a partir de la ecuación de estado de los gases ideales:

$$C_{alim} = \frac{n}{V} = \frac{p_{alim}}{RT_{alim}}$$

donde R es la constante universal de los gases de valor 8.31 J/Kmol, El oxígeno se alimenta a una presión de 4.4 bar y suponemos que llega a la capa catalítica a la temperatura de operación de la celda ($T_{alim} = 70 \text{ °C} = 343 \text{ K}$) y en equilibrio con el vapor de agua. La presión parcial de éste será la presión de saturación a la temperatura de la celda, de modo que la presión parcial del oxígeno a la entrada de la capa catalítica viene dada por:

$$p_{alim} = 4.4 \text{ bar} - P_{sat}^{H_2O(g)}(70^\circ C) = 4.4 \text{ bar} - \frac{31.202}{100} \text{ bar} = 4.09 \text{ bar} = 409 \text{ kPa}$$

De este modo se obtiene la densidad molar de oxígeno de alimentación:

$$C_{alim} = \frac{p_{alim}}{RT_{alim}} = 143.49 \text{ mol m}^{-3} \quad (17)$$

La expresión del número de Damköhler contiene también el espesor de la capa catalítica (h). Este espesor depende de la estructura y composición de la capa y debe determinarse en función de los materiales utilizados en las tintas catalíticas depositadas por electrospray. Sea S la superficie del electrodo, de forma que ($S \cdot h$) es el volumen total (V_T) de la capa catalítica. Este volumen debe ser igual a la suma de los volúmenes ocupados por los diferentes materiales que forman la capa: el volumen del carbono (V_C) y del platino (V_{Pt}) de las partículas de catalizador y el volumen de la masa de ionómero, el Nafion® (V_{Nf}), además al formarse una estructura porosa habrá que añadir el volumen vacíos de los huecos (V_{Vacio}) de modo que:

$$S \cdot h = V_T = V_{Vacio} + V_C + V_{Pt} + V_{Nf} \quad (18)$$

En esta expresión, el volumen vacío se puede poner en términos de la porosidad (φ_v) o fracción de vacío

$$V_{Vacio} = \varphi_v V_T$$

y los demás volúmenes pueden escribirse en la forma:

$$V_C = \frac{m_C}{\rho_C}; \quad V_{Pt} = \frac{m_{Pt}}{\rho_{Pt}}; \quad V_{Nf} = \frac{m_{Nf}}{\rho_{Nf}} \quad (19)$$

donde m_C es la masa depositada de carbono, siendo ρ_C su densidad; m_{Pt} es la masa de platino y ρ_{Pt} la densidad del platino; finalmente, m_{Nf} es la masa de Nafion® y ρ_{Nf} la densidad del Nafion®.

Por otra parte, denotando como l_{Pt} la proporción en masa de platino de las nanopartículas catalíticas, l_{Nf} la proporción en masa del contenido de Nafion® en la capa catalítica y l la masa total de platino que queda finalmente depositado por unidad de superficie del electrodo, se tiene la relación

$$l_{Pt} = \frac{m_{Pt}}{m_{Pt} + m_C}$$

de donde se obtiene:

$$m_C = \frac{1 - l_{Pt}}{l_{Pt}} m_{Pt}$$

en cuanto a la proporción de Nafion®:

$$l_{Nf} = \frac{m_{Nf}}{m_{Pt} + m_C + m_{Nf}}$$

luego

$$m_{Nf} = \frac{l_{Nf}}{1 - l_{Nf}} \frac{m_{Pt}}{l_{Pt}}$$

y finalmente, la carga de platino del electrodo es:

$$l = \frac{m_{Pt}}{S}$$

De modo que los volúmenes definidos en (19) se reescriben como:

$$V_C = \frac{m_C}{S} \frac{S}{\rho_C} = \frac{m_{Pt}}{S} \frac{1 - l_{Pt}}{l_{Pt}} \frac{S}{\rho_C} = l \frac{1 - l_{Pt}}{l_{Pt}} \frac{S}{\rho_C}$$

$$V_{Pt} = \frac{m_{Pt}}{S} \frac{S}{\rho_{Pt}} = l \frac{S}{\rho_{Pt}}$$

$$V_{Nf} = \frac{m_{Nf}}{S} \frac{S}{\rho_{Nf}} = \frac{l_{Nf}}{1 - l_{Nf}} \frac{m_{Pt}}{S l_{Pt}} \frac{S}{\rho_{Nf}} = \frac{l_{Nf}}{1 - l_{Nf}} \frac{l}{l_{Pt}} \frac{S}{\rho_{Nf}}$$

Sustituyendo estos volúmenes en la ecuación (18) y despejando el espesor h se tiene que:

$$h = \frac{l}{1 - \varphi_v} \left[\frac{1 - l_{Pt}}{l_{Pt} \rho_C} + \frac{1}{\rho_{Pt}} + \frac{l_{Nf}}{1 - l_{Nf}} \frac{1}{l_{Pt} \rho_{Nf}} \right] \quad (20)$$

Resulta así una expresión para el espesor de la capa catalítica h en función de parámetros conocidos del depósito. En particular, este espesor resulta proporcional a la carga de platino mientras que la constante de proporcionalidad depende del tipo de catalizador y de la carga de ionómero. También es inversamente proporcional a la fracción sólida $(1 - \varphi_v)$ del depósito. La porosidad resultante es una propiedad característica del proceso de deposición. En nuestro caso, se puede estimar a través de una imagen SEM de un corte transversal de alguno de los MEAs ensayados,

considerando que la porosidad de los electrodos generados se mantiene invariante para los distintos MEAs, al no modificarse las condiciones de operación del electrospray.

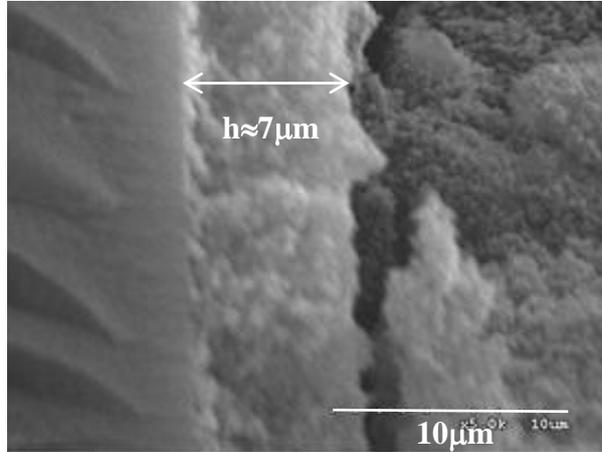


Figura 59. Imagen SEM de la sección transversal de un MEA con $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ elaborada con 10% Pt/C al 50_{wt}% de Nafion®. De izquierda a derecha se observa: la membrana de Nafion®, la capa catalítica depositada y la capa microporosa de la GDL.

En la imagen de la Figura 59 se observa que el espesor de capa catalítica es $h \cong 7\mu\text{m}$ correspondiendo a un MEA de $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ ($l = 0.02 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$) elaborado con nanopartículas de 10% Pt/C ($l_{\text{Pt}} = 0.1$) y un contenido en peso de Nafion® del 50% ($l_{\text{Nf}} = 0.5$) se obtiene la porosidad del depósito catalítico por medio de la expresión (20) teniendo en cuenta los siguientes valores de las densidades:

$$\rho_C = 2.26 \text{ gr cm}^{-3}, \quad \rho_{\text{Nf}} = 1.98 \text{ gr cm}^{-3} \quad \text{y} \quad \rho_{\text{Pt}} = 21.45 \text{ gr cm}^{-3}$$

con lo que:

$$1 - \varphi_v = \frac{l}{h} \left[\frac{1 - l_{\text{Pt}}}{l_{\text{Pt}} \rho_C} + \frac{1}{\rho_{\text{Pt}}} + \frac{l_{\text{Nf}}}{1 - l_{\text{Nf}}} \frac{1}{l_{\text{Pt}} \rho_{\text{Nf}}} \right] = 0.26 \quad (21)$$

resultando

$$\varphi_v = 0.74$$

que es un valor similar al reportado por otros autores utilizando otras técnicas de deposición.

De este modo ya se puede obtener el espesor de la capa catalítica (h) por medio de la ecuación (20) para cada uno de los tipos de MEAs estudiados en la sección 4.3.1 que tienen un contenido en Nafion® del 50_{wt}% ($l_{Nf} = 0.5$), elaborados a partir de 10% Pt/C ($l_{Pt} = 0.1$), 20% Pt/C ($l_{Pt} = 0.2$), 50% Pt/C ($l_{Pt} = 0.5$) o 70% Pt/C ($l_{Pt} = 0.7$) para las distintas cargas globales de platino elaboradas (l) que se muestran en la Figura 60.

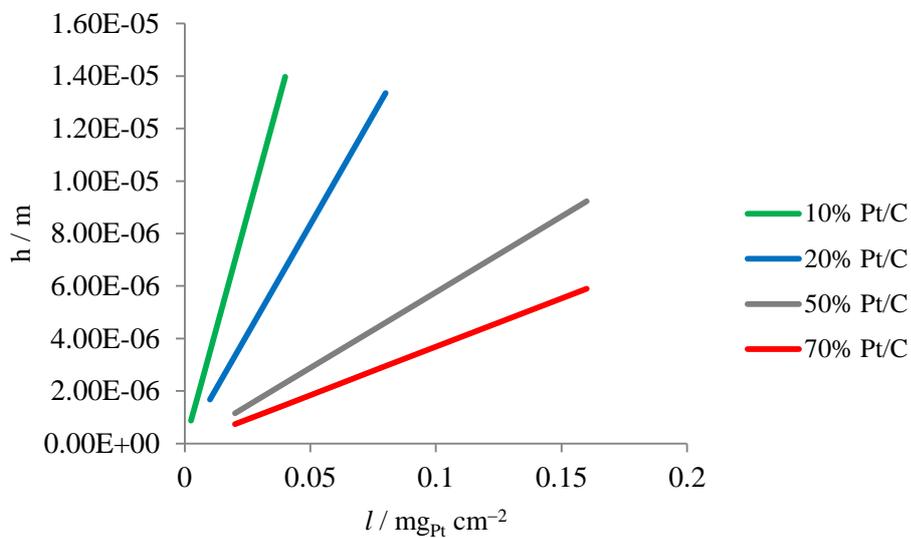


Figura 60. Espesor de la capa catalítica (h) de los distintos electrodos calculado a través de la ecuación (20).

Con todo, todavía es imposible la estimación directa de los valores del número de Damköhler utilizando la ecuación (14) ya que para determinar el valor de coeficiente de difusión efectivo del oxígeno D_{eff} y, según la ecuación (15), deberíamos antes conocer el grado de saturación de agua s en los poros. Nuestro dispositivo experimental no permite una medida directa del coeficiente (s), por lo que procederemos a una estimación indirecta del coeficiente de difusión D_{eff} utilizándolo como parámetro de ajuste de nuestros datos experimentales. Para ello se representarán en el eje de ordenadas los valores de I/I_{max} obtenidos experimentalmente para los diferentes catalizadores. Para cada sobrepotencial, el máximo valor de intensidad de corriente que

se puede obtener al aumentar la carga de platino depende del catalizador, sin embargo para un voltaje en torno a 0.45 V se alcanza el valor límite de corriente que resulta ser próximo a 11 A para todos los catalizadores, de modo que seleccionaremos los datos obtenidos a ese sobrepotencial para que los resultados de todos los catalizadores colapsen en una única curva. En el eje de abscisas, de acuerdo con la ecuación (14), utilizaremos una variable proporcional al cuadrado del espesor αh^2 donde h se obtiene en cada caso empleando la relación (20) y α será el parámetro de ajuste que, de acuerdo con el modelo, corresponde a:

$$\alpha = \left(\frac{I_{max}}{4 S F C_{alim}} \right)^2 \frac{1}{D_{eff}^2} \quad (22)$$

El valor de α se estima optimizando el ajuste a los valores teóricos donde I/I_{max} varía con la tangente hiperbólica de la raíz del número de Damköhler (ecuación 13). Un ajuste por mínimos cuadrados conduce al valor $\alpha \cong 1.02 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$.

Con este valor de α se puede deducir el valor del coeficiente de difusión efectivo (D_{eff}) a través de la relación (22), sustituyendo los valores de los diferentes parámetros que en este caso se corresponden a: $S = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, $F = 96485 \text{ C/mol}$, $C_{alim} = 143.49 \text{ mol m}^{-3}$ (calculado en 17) e $I_{max} \cong 11 \text{ A}$ se obtiene:

$$D_{eff}^{gas} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{I_{max}}{4 S F C_{alim}} \approx 4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (23)$$

donde el superíndice en D_{eff}^{gas} se refiere a que la difusión del oxígeno tiene lugar en fase gas.

Sin embargo, el valor obtenido para el coeficiente de difusión efectivo resulta ser varios órdenes de magnitud inferior al que se esperaría si la difusión del oxígeno se llevara a cabo a través de un medio gaseoso, donde el coeficiente de difusión viene dado por (16). Por ejemplo, utilizando el modelo de Bruggeman (ecuación 15) con nuestros datos, el coeficiente de saturación debería ser $s = 0.998$, es decir, los poros estarían prácticamente saturados con agua. La comparación con el valor de coeficiente de difusión a través de agua líquida a 70 °C ($D_{aq} = 4.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) [77] puede hacer pensar que en la capa catalítica el oxígeno tiene que difundir a través de agua en estado líquido embebida en un medio poroso, que reduciría el coeficiente de difusión en un orden de magnitud aproximadamente. Sin embargo, hay que notar que si la difusión

tiene lugar en estado líquido hay que corregir la concentración de oxígeno en fase gas con el coeficiente de la ley de Henry que, a la temperatura de operación de la pila, resulta ser $H(70\text{ }^{\circ}\text{C}) = 0.62\text{ mol/m}^3\text{atm}$ [78], con lo que:

$$C_{alim}^{aq} = H p_{alim} = 0.62 \cdot 4.09 = 2.54\text{ mol/m}^3$$

Lo que sustituido en (22) lleva al siguiente valor para el coeficiente de difusión efectivo en medio acuoso:

$$C_{alim}^{aq} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{I_{max}}{4 S F C_{alim}^{aq}} \approx 2.26 \cdot 10^{-8}\text{ m}^2\text{s}^{-1} \quad (24)$$

que resulta ser un valor cinco veces superior al de difusión en agua líquida.

En resumen, para ajustar los datos experimentales con la predicción del modelo de reacción-difusión unidireccional y estacionario para el oxígeno en el cátodo, la difusión efectiva del oxígeno en la capa catalítica resulta ser lenta (en un orden de magnitud) comparada con la difusión en un medio gaseoso pero rápida (cinco veces) comparada con la difusión en agua líquida. Todo sucede como si los poros de la capa catalítica estuvieran casi ocupados por agua líquida pero mantuvieran pequeños canales libres de agua por donde el oxígeno podría difundir a través del vapor de agua. En este caso, al escribir la ecuación de difusión del oxígeno, hay que tener en cuenta que una parte de él difunde a través de la fase gas y la otra parte a través de la fase líquida. Así pues, el flujo difusivo total de oxígeno sería

$$J_{ox} = -D_{eff}^{aq} \frac{dC_{aq}}{dx} - D_{eff}^{gas} \frac{dC_{gas}}{dx}$$

y sumando las ecuaciones de transporte del oxígeno en cada fase, se obtiene la ecuación total como

$$-\frac{dJ_{ox}}{dx} - k(C_{aq} + C_{gas}) = 0$$

donde se ha supuesto que el oxígeno puede alcanzar los puntos catalíticos por cada una de las fases, acuosa y gas. Por otra parte, suponiendo que en todo momento las concentraciones de oxígeno alcanzan localmente el equilibrio entre sí a través de la interfaz de agua líquido-vapor, de manera que están relacionadas por la ley de Henry

$$C_{aq} = H p = HRT C_{gas}$$

la ecuación de reacción-difusión para el oxígeno resulta

$$(D_{eff}^{aq}HRT + D_{eff}^{gas})\frac{d^2C_{gas}}{dx^2} - k(1 + HRT)C_{gas} = 0$$

Teniendo en cuenta que la fracción de vacío para el gas es $\varphi_v(1 - s)$, para la fase líquida en $\varphi_v s$, podemos definir un coeficiente de difusión efectivo que, utilizando el resultado de Bruggeman, queda

$$D_{eff} \equiv D_{eff}^{aq}HRT + D_{eff}^{gas} = (\varphi_v s)^{1.5}HRT D_{aq} + [\varphi_v(1 - s)]^{1.5} D_{gas} \quad (25)$$

en función de los coeficientes de difusión del oxígeno en agua, en fase acuosa y en fase gas, cuyos valores a la temperatura de operación de la pila $D_{aq} = 4.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $D_{gas} = 0.75 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ se dieron anteriormente. Definiendo, así mismo, el número de Damköhler

$$\widehat{Da} \equiv \frac{k(1 + HRT)h^2}{D_{eff}}$$

que tiene en cuenta el aporte difusivo a través de cada fase para mantener la tasa de reacción total. En definitiva, se obtiene una ecuación formalmente idéntica a (5). De modo que se vuelve a obtener el mismo resultado (8) para el perfil de concentración de oxígeno en fase gas, aunque ahora en términos del número de Damköhler modificado \widehat{Da} . Por lo tanto, igualando el resultado (24) para el valor del coeficiente de difusión efectivo y la definición (25), se llega a la siguiente ecuación que determina el grado de saturación de la capa catalítica

$$(\varphi_v s)^{1.5}HRT D_{aq} + [\varphi_v(1 - s)]^{1.5} D_{gas} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Teniendo en cuenta los valores de los coeficientes de difusión y que, a la temperatura de operación, el coeficiente de Henry toma el valor

$$HRT = 0.64 \cdot 0.082 \cdot 10^{-3} \cdot 343 = 0.0174$$

se obtiene el valor del coeficiente de saturación

$$s = 0.998$$

que resulta ser el mismo que obtuvimos cuando consideramos sólo la conducción en fase gas. Es decir, debido al pequeño valor del coeficiente de la ley de Henry y al valor

relativamente elevado del coeficiente de difusión en fase gas, la contribución del oxígeno disuelto en agua al transporte total de oxígeno resulta despreciable, aun cuando los poros se encuentren inundados por agua líquida casi en su totalidad.

De acuerdo con esto, por simplicidad, no retendremos la contribución de la fase líquida en el número de Damköhler al comparar teoría y experimento. Así, utilizando el valor óptimo de α y tomando $Da = \alpha h^2$, en la Figura 61 se comparan los resultados experimentales representados por puntos frente al modelo teórico (ecuación 13) representado por la línea continua.

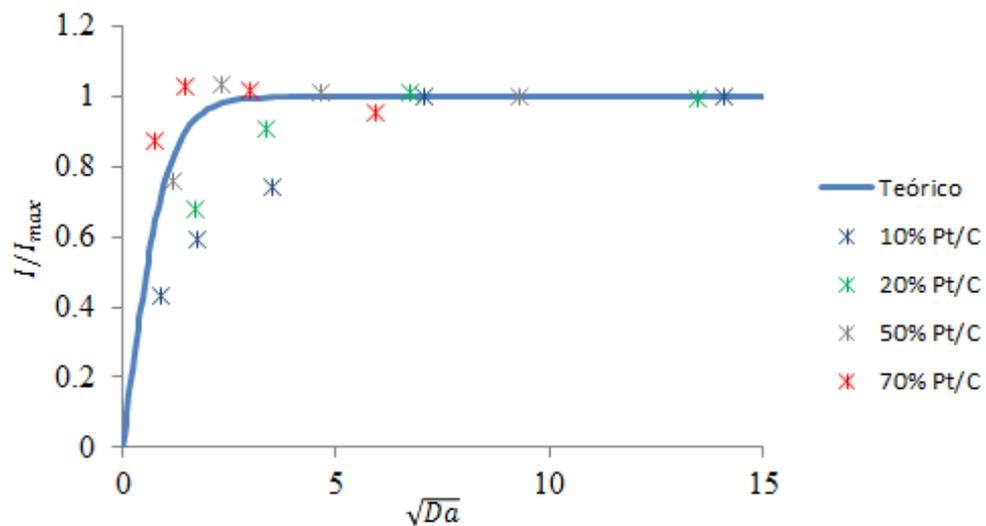


Figura 61. Representación del modelo teórico unidimensional (línea) comparado con los resultados experimentales obtenidos (puntos).

La comparativa entre teoría y experimento valida el modelo teórico que describe correctamente los dos comportamientos cualitativos observados experimentalmente respectivamente para valores pequeños y grandes del número de Damköhler, señalados en la discusión posterior a la ecuación (13). Este doble comportamiento tiene importantes implicaciones de carácter práctico en relación con la optimización de la carga de catalizador. Así, si la carga es relativamente baja ($Da \ll 1$) la capacidad de generación eléctrica de la pila es muy dependiente del valor del número de Damköhler y, en particular, si los procesos de degradación llevan a una disminución sensible del

valor de Damköhler, esto se traducirá inmediatamente en una disminución análoga en la intensidad de corriente generada. Por el contrario, si la carga de catalizador es suficientemente alta ($Da \gg 1$) una disminución relativamente grande del valor de Damköhler apenas si se notará en la intensidad de corriente generada. Precisamente, la carga de catalizador correspondiente al valor $Da = 1$ indica el valor mínimo de carga que es conveniente sobrepasar para conseguir un buen comportamiento de la pila frente a problemas de degradación.

Debe resaltarse que el modelo teórico se basa en una descripción unidireccional (en la dirección transversal del cátodo) y corresponde a densidades de corriente uniformes en toda la superficie de la celda de combustible. Como es evidente de los resultados con la celda segmentada, no se verifica esta uniformidad en toda la superficie de la pila. Por ello, el modelo ha de entenderse como una estimación media en el electrodo y esta falta de uniformidad puede utilizarse para justificar la mayor dispersión de los valores en la intensidad corriente para valores intermedios del número de Damköhler que se observa en la figura 61.

4.4.2 Modelización de los efectos del porcentaje de Nafion óptimo

La estructura de la capa catalítica ha de ser tal que se asegure el transporte de los dos tipos de cargas que se conducen en la pila, transporte electrónico y transporte protónico. Por una parte, las partículas de catalizador deben formar agregados percolativos a través del espesor de la capa que faciliten la conducción electrónica entre los sitios catalíticos y las capas difusoras de gases que están en contacto con las placas bipolares. Análogamente, las macromoléculas de Nafion también deben formar estructuras percolativas en la capa catalítica que permitan la conducción de los protones entre la membrana polimérica y los puntos catalíticos. Puesto que cada fenómeno tiene lugar en un tipo distinto de material y se necesita que ambos ocurran conjuntamente, la optimización del proceso tendrá lugar cuando la percolación de los dos fenómenos alcance, a la vez, todo el espesor de la capa catalítica. Si esta condición no se cumple porque existen desequilibrios entre las fracciones de volumen ocupadas por ambos materiales, el que se encuentre en defecto sólo será eficaz en una fracción del espesor de

la capa catalítica y el resto de la capa quedará inutilizado, disminuyendo la eficiencia de la pila.

Debido a ello, es de esperar que se alcance el equilibrio entre los valores máximos de la corriente iónica y la electrónica cuando el volumen de Nafion® de la capa catalítica sea equivalente al volumen de las partículas catalizadoras. Se definen las siguientes variables

m_{Pt} = masa de platino en un electrodo

m_C = masa de carbono en un electrodo

V_C = volumen de carbono en un electrodo

ρ_C = densidad del carbono

m_{Nf} = masa de Nafion® en un electrodo

V_{Nf} = volumen de Nafion® en un electrodo

ρ_{Nf} = densidad del Nafion®

m_{PtC} = masa de nanopartículas catalíticas de Pt/C en un electrodo

l_{Pt} = fracción másica de platino en las nanopartículas catalíticas Pt/C

l_{Nf} = fracción másica de Nafion® en la capa catalítica

m_{total} = masa de la fracción sólida de un electrodo

Con estas definiciones, el contenido de platino en el electrodo está dado por:

$$m_{Pt} = l_{Pt} m_{PtC} = l_{Pt} [m_{Pt} + m_C]$$

de manera que

$$m_{Pt} = \frac{l_{Pt}}{(1 - l_{Pt})} m_C$$

Por otra parte,

$$m_{total} = m_{Nf}/l_{Nf} = m_{Pt} + m_{Nf} + m_C = \frac{1}{1 - l_{Pt}} m_C + m_{Nf} \quad (26)$$

de modo que

$$m_{Nf} = \frac{l_{Nf}}{(1 - l_{Pt})(1 - l_{Nf})} m_C \quad (27)$$

Despejando la fracción másica de Nafion® y escribiendo la relación en términos de las correspondientes densidades y volúmenes, resulta

$$l_{Nf} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1 - l_{Pt}} \frac{V_C \rho_C}{V_{Nf} \rho_{Nf}}}$$

Si asociamos el contenido óptimo de Nafion para un catalizador con la igualdad de volúmenes de Nafion y carbono, se tiene

$$l_{Nf,op} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1 - l_{Pt}} \frac{\rho_C}{\rho_{Nf}}} \quad (28)$$

Sustituyendo en esta expresión los valores de las densidades $\rho_C=2.26 \text{ gr cm}^{-3}$ y $\rho_{Nf}=1.98 \text{ gr cm}^{-3}$ y para las distintas nanopartículas de Pt/C empleadas se obtienen los en la Tabla 9:

Catalizador	l_{Pt}	$l_{Nf,op}$	$100 l_{Nf,op}$
10% Pt/C	0.1	0.44	44%
20% Pt/C	0.2	0.41	41%
50% Pt/C	0.5	0.34	34%
70% Pt/C	0.7	0.21	21%

Tabla 9. Porcentajes de Nafion® que llevan a la igualdad de volumen de Nafion® y de carbono en el electrodo.

Con esta suposición se observa (Tabla 9) que el porcentaje de Nafion® óptimo para el caso de nanopartículas de 10% Pt/C es próximo al 50_{wt}% empleado pero a medida que aumenta el porcentaje de platino en las nanopartículas disminuye el

porcentaje de Nafion® óptimo calculado con esta suposición de igualdad de volúmenes y la mayor divergencia sucede para las nanopartículas con mayor contenido de platino, 70% Pt/C.

En la Figura 62 se ha representado gráficamente el valor óptimo del contenido de Nafion® frente a la carga de platino en las nanopartículas según el resultado (28). Los puntos marcados con cruces son los resultados experimentales de los valores óptimos para los catalizadores de 70% y 50% Pt/C.

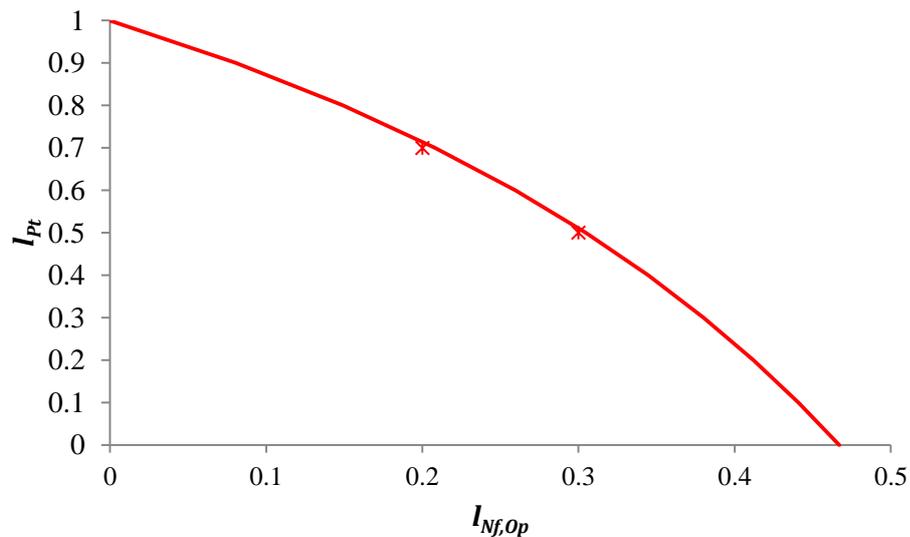


Figura 62. Representación gráfica del valor óptimo del contenido de Nafion® frente a la carga de platino en nanopartículas (Pt/C) según la expresión (28) (línea continua), y resultados experimentales de los valores de Nafion® óptimos para el 70% Pt/C y 50% Pt/C (puntos).

De este modo se comprueba que los porcentajes adecuados de Nafion® correspondientes a volúmenes similares de ionómero y nanopartículas en el electrodo se ajustan a los dos casos obtenidos hasta el momento experimentalmente en este trabajo. No obstante esta hipótesis de igualdad de volúmenes debe ser analizada más minuciosamente, comprobando experimentalmente otros catalizadores, particularmente los del extremo con menor carga de platino para corroborar la validez general del resultado (28).

4.5 Discusión

Se han electrodepositado sobre TP-CMPL nanopartículas de carbono con platino soportado en su superficie, con proporciones de platino de 10% Pt/C, 20% Pt/C, 50% Pt/C y 70% Pt/C, manteniendo inicialmente el porcentaje de Nafion® en la tinta catalítica (y por tanto en el electrodo resultante) constante en el 50_{wt}%. Para cada tipo de nanopartículas, variando el tiempo de deposición, se han elaborado electrodos de 5 cm² de superficie con diferente carga de platino que han sido ensamblados en MEAs con membrana de Nafion N212 y testados en una monocelda PEM alimentada con hidrógeno y oxígeno no humidificados a 70 °C y 4.4 bar.

Para cada porcentaje de platino en las nanopartículas se ha encontrado una carga de platino por electrodo a partir de la cual la potencia máxima no aumenta más y satura a un valor máximo. Esta carga corresponde a 0.02 mg_{Pt} cm⁻² para nanopartículas de 10% Pt/C y a 0.04 mg_{Pt} cm⁻² para nanopartículas de 20% Pt/C, 50% Pt/C y 70% Pt/C.

Se ha demostrado que el voltaje en circuito abierto aumenta continuamente al incrementar la carga de platino en los electrodos no alcanzándose la saturación en este aumento en los ensayos realizados, de modo que el incremento de carga de platino en el electrodo reduce los problemas de activación de la pila aunque se presente una saturación de potencia para corrientes más elevadas.

Por otra parte, la utilización de platino disminuye a medida que se incrementa la carga de platino del electrodo, llegando a obtener utilidades de platino de 98 kW gr_{Pt}⁻¹ para electrodos de 0.0025 mg_{Pt} cm⁻² que se reducen a 13 kW gr_{Pt}⁻¹ para electrodos de 0.04 mg_{Pt} cm⁻² donde la potencia máxima ya ha alcanzado el valor de saturación.

Suponiendo que el contenido óptimo de Nafion® en el electrodo ocurre cuando el volumen de carbono y de Nafion® en la capa catalítica es el mismo (con el fin de poder mantener tanto la corrientes iónica como la y electrónica en todo el espesor de la capa catalítica) se ha calculado un porcentaje de Nafion® óptimo dependiente de la proporción de platino presente en las nanopartículas empleadas. De este modo se obtienen las proporciones óptimas de ionómero en el electrodo mostradas en la Tabla 9 y la Figura 61. Los resultados experimentales obtenidos se ajustan a los obtenidos con

esta suposición de igualdad de volúmenes en el electrodo para obtener un mejor rendimiento de la pila.

Empleando el porcentaje de Nafion® adecuado, y para cargas dentro de la región de saturación, se obtiene un valor de máxima potencia del orden de 1100 mW cm^{-2} que es prácticamente coincidente para las distintas nanopartículas empleadas.

CAPÍTULO 5

Caracterización de MEAs de 25 cm² con diferentes cargas de platino

5.1 Introducción

En el capítulo anterior se han presentado los resultados obtenidos con MEAs de 5 cm² cuyos electrodos habían sido preparados con distintas cargas de platino y una proporción de Nafion® del 50_{wt}%. Para la elaboración de los electrodos se emplearon nanopartículas con distinta proporción en peso de platino depositado sobre carbono y con diferente carga total de catalizador en el depósito. De los resultados obtenidos en la sección 4.3.1 se observa una región de saturación a una carga total de platino en el electrodo de 0.04 mg_{Pt} cm⁻² en la cual, aunque se aumente la cantidad de catalizador, la máxima potencia obtenida no se ve apreciablemente incrementada, del mismo modo se observa que la máxima potencia se obtiene para las suspensiones catalíticas elaboradas con nanopartículas de un 20% de platino sobre carbono (20% Pt/C).

Con el objetivo de estudiar el rendimiento de MEAs en diversas condiciones de operación próximas a las industriales, en el LFF-UNED se han elaborado una serie de electrodos de 25 cm² empleando nanopartículas con 20% Pt/C y la misma técnica de atomización electrohidrodinámica de la tinta catalítica. Electrodos con diferentes cargas de platino y concentraciones de Nafion® (todas ellas próximas al valor óptimo obtenido en la sección 4.3.1) han sido ensamblados en MEAs de 25 cm² para ser posteriormente ensayados en el DLR con el objetivo de optimizar tanto el procedimiento de elaboración como su rendimiento en celdas de combustible.

5.2 Procedimiento experimental

5.2.1 Elaboración de MEAs

En el LFF-UNED se han elaborado cuatro tipos de MEAs de 25 cm² para ser ensayados con posterioridad en el DLR. Las MEAs están formadas por una membrana de Nafion® 212 y por dos electrodos generados mediante la electrodeposición de una suspensión catalítica elaborada a partir de nanopartículas 20% Pt/C empleando como sustrato la capa difusora de gases TP-CMPL (QuinTech). La elaboración de los

electrodos (para más detalle véase sección 2.1 y 3.2.1) se ha realizado a partir de dos tipos de suspensiones catalíticas que difieren entre sí por el porcentaje de Nafion® presente en ellas, una con el 30_{wt}% y otra con el 50_{wt}% (porcentaje de peso en el residuo seco; esto es, en el electrodo resultante). De este modo, modificando el tiempo de deposición se han elaborado electrodos con carga de platino de 0.02 mg_{Pt} cm⁻² y 0.04 mg_{Pt} cm⁻² para ambos porcentajes de Nafion® seleccionados. De este modo se han generado cuatro tipos de MEAs objeto de ensayo durante el presente capítulo cuyas características se muestran en la Tabla 10.

	Carga Ánodo mg _{Pt} cm ⁻²	Carga Cátodo mg _{Pt} cm ⁻²	Porcentaje Nafion® wt %
MEA4	0.02	0.02	50%
MEA5	0.04	0.04	50%
MEA6	0.02	0.02	30%
MEA7	0.02	0.04	30%

Tabla 10. . Características y nomenclatura de los MEAs ensayados en este capítulo 5.

5.2.2 Caracterización de MEAs

5.2.2.1 Estación de ensayo y celda de combustible

Los cuatro tipos de MEAs (véase Tabla 10) de 25 cm² elaboradas en el LFF-UNED sobre TP-CMPL con membrana de Nafion® 212 han sido testados en las estaciones de ensayo y con las celdas de combustible del DLR descritas en la sección 2.2.3. La celda de combustible utilizada (en todos estos ensayos ha sido siempre la misma alimentándose con hidrógeno y aire) dispone, tanto en ánodo como en cátodo, de una distribución en monoserpentin para los gases, empleando siempre en el ánodo la celda segmentada (sección 2.2.3.1). Los valores de la corriente por unidad de superficie

obtenidos a partir de la celda segmentada serán representados en una escala de colores. Esta escala dependerá de la corriente total en la celda funcionando en modo galvanostático, de este modo se estableció una escala para corrientes totales en la celda correspondientes a valores medios de 200 mA cm⁻², 360 mA cm⁻² y 600 mA cm⁻² (véase la Figura 63), densidades de corriente utilizadas en este estudio.

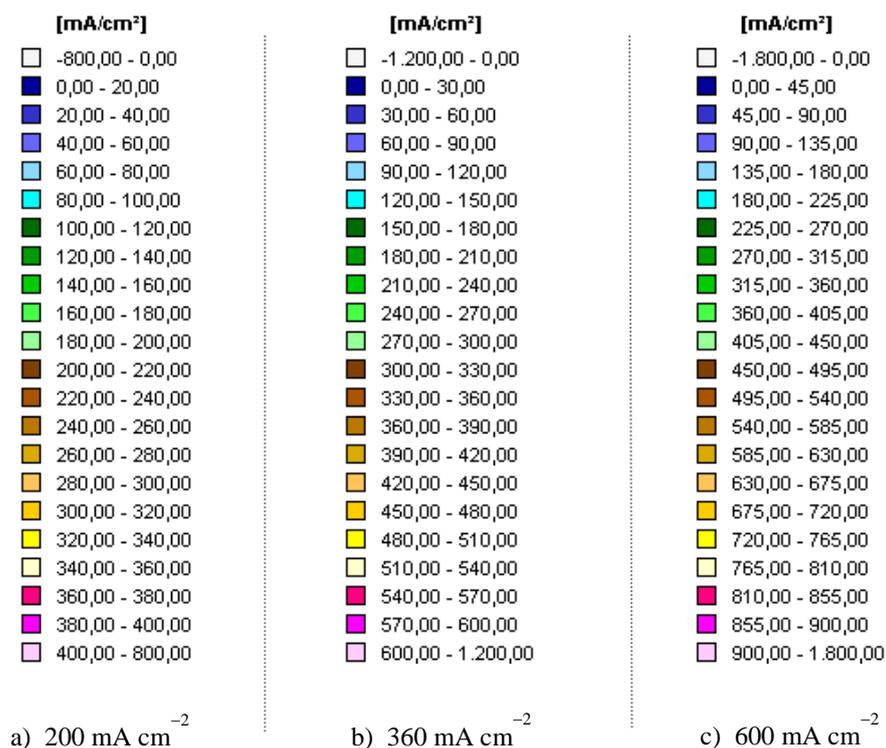


Figura 63. Leyenda de la escala de colores para representar los valores de densidades de corriente empleadas durante el presente capítulo para cada una de las densidades de corriente media global ensayadas en modo galvanostático.

Para la mayor parte de los ensayos descritos en este capítulo se ha seleccionado la configuración de alimentación de gases en coflujo entrando, distribuyéndose y saliendo el hidrógeno y el oxígeno por segmentos paralelos en sus respectivos electrodos. La entrada de ambos gases está fijada en el segmento G1 de la celda segmentada y la salida en el segmento A7, de este modo la columna A corresponde a los últimos canales por los que circula el gas antes de salir de la celda, y la columna G corresponde a los canales por los que entran los gases (véase la sección 2.2.3.1). En algunos casos que se especificarán convenientemente se empleó una configuración de

gases en contraflujo, con la entrada y salida de un gas opuesta a la del otro gas, con el hidrógeno entrando por el segmento A7 y saliendo por el G1, y el aire alimentado por el G1 y saliendo por el A7. En todas las imágenes representadas el área de entrada y salida de gases vendrá indicada por una flecha que será paralela al largo del canal.

5.2.2.1 Método de ensayo

MEAs preparados en las condiciones indicadas en la Tabla 10 son previamente activados durante 4 horas a una presión de 4.4 bar y temperatura de 70 °C, manteniendo una demanda de voltaje constante de 0.4 V y con caudales de gases ajustados al requerido por la corriente total proporcionada por la celda a ese voltaje manteniendo una estequiometría de $\lambda_{\text{H}_2} = 1.5$ y $\lambda_{\text{aire}} = 2$.

Los MEAs se han caracterizado con hidrógeno y aire como gases de alimentación y se han establecido unas condiciones de ensayo fijas descritas en la Tabla 11. En algunos casos, estas condiciones se han ido variando para caracterizar la respuesta de la celda a cambios en la humedad relativa (respecto al 100% fijado como referencia), así como a diferentes valores de presión y temperatura. En otros casos se han variado también los flujos de gases administrados a la celda, respecto a los indicados como referencia en la Tabla 11.

Temperatura	70 °C
Presión	1.5 bar
Humedad Relativa	100 %
Estequiometría	$\lambda_{\text{H}_2} = 1.5$ $\lambda_{\text{aire}} = 2$

Tabla 11. Condiciones generales de referencia para la operación de la celda con los MEAs ensayados en este capítulo 5. Se indicará específicamente aquellos ensayos en que se hayan utilizado unas condiciones diferentes.

Además, se han realizado estudios de evolución continua durante 100 horas manteniendo constante la corriente (o el voltaje) y analizando la evolución en el tiempo del voltaje (o la corriente) para las condiciones de operación indicadas de la Tabla 11. Representado esta respuesta global de la celda y la variación de la distribución local de corrientes, se analiza la evolución de la celda a largos tiempos de operación continua. Para estos casos también se realizará un estudio de la evolución de la espectroscopia de impedancias compleja antes y después de realizar este ensayo continuo de 100 horas.

5.3 Resultados

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para los cuatro tipos de MEAs indicados en la Tabla 10 cuando se alimenta la monocelda con hidrógeno y aire. El mejor rendimiento se ha obtenido para el MEA7, por este motivo los resultados obtenidos al variar las condiciones de operación indicadas en la Tabla 11 se presentarán para este MEA en particular, habiéndose obtenido respuestas equivalentes en los otros MEAs cuyos resultados no se verán reflejados en el presente capítulo.

5.3.1 Comparativa de los MEAs

Se han ensayado los MEAs con las características indicadas en la Tabla 10 obteniendo en cada caso la curva característica intensidad-voltaje (Figura 64) para las condiciones generales de operación mostradas en la Tabla 11.

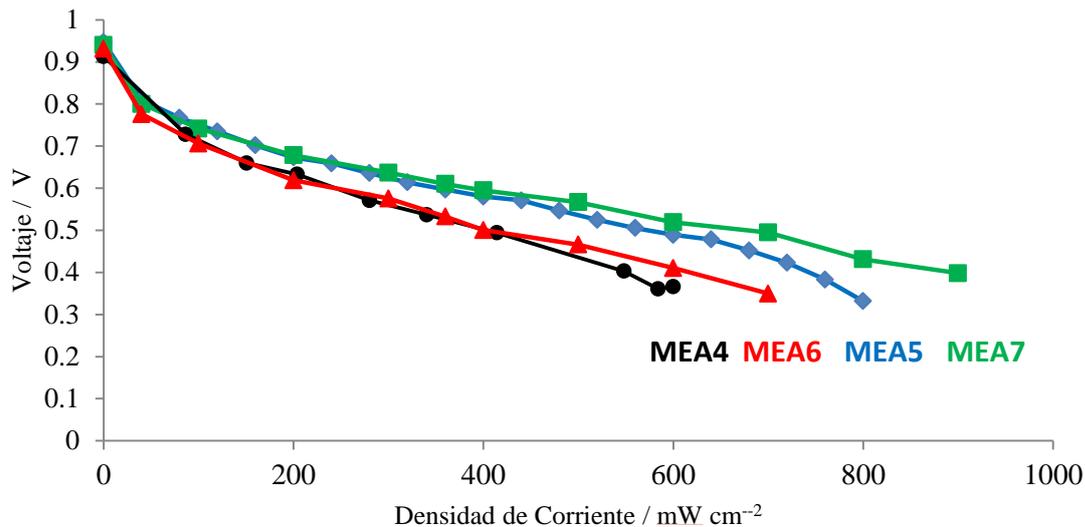


Figura 64. Respuesta intensidad-voltaje del MEA4, MEA5, MEA6 y MEA7 (ver Tabla 10) obtenidas alimentando la celda con hidrógeno-aire según las condiciones de operación descritas en la Tabla 11.

Los resultados muestran un apreciable mejor rendimiento para el MEA5 y MEA7 que para el MEA4 y MEA6 en todo el rango de densidades de corriente. La diferencia común entre ellos es la carga de platino puesto que los MEA4 y MEA6 tienen una carga de platino tanto en ánodo como en cátodo de $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, mientras que para los MEA5 y MEA7 la carga en cátodo está duplicada ($0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) siendo ésta también la carga en ánodo del MEA5 pero no la del MEA7 que mantiene la carga baja de $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ en el ánodo. Con ello se demuestra que la mejora de rendimiento entre los MEA4-MEA6 y MEA5-MEA7 se debe al incremento de carga de catalizador en el cátodo. Comparando los MEA4 y MEA6 y también los MEA5 y MEA7 se observa que tienen un comportamiento bastante parejo entre sí tanto en la zona de activación como en la región óhmica pero se separan en la región de altas densidad de corriente, limitada por el transporte de cargas. En esta última región, MEA6 y MEA7 presentan un mejor rendimiento atribuible al porcentaje de Nafion® empleado que es inferior al de los respectivos MEA4 y MEA5.

Comparando las densidades de corriente proporcionadas en modo potencioestático, a un mismo voltaje fijado en 0.6 V, por los MEA4 y MEA5 que poseen un 50_{wt%} de Nafion® se constata que el MEA4 proporciona una potencia de 132 mW cm^{-2} que se corresponde a una utilización de platino de $3.3 \text{ kW gr}_{\text{Pt}}^{-1}$; en

cambio el MEA5 que tiene el doble de carga de platino en ambos electrodos que el MEA4 no llega a duplicar la potencia en ese punto, sino que se queda en 213 mW cm⁻² por lo que la utilización de platino disminuye hasta 2.66 kW gr_{Pt}⁻¹.

Por otra parte, comparando entre si los dos MEAs con mejor rendimiento MEA5 y MEA7 a un voltaje constante de 0.6 V, se obtiene una potencia de 213 mW cm⁻² para el primero mientras que para el segundo, la potencia aumenta levemente hasta 228 mW cm⁻². Puesto que el MEA7 tiene menor carga de platino en el ánodo, la utilización de platino es claramente superior alcanzando los 3.8 kW gr_{Pt}⁻¹ en el modo potencioestático al voltaje indicado, 0.6 V. Un resumen de estos valores, junto con los máximos de potencia obtenidos se presenta en la Tabla 12

	En modo potencioestático a un voltaje de 0.6V		Valores máximos de potencia en modo potencioestático al voltaje indicado en cada caso	
	Potencia [mW cm ⁻²]	Utilización Pt [kW gr _{Pt} ⁻¹]	Potencia [mW cm ⁻²]	Utilización Pt [kW gr _{Pt} ⁻¹]
MEA4	132	3.30	220 (a 0.403 V)	5.50
MEA5	213	2.66	307 (a 0.450 V)	3.80
MEA6	146	3.65	246 (a 0.410 V)	6.15
MEA7	228	3.80	358 (a 0.398 V)	5.97

Tabla 12. Densidad de potencia y utilización de platino obtenida en modo potencioestático, a un voltaje fijado en 0.6 V, y en el máximo de potencia para los MEAs de la Tabla 10 bajo las condiciones de operación mostradas en la Tabla 11.

Comparación de electrodos simétricos con cargas totales de platino 0.02 mg_{Pt} cm⁻², 0.04 mg_{Pt} cm⁻² y 0.08 mg_{Pt} cm⁻² por MEA con el 50_{wt}% Nafion®

Podemos constatar cuál es el efecto de la carga de platino en los electrodos comparando los resultados obtenidos con el 50_{wt}% Nafion® para los MEA3 (véase capítulo 3), MEA4 y MEA5. Los tres MEAs están preparados con electrodos simétricos,

con la misma carga de platino tanto en ánodo como en cátodo. Teniendo en cuenta la carga de platino en ambos electrodos, el MEA3 tiene una carga global de $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, el MEA4 el doble ($0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) y el MEA5 el doble de su precedente ($0.08 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$). La Figura 65 compara la respuesta EIS y la distribución local de corrientes obtenida con las condiciones de la Tabla 11 a una corriente fija de 360 mA cm^{-2} . Se comprueba que el aumento de carga de catalizador mejora el rendimiento del MEA. La diferencia básica entre estos electrodos es su espesor que es proporcional al contenido de platino. Al haber sido elaborados los electrodos en las mismas condiciones de atomización de la tinta, el número de sitios activos por unidad de volumen es el mismo en todos ellos. Al duplicar el espesor del electrodo se duplica el contenido global de platino. Se comprueba que la densidad de corriente se hace más uniforme y mejora el rendimiento de la celda en las zonas de frecuencias bajas e intermedias del EIS.

Para los tres casos se observan dos semicírculos el primero y dominante se presenta a altas frecuencias correspondiéndose a fenómenos de transferencia de carga y, el segundo, se corresponde a los fenómenos de transferencia de masa. Los diámetros del primer semicírculo disminuyen con el incremento de la carga del MEA ya que es de esperar que se reduzcan las pérdidas por transferencia de carga con el aumento de voltaje producido al operar con MEAs de mayor carga. La mayor diferencia entre los EIS obtenidos se encuentra entre el MEA3 y los otros dos MEAs, presentando diferencias tanto a altas frecuencias como a bajas frecuencias y mostrando un incremento de la resistencia de transferencia de carga (a bajas frecuencias) respecto al MEA con el doble de carga que es el triple del incremento de esta resistencia entre el MEA4 y el MEA5.

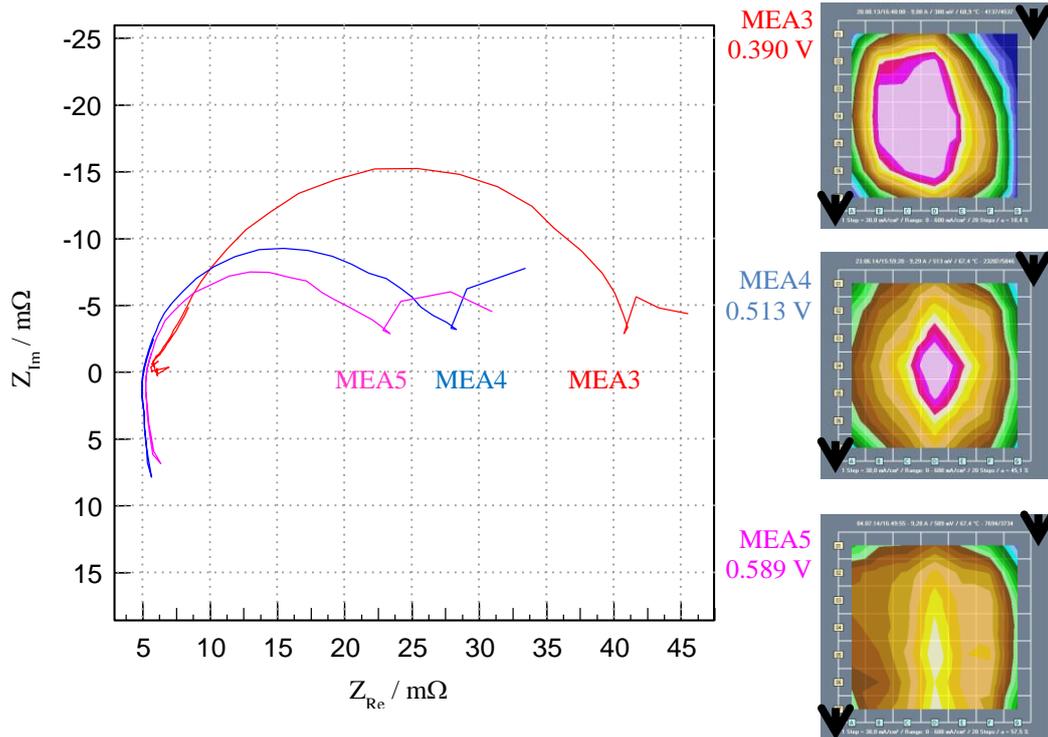


Figura 65. Efecto de la variación del porcentaje de carga global de platino en MEAs simétricos. Comparativa de EIS y distribución local de corrientes a 360 mA cm^{-2} para MEAs con carga global de $0.02 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ (MEA3), $0.04 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ (MEA4) y $0.08 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ (MEA6).

El incremento de carga de platino global hace que mejore el rendimiento del MEA. Para el modo de funcionamiento galvanostático a un valor fijo de corriente de 360 mA cm^{-2} se obtienen unas potencias de $140.04 \text{ mW cm}^{-2}$, $184.68 \text{ mW cm}^{-2}$ y $212.04 \text{ mW cm}^{-2}$ según se va incrementando al doble, la carga global del MEA. Se observa que el incremento de rendimiento no tiene una respuesta lineal con el aumento de carga, de modo que el aumento de carga produce una mejora en el MEA a costa de reducir la utilización de platino de un $7.02 \text{ kW gr}_{Pt}^{-1}$ para el MEA3 a 360 mA cm^{-2} a un $2.6 \text{ kW gr}_{Pt}^{-1}$ para el MEA5 (véase Tabla 13).

	Carga Global $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$	Potencia mW cm^{-2}	Utilización de Pt $\text{kW gr}_{\text{Pt}}^{-1}$
MEA3	0.02	140.04	7.02
MEA4	0.04	184.68	4.61
MEA5	0.08	212.04	2.65

Tabla 13. Densidad de potencia y utilización de platino obtenida en modo galvanostático a 360 mA cm^{-2} para los MEAs simétricos con 50_{wt}% Nafion® MEA3, MEA4 y MEA5.

MEAs con 30_{wt}% vs 50_{wt}% de Nafion

Se pueden observar los efectos del porcentaje de Nafion® empleado comparando los resultados de los MEAs con la misma carga global de platino ($0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) y con distinto porcentaje de Nafion® (MEA4, 50_{wt}% y MEA6, 30_{wt}%). De este modo se comparan la respuesta EIS y la distribución local de corrientes a 360 mA cm^{-2} , véase la Figura 66 donde podemos observar pequeñas diferencias en los EIS presentando el MEA4 y una pequeña mejora de la resistencia respecto al MEA6. Respecto a la distribución local de corrientes, el MEA6 presenta una distribución más homogénea que el MEA4 donde la distribución mayor de corriente está centrada en el centro de la columna central D. Comparando las curvas características (véase la Figura 64) se aprecia que la diferencia entre las MEAs con diferentes porcentajes de Nafion® se encuentra principalmente a altas densidades de corriente (o bajos valores de voltaje). Por ello los EIS correspondientes a 360 mA cm^{-2} (Figura 66) muestran un rendimiento semejante ya que corresponden a la región de rendimiento parejo.

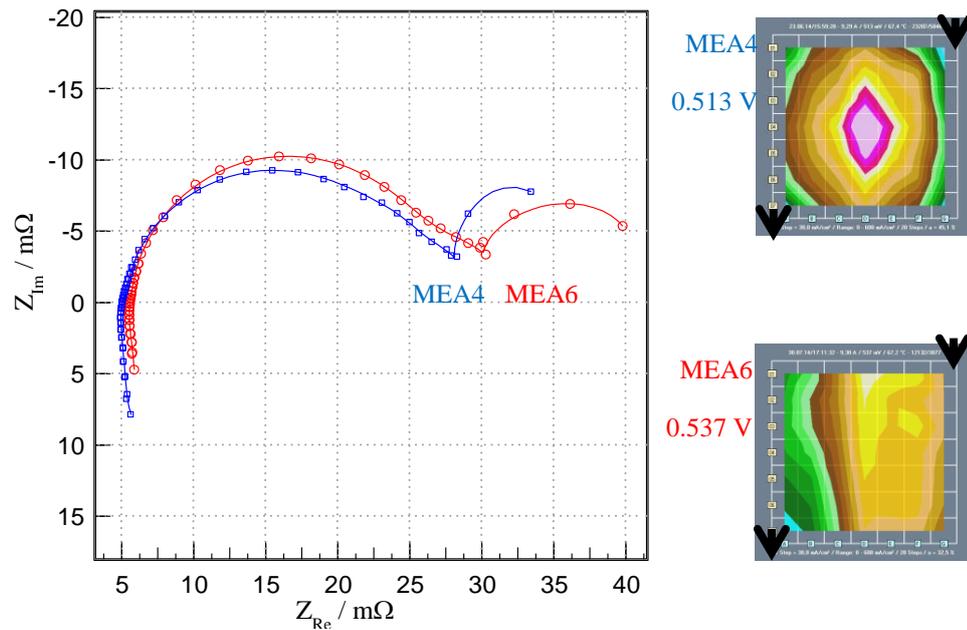


Figura 66. Efecto de la variación del porcentaje de Nafion®. Comparativa de EIS y distribución local de corrientes a 360 mA cm⁻² para MEAs con carga global de 0.04 mg_{Pt} cm⁻² y diferente concentración de Nafion®: MEA4 – 50_{wt}% y MEA6 – 30_{wt}%.

Estudio de 100 horas

Se han seleccionado tres de estos MEAs para realizar un estudio de evolución durante 100 horas. Para ello se mantuvieron los MEAs funcionando durante 100 horas en modo galvanostático, a una densidad de corriente media fija de 200 mA cm⁻² con las condiciones de la Tabla 11, registrándose en cada caso la variación de voltaje en el tiempo. Observando los resultados mostrados en la Figura 64 se aprecia que el MEA7 (asimétrico) es el que mejor rendimiento proporciona lo que hace que este sea el más interesante con vistas a analizar su respuesta ante cambios en las condiciones de operación. Pensando en que la evolución del voltaje y el deterioro del MEA a largo del tiempo pueda depender de la carga del MEA (del espesor de los electrodos) se realizó también un ensayo de larga duración para los ensamblajes simétricos MEA5 y MEA4, teniendo el primero el doble de carga de platino que el segundo. La evolución del voltaje durante 100 horas en modo galvanostático, para una densidad de corriente media fija de 200 mA cm⁻² según las condiciones establecidas en la Tabla 11, se muestra en la Figura 67 donde se observa también cómo ha ido evolucionando la distribución de densidades de corriente.

También se han realizado espectroscopias de impedancia eléctrica a 200 mA cm^{-2} , antes y después del funcionamiento durante 100 horas para cada una de los MEAs, mostrándose los resultados en la Figura 68. Comparando los resultados entre cada una de los MEAs se observa como las pérdidas difusivas son mayores (mayor arco del primer semicírculo) para el MEA4, siguiendo el MEA5 y el MEA7, este último con el mejor comportamiento. Analizando la evolución tras las 100 horas de ensayo se comprueba que las pérdidas por transferencia de carga y difusión aumentan tras las 100 horas para los tres MEAs. Este aumento de resistencias es menor para la MEA7 seguido del MEA5 y el MEA4, donde este último, con la menor carga, tiene el mayor incremento de resistencias (mayor degradación) tras las 100 horas de ensayo ininterrumpido.

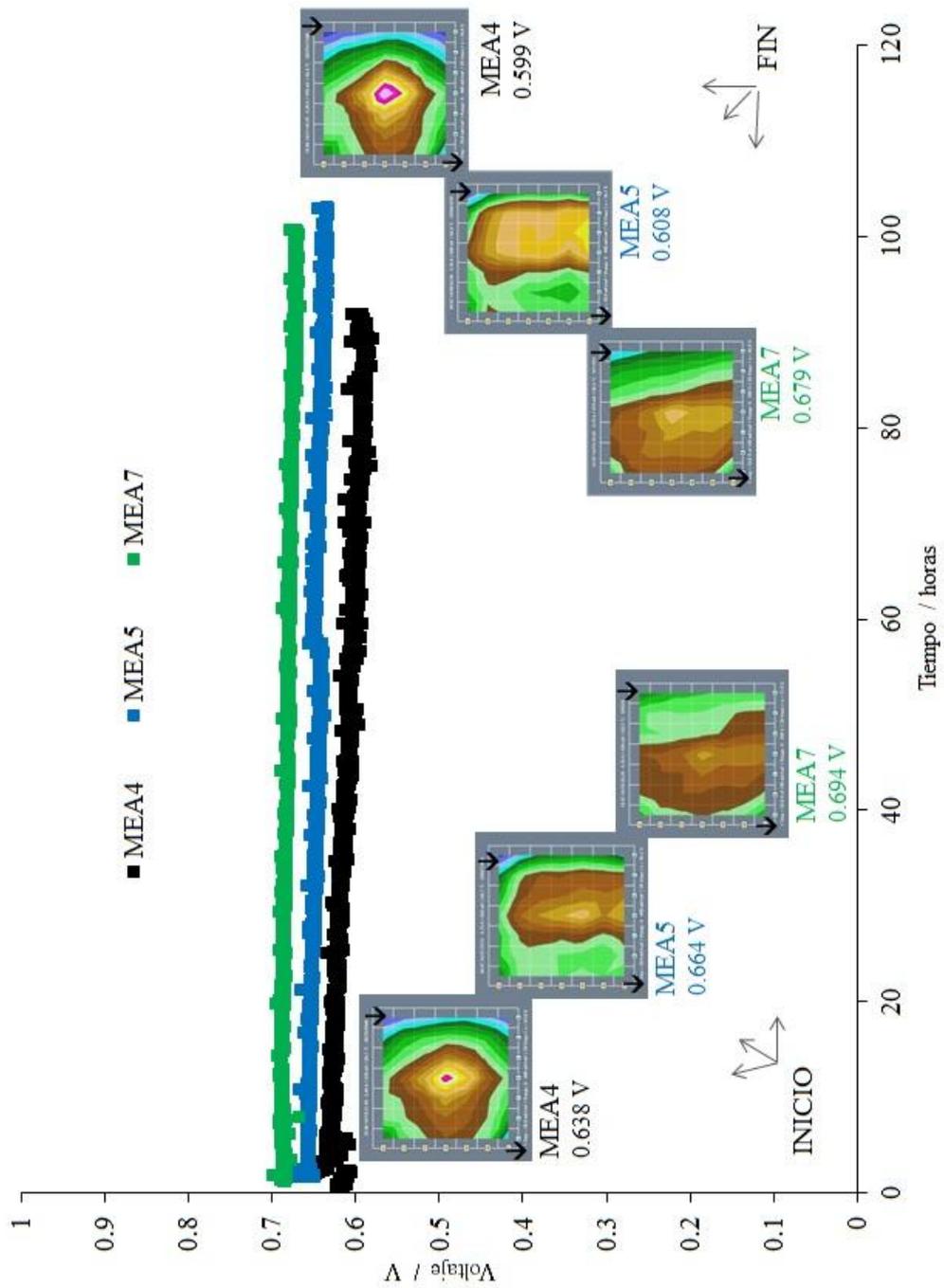


Figura 67. Evolución del voltaje durante 100 horas para la celda funcionando en modo galvanostático, a una densidad de corriente media de 200 mA cm⁻² manteniendo las condiciones de operación listadas en la Tabla 11. Distribución local de corrientes en el cátodo al principio y a la conclusión del ensayo para cada MEA.

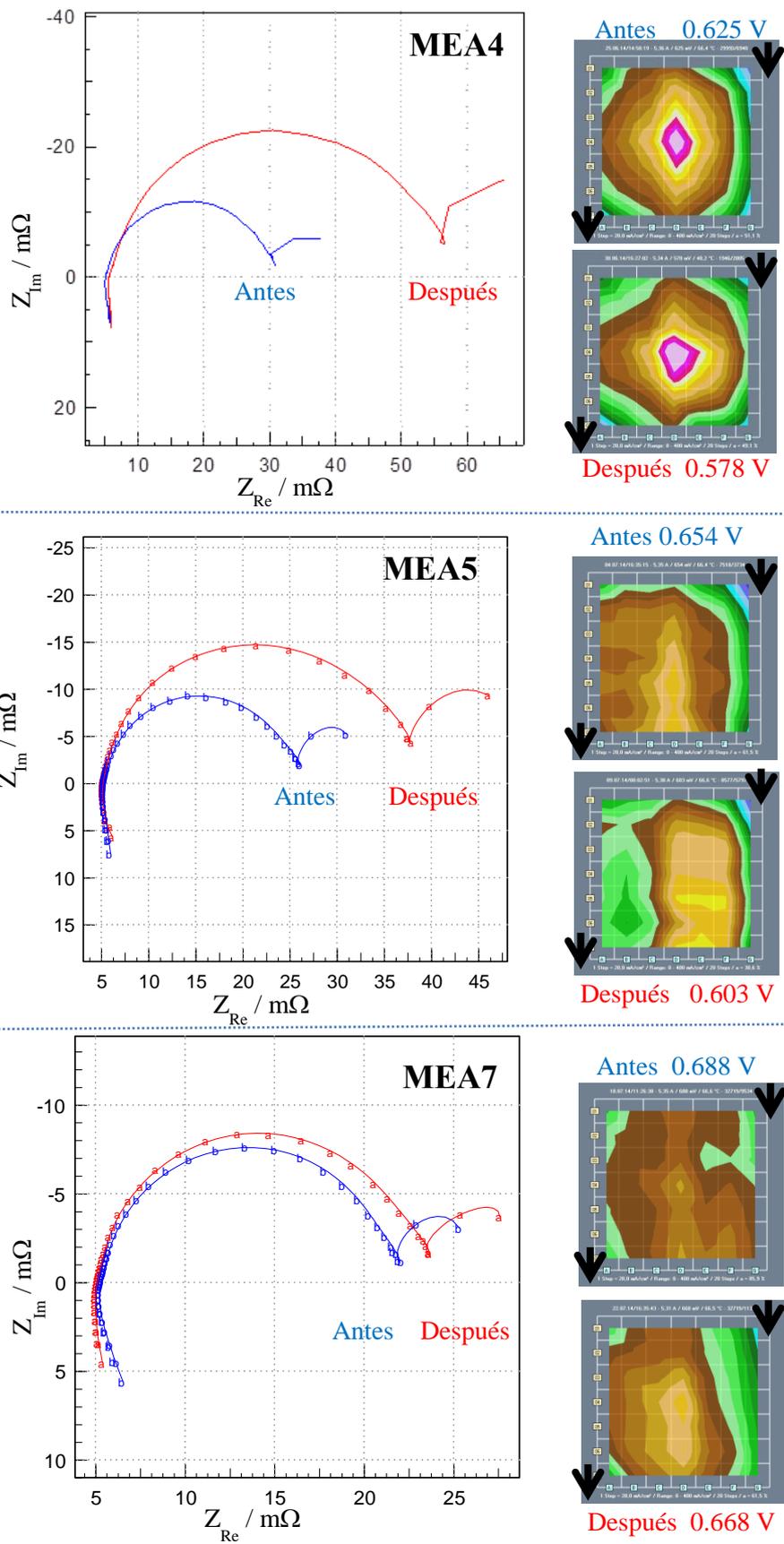


Figura 68. EIS obtenido en modo galvanostático a 200mA cm^{-2} antes (azul) y después (rojo) del ensayo de 100 horas para cada una de las MEAs: MEA4 (superior), MEA5 (central) y MEA7 (inferior).

5.3.2 Efecto de la Humedad Relativa

En los estudios realizados sobre el efecto de la variación de la humedad relativa en los cuatro MEAs ensayados, todos ellos presentan iguales variaciones con los cambios de humedad relativa. Para observar este efecto de la humedad sobre la celda se ha operado en modo galvanostático a tres valores diferentes de corriente media en la celda: 200 mA cm⁻², 360 mA cm⁻² y 600 mA cm⁻², sobre ellos se ha variado la humedad relativa de los gases de alimentación de la celda. Los resultados obtenidos para la MEA7 (MEA con el que se han obtenido mejores rendimientos – véase la Figura 64) a 360 mA cm⁻² se muestran en la Figura 69. Para humedades relativas del 25% y 50% se observa una caída del valor de la resistencia óhmica (valor de Z_{Re} cuando la parte imaginaria se hace nula a altas frecuencias) haciendo que el sistema se vuelva inestable a estos valores ya que este valor de resistencia óhmica continúa incrementándose con el tiempo. A partir de la distribución local de corrientes en el ánodo se comprueba que la región más activa se desplaza hacia la salida de gases, comportamiento típico de secado del MEA.

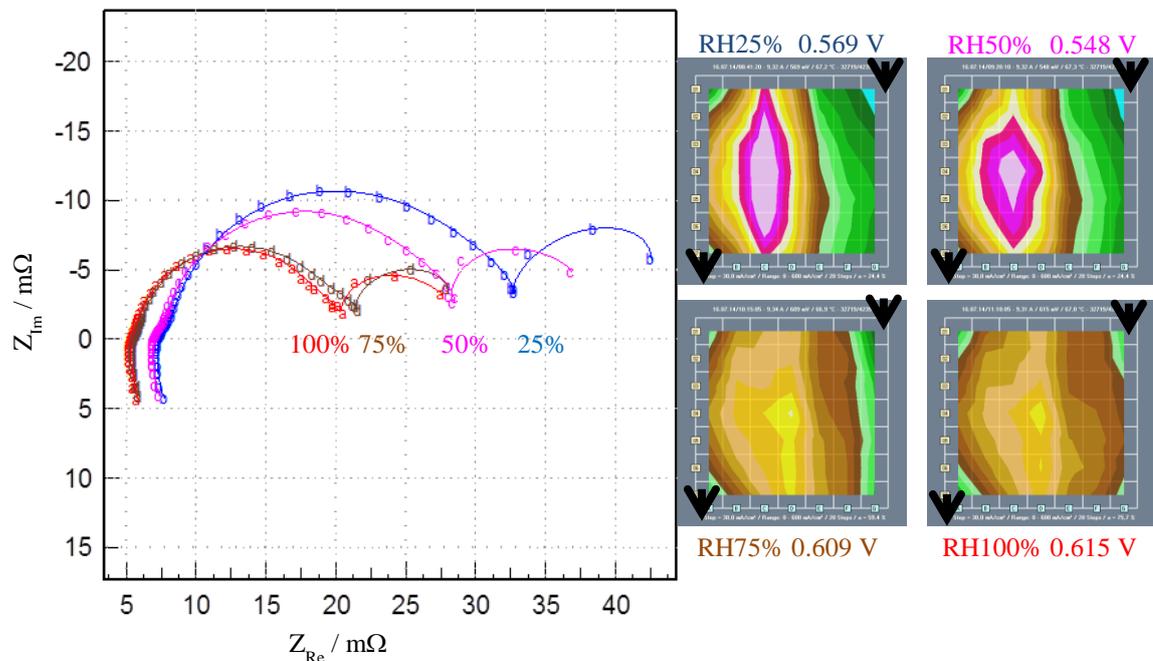


Figura 69. Efecto del grado de humedad a 360 mA cm⁻² obtenido para la MEA7. Los valores de humedad relativa empleados han sido: 25%, 50%, 75% y 100%.

5.3.3 Efecto de la Presión

Se han realizado ensayos donde la presión se ha elevado de 1.5 bar a 4.4 bar, el aumento de presión da lugar a un incremento del rendimiento del MEA presentándose los resultados obtenidos para el MEA7 en la Figura 70. Se observa una mejora global de rendimiento, donde las pérdidas por activación han sido sustancialmente reducidas por el incremento de presión. La máxima potencia de operación obtenida a 1.5 bar de 358 mW cm^{-2} se incrementa a 546 mW cm^{-2} al aumentar la presión absoluta hasta 4.4 bar. Dado que el MEA es el mismo, la utilización máxima de platino se ve incrementada de $5.97 \text{ kW gr}_{\text{Pt}}^{-1}$ a $9.1 \text{ kW gr}_{\text{Pt}}^{-1}$.

Situándonos en un valor de voltaje de 0.6 V, próximo al requerido para celdas de combustible en automoción, se observa que como consecuencia de este incremento de presión casi se duplica la potencia y la utilización de platino pasando de tener 228 mW cm^{-2} con $3.8 \text{ kW gr}_{\text{Pt}}^{-1}$ a alcanzar una potencia de 420 mW cm^{-2} con una utilización de platino de $7 \text{ kW gr}_{\text{Pt}}^{-1}$.

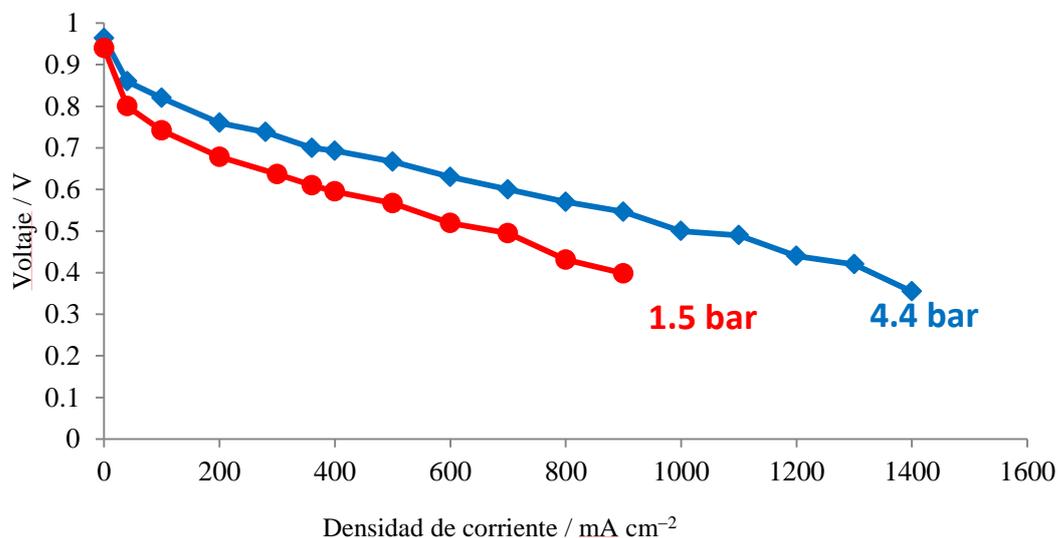


Figura 70. Relación intensidad-voltaje de la MEA7 obtenida para 1.5 bar y 4.4 bar siendo el resto de condiciones las listadas en la Tabla 11.

Para las dos presiones objeto de estudio, en la Figura 71 se comparan la respuesta EIS y la distribución local de corrientes (para una densidad de corriente media en la celda de 360 mA cm⁻²). Se comprueba como el aumento de presión disminuye las pérdidas tanto por transferencia de carga (primer semicírculo) así como las causadas por transferencia de masa (segundo semicírculo). La distribución local de corrientes se desplaza hacia la región de entrada de gases haciendo que estas columnas de entrada sean más activas (columnas E, F y G).

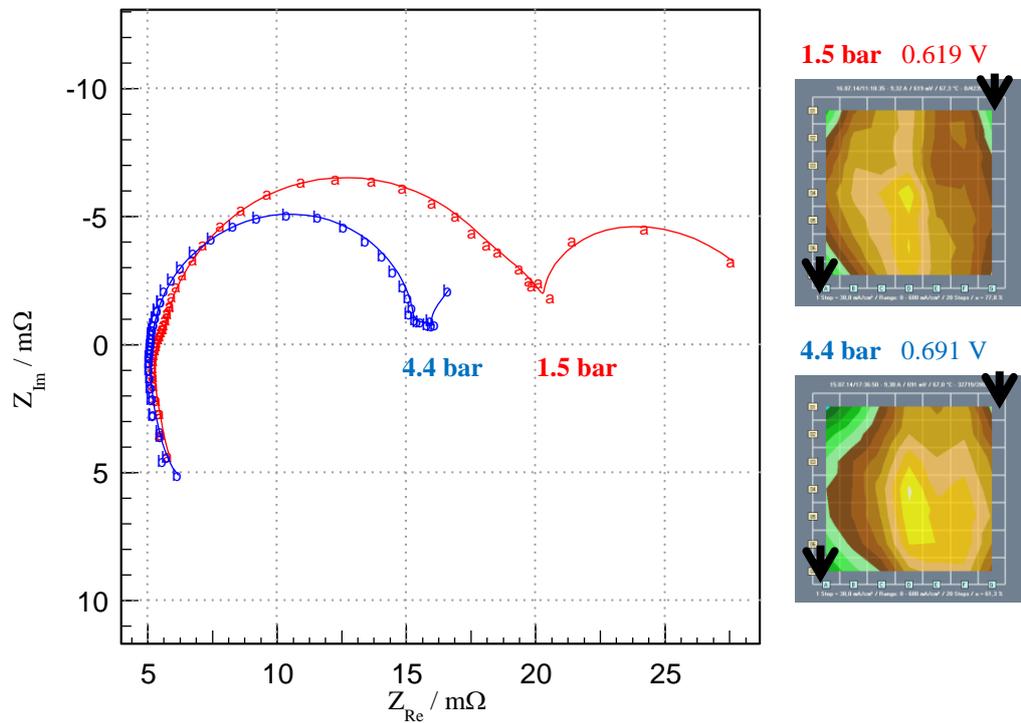


Figura 71. Distribución local de corrientes y EIS obtenidos para la MEA7 operando a 1.5 bar y a 4.4 bar.

5.3.4 Efecto de la Temperatura

La mayoría de los ensayos en pilas de combustible tipo PEM se realizan a una temperatura de 70°C y a una presión de operación de 1.5 bar. En esta sección se pretende averiguar si se obtienen mejoras de rendimiento al operar a una temperatura 10 °C superior. Con este fin se han realizado ensayos a dos temperaturas de operación diferentes: 70 °C y 80 °C, manteniendo el resto de condiciones de operación las listadas

en la Tabla 11. La curva característica para cada una de estas temperaturas en un MEA7 se muestra en la Figura 72 donde no se observan modificaciones debidas a ese incremento de temperatura. Analizando la respuesta de EIS obtenida a 360 mA cm^{-2} y a 600 mA cm^{-2} tampoco se aprecian diferencias destacables (como es de esperar al tener un comportamiento similar) mostrando sutiles diferencias a altas frecuencias correspondientes al transporte de masa (véase la Figura 72).

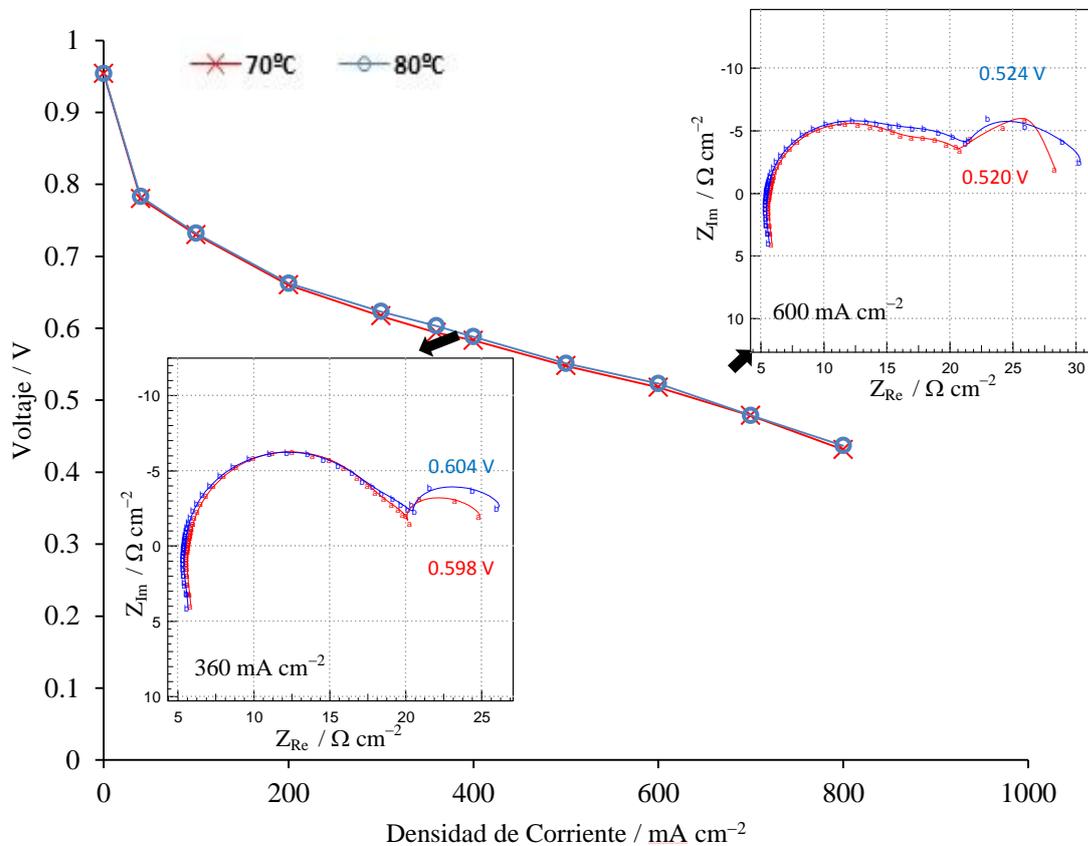


Figura 72. Curva característica y EIS obtenidos para 360 mA cm^{-2} y para 600 mA cm^{-2} comparando dos temperaturas de operación de la celda: $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (rojo) y $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (azul) manteniendo el resto de las condiciones listadas en la Tabla 11.

5.3.5 Efecto del Caudal

Debido a la mejora de rendimiento observada al alimentar la celda con caudales mayores que los estequiométricos se ha procedido a realizar ensayos con caudal constante. Para ello se ha obtenido la relación voltaje-intensidad manteniendo constante el valor del caudal durante toda la curva característica comparando estos resultados con los obtenidos a estequiometría constante. De este modo en la Figura 73 se comparan los resultados obtenidos con las condiciones de operación de la Tabla 11 pero fijando manteniendo a lo largo de la curva los valores $\lambda_{H_2} = 1.5$ & $\lambda_{Aire} = 2$, (caso a) para luego, con esas mismas condiciones (Tabla 11), fijar los caudal constantes para toda la curva en $H_2=209$ ml/min - Aire=665 ml/min (caso b) y en $H_2=418$ ml/min - Aire=1330 ml/min (caso c). Los dos valores de caudal seleccionado se corresponden al valor de caudal, manteniendo las condiciones establecidas en la Tabla 11, para 800 mA cm^{-2} y 1600 mA cm^{-2} respectivamente.

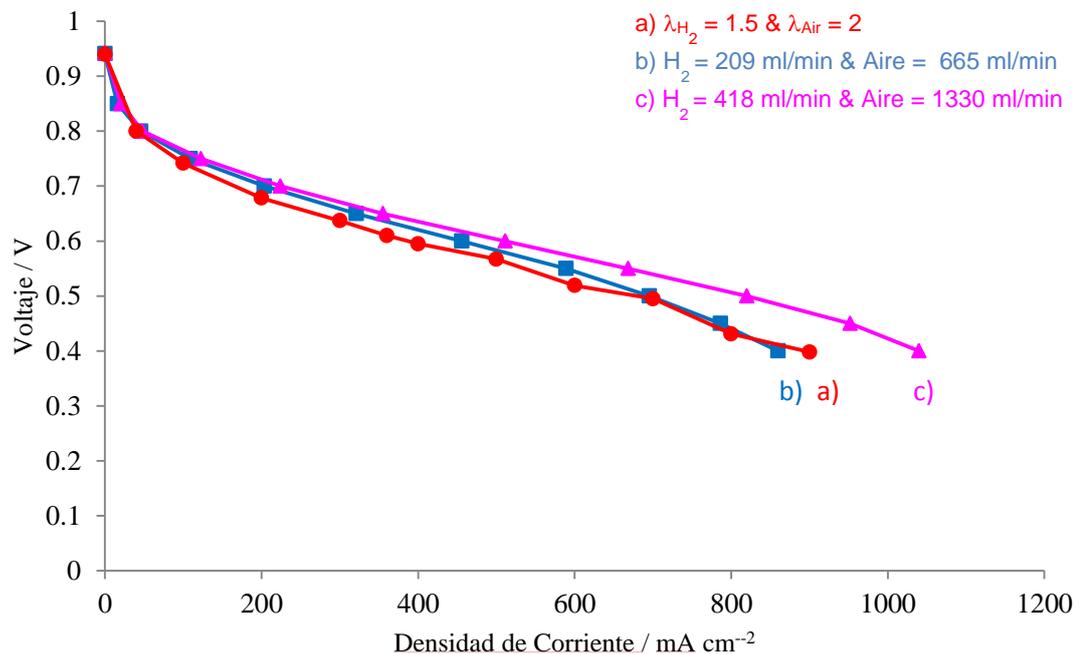


Figura 73. Comparativa de las MEA7 operando en las condiciones de la Tabla 11 para distintos flujos de gases de alimentación: a) Caudales manteniendo $\lambda_{H_2} = 1.5$ & $\lambda_{Aire} = 2$, b) caudales constantes $H_2 = 209$ ml/min & Aire = 665 ml/min y c) caudales constantes $H_2 = 418$ ml/min & Aire = 1330 ml/min.

La Figura 73 muestra como el uso de caudales mayores mejora el rendimiento del MEA. Esta mejora de rendimiento se debe a una disminución de las pérdidas de transporte y difusión a medida que el flujo aumenta tal como se observa en la Figura 74 donde se muestran los EIS obtenidos a 360 mA cm^{-2} (los caudales con la estequiometría indicada en la Tabla 11 para 360 mA cm^{-2} se corresponden con $\text{H}_2=94 \text{ ml/min}$ y Aire= 300 ml/min). A esta densidad de corriente se llega a obtener una mejora del rendimiento del 5% entre el caso a y el caso b. El aumento de caudal provoca un mayor secado de la celda a la entrada y causa que las regiones más activas de la celda se desplacen hacia la zona de salida de gases, desactivándose por secado la zona de entrada de gases y activándose la zona de salida (imágenes de la celda en la Figura 74).

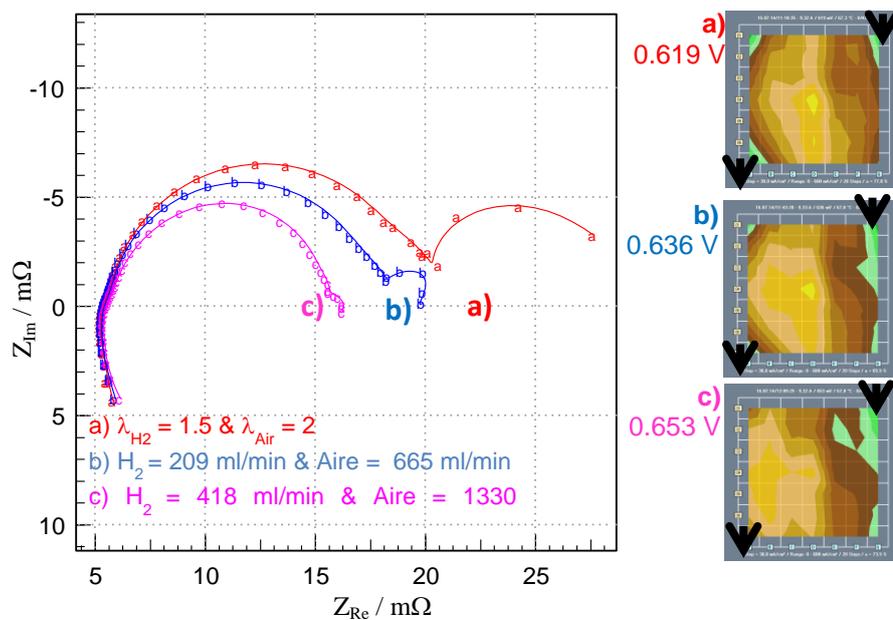


Figura 74. Distribución local de corrientes y EIS obtenido a 360 mA cm^{-2} con la MEA7 operando con el resto de las condiciones de la Tabla 11 pero para distintos flujos de alimentación: a) Caudal mantenido a $\lambda_{\text{H}_2} = 1.5$ & $\lambda_{\text{Air}} = 2$, b) $\text{H}_2 = 209 \text{ ml/min}$ & Aire = 665 ml/min y c) $\text{H}_2 = 418 \text{ ml/min}$ & Aire = 1330 ml/min.

El efecto de uso de caudales mayores es aún más acusado para corrientes mayores como reflejan los resultados en modo galvanostático a una corriente global en la celda correspondiente a 600 mA cm^{-2} , véase la Figura 75 donde se observa el mismo

efecto que a 360 mA cm⁻² pero con las pérdidas de transferencia de masa (segundo semicírculo) reducidas drásticamente al igual que los fenómenos difusivos. La reducción de pérdidas observada es mayor para densidades de corriente elevadas, en donde los fenómenos de transferencia de masa juegan un papel más importante, pudiendo verse también este efecto en los valores de potencia obtenidos que se presentan en la Tabla 14.

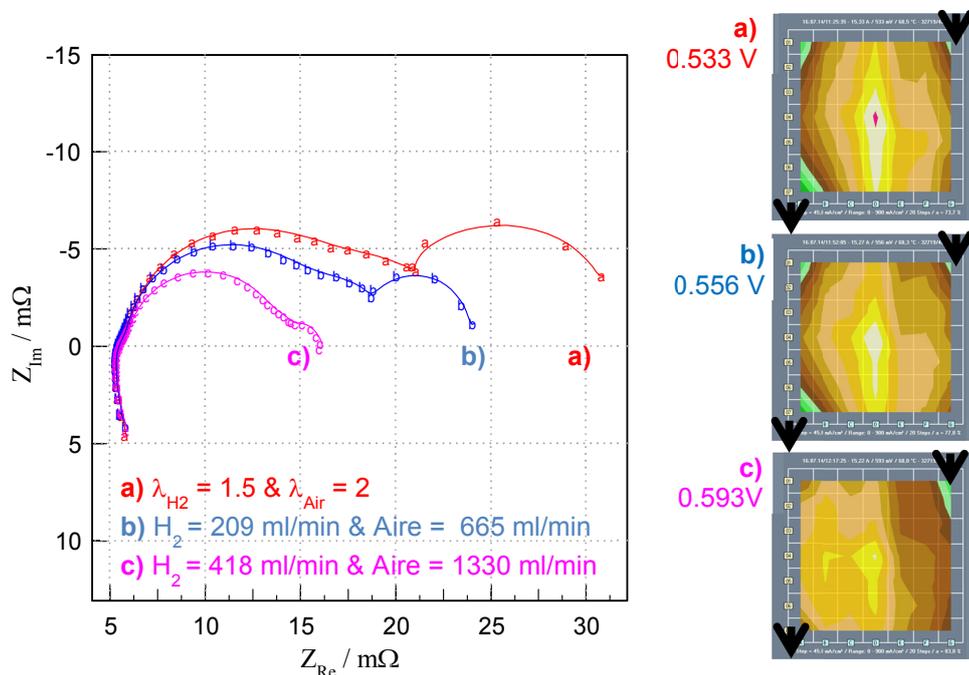


Figura 75. Distribución local de corrientes y EIS obtenido a 600 mA cm⁻² con la MEA7 operando en las condiciones de la Tabla 11 para distintos flujos de alimentación: a) Caudales manteniendo $\lambda_{H_2} = 1.5$ & $\lambda_{Aire} = 2$, b) $H_2 = 209$ ml/min & Aire = 665 ml/min y c) $H_2 = 418$ ml/min & Aire = 1330 ml/min.

El administrar un caudal de gases más elevado hace que se produzca una diferencia en el gradiente de presión entre la entrada y la salida de gases observado en cada caso, siendo este gradiente de presión proporcional al caudal introducido (Tabla 15). La mejora de rendimiento observada puede ser debida a un aumento del caudal de reactantes o a un incremento de presión en la zona de entrada de gases que hace que también se difunda mejor el gas a través de las áreas de la celda que contactan con las

costillas de la placa difusora. El incremento de caudal también está ligado a la gestión del agua en el interior de la celda, un mayor caudal producirá un mayor arrastre del agua generada desde la zona de entrada de gases hacia la salida de modo que se produce un mayor secado inicial reduciendo el rendimiento en la zona de entrada de gases (columna G - Figura 75). Las presiones observadas en la entrada del ánodo/cátodo y salida ánodo/cátodo dependen del caudal empleado, por ejemplo, las presiones de entrada correspondientes a los datos representados en la Figura 75 para el caso de caudales mayores llega a ser de 1.9 bar frente al 1.5 bar del estequiométrico (ver Tabla 11). De este modo se tendría una diferencia de presión entre la entrada y salida de gases de casi 0.5 bar para los caudales más elevados, reduciéndose a 0.2 bar para los caudales intermedios y siendo despreciable al emplear los caudales fijados en la Tabla 11.

Densidad de corriente promedia en la celda	- 360 mW cm ⁻² -		- 600 mW cm ⁻² -	
	Potencia [mW cm ⁻²]	Utilización Pt [kW gr _{Pt} ⁻¹]	Potencia [mW cm ⁻²]	Utilización Pt [kW gr _{Pt} ⁻¹]
a) $\lambda_{H_2} = 1.5$ & $\lambda_{Air} = 2$	222.8	3.7	313.8	5.33
b) $H_2 = 209$ ml/min & Aire = 665 ml/min	229	3.81	333.6	5.56
c) $H_2 = 418$ ml/min & Aire = 1330 ml/min	235.1	3.91	355.8	5.93

Tabla 14. Densidad de Potencia y utilización de platino obtenida a valores promedios de densidad de corriente en la celda de 360 mA cm⁻² y 600 mA cm⁻² para el MEA7 variando el caudal de alimentación y manteniendo el resto de las condiciones de operación mostradas en la Tabla 11.

	Ánodo		Cátodo	
	P entrada	P salida	P entrada	P salida
a) $\lambda_{H_2} = 1.5$ & $\lambda_{Air} = 2$	1.54 bar	1.45 bar	1.53 bar	1.45 bar
b) $H_2 = 209$ ml/min & Aire = 665 ml/min	1.66 bar	1.45 bar	1.68 bar	1.45 bar
c) $H_2 = 418$ ml/min & Aire = 1330 ml/min	1.89 bar	1.45 bar	1.95 bar	1.45 bar

Tabla 15. Presiones de entrada y salida de la celda obtenidas a 600 mA cm⁻² para la MEA7 operando a distintos flujos de alimentación: a) Caudales manteniendo ($\lambda_{H_2} = 1.5$ & $\lambda_{Aire} = 2$), b) $H_2 = 209$ ml/min & Aire = 665 ml/min y c) $H_2 = 418$ ml/min & Aire = 1330 ml/min (correspondencia Figura 75).

Debido a las mejoras de rendimiento mostradas por el aumento del caudal de gases de alimentación se requiere analizar si este efecto es debido al aumento de concentración de hidrógeno, de aire o de ambos gases. Para ello se realizaron ensayos con otra MEA7 empleando los caudales correspondientes a $\lambda_{H_2} = 1.5$ y $\lambda_{Aire} = 2$ como punto de partida (caso a), a continuación se ha aumentado solamente el caudal de aire a 1330 ml/min (caso c) esperando hasta la estabilización de la celda, tras ello se ha devuelto el caudal de aire a su valor anterior a la vez que se ha aumentado el flujo de hidrógeno a 418 ml/min (caso b). Posteriormente se ha mantenido el flujo de hidrógeno a 418 ml/min y aumentado el de aire hasta los 1330 ml/min (caso d) coincidiendo este valor con el del máximo caudal empleado tanto en la Figura 74 como en la Figura 75. Como hemos visto que las mejoras son más notables a corrientes elevadas se comparan estos cuatro casos para una densidad de corriente media de 600 mA cm⁻² (véase la Figura 76). Los resultados reflejados en la Figura 76 muestran que las mejoras de rendimiento no son debidas al aumento de caudal del hidrógeno, sino que la mejora obtenida se consigue con sólo aumentar el caudal de aire (caso c). De este modo, se observa el mismo comportamiento usando caudales que mantienen los valores $\lambda_{H_2} = 1.5$ & $\lambda_{Air} = 2$ que aumentando el caudal de hidrógeno en más del doble. No obstante las mejoras de rendimiento debidas al caudal son similares manteniendo el hidrógeno a $\lambda_{H_2} = 1.5$ que aumentando los dos caudales.

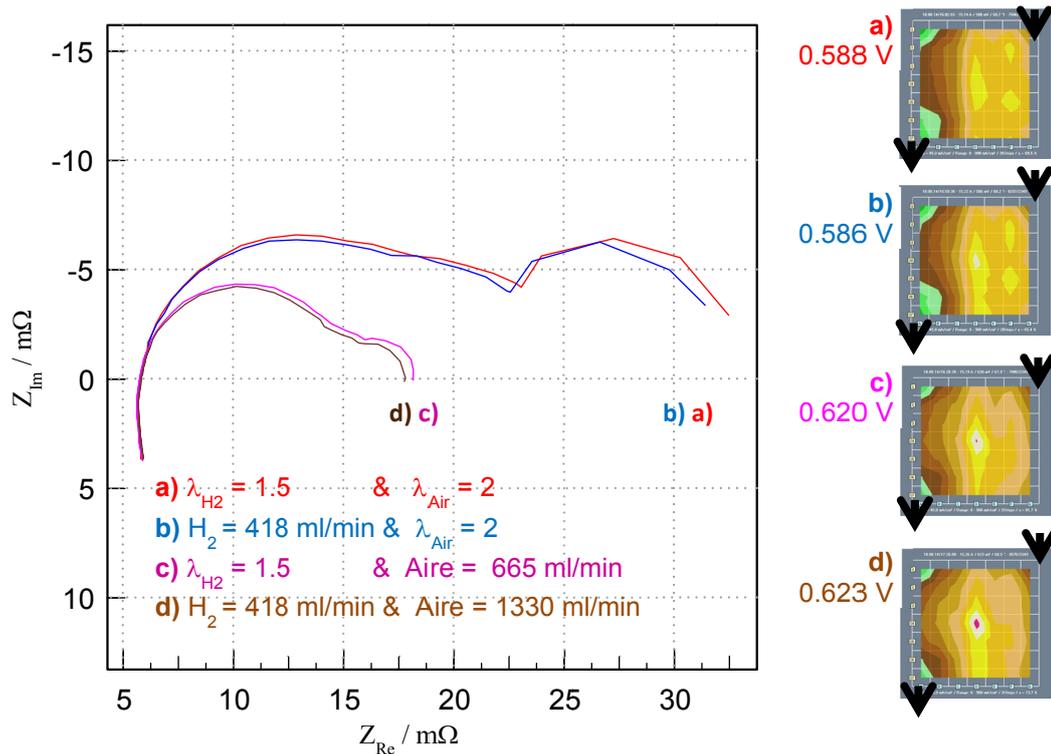


Figura 76. EIS y distribución local de corrientes de la MEA7 a 600 mA cm^{-2} para diferentes caudales. El orden de ensayo se corresponde al siguiente: a) - c) - b) - d).

En modo galvanostático, globalmente en la celda, se produce la misma cantidad de agua por unidad de tiempo como resultado de la reacción electroquímica. En estas condiciones, al aumentar el caudal de los gases de alimentación aumenta la concentración media del gas reactante en su línea de alimentación pero también aumenta la presión local en la zona de entrada de gases. Las variaciones de presión entre la entrada y la salida de gases de la celda correspondientes a los cuatro casos mostrados en la Figura 76 se indican en la Tabla 16. Para los casos con mejor respuesta (c y d) se tiene un gradiente de presión entre la entrada y salida del cátodo (aire) de aproximadamente medio bar, se observa que un gradiente de presión en el ánodo no afecta al rendimiento del MEA tal y como se comprueba en el caso a. Todo ello también está relacionado con la gestión del agua dentro de la celda: como en el cátodo es donde se genera agua, el incremento de caudal arrastra más cantidad de agua evitando el encharcamiento del cátodo. Las pequeñas diferencias entre los valores mostrados en la Tabla 15 y la Tabla 16 son debidos a que se corresponden a experimentos realizados con MEAs distintos.

	Ánodo		Cátodo	
	P entrada	P salida	P entrada	P salida
a) $\lambda_{H_2} = 1.5$ & $\lambda_{Aire} = 2$	1.57 bar	1.45 bar	1.61 bar	1.45 bar
b) $H_2 = 418$ ml/min & $\lambda_{Aire} = 2$	1.84 bar	1.45 bar	1.61 bar	1.45 bar
c) $\lambda_{H_2} = 1.5$ & Aire = 665 ml/min	1.58 bar	1.45 bar	1.97 bar	1.45 bar
d) $H_2 = 418$ ml/min & Aire = 1330 ml/min	1.84 bar	1.45 bar	1.95 bar	1.45 bar

Tabla 16. Presiones de entrada y salida de la celda obtenidas a 600 mA cm⁻² para la MEA7 operando a distintos flujos de alimentación: a) caudales manteniendo $\lambda_{H_2} = 1.5$ & $\lambda_{Aire} = 2$), b) $H_2 = 418$ ml/min & Aire: $\lambda_{Aire} = 2$, c) H_2 : $\lambda_{H_2} = 1.5$ & Aire=1330 ml/min y d) $H_2 = 418$ ml/min & Aire = 1330 ml/min (correspondiente a la Figura 76)

Todos estos ensayos se han realizado empleando una configuración de gases en coflujo donde tanto el hidrogeno como el aire entran por el segmento G1 y salen por el segmento A7 (véase la sección 2.2.3.1). Para observar si la configuración de los gases de alimentación afecta al rendimiento del MEA y a su dependencia con el caudal se han realizado los mismos experimentos pero con los gases de alimentación en configuración de contraflujo: en donde el hidrógeno (rojo) sigue accediendo por el mismo segmento G1 y saliendo por A7, mientras que el aire (azul) se alimenta por A7 y escapa por G1.

Primeramente se ha comprobado si hay variaciones en el comportamiento en la configuración en contraflujo con respecto a la de coflujo, para ello se establecen las condiciones estándar de operación de la Tabla 11 obteniendo la curva característica mostrada en la Figura 77 donde no se observan diferencias destacables en el comportamiento. Los resultados obtenidos a 600 mA cm⁻² para ambas configuraciones se comparan en la Figura 78 observándose comportamientos semejantes en los EIS y en los voltajes (en contraflujo el voltaje se ha incrementado levemente). Se aprecian diferencias en la distribución local de corrientes donde la zona más activa del MEA se

desplaza hacia la columna A (región de entrada de aire y salida del hidrógeno, véase la sección 2.2.3.1) al cambiar la configuración de gases a contraflujo. De este modo, en el caso de coflujo la zona más activa se localiza en las columnas D, E, F y G correspondientes a la mitad de la celda próxima a la entrada de ambos gases. Mientras que en la configuración de contraflujo la zona más activa se localiza en las columnas D, C, B y A, siendo A la columna próxima a la entrada de aire y salida de hidrógeno. Si se comparan los valores de la densidad local de corrientes obtenidas en la fila central (fila 4) se ve claramente la variación en la distribución del área más activa (véase la Figura 79). Este comportamiento puede ser debido a que en las áreas más próximas a la entrada de aire se tiene una mayor concentración de oxígeno que se va consumiendo a medida que el aire circula por la celda, reduciéndose la concentración de oxígeno y aumentando la de nitrógeno hacia la zona de salida.

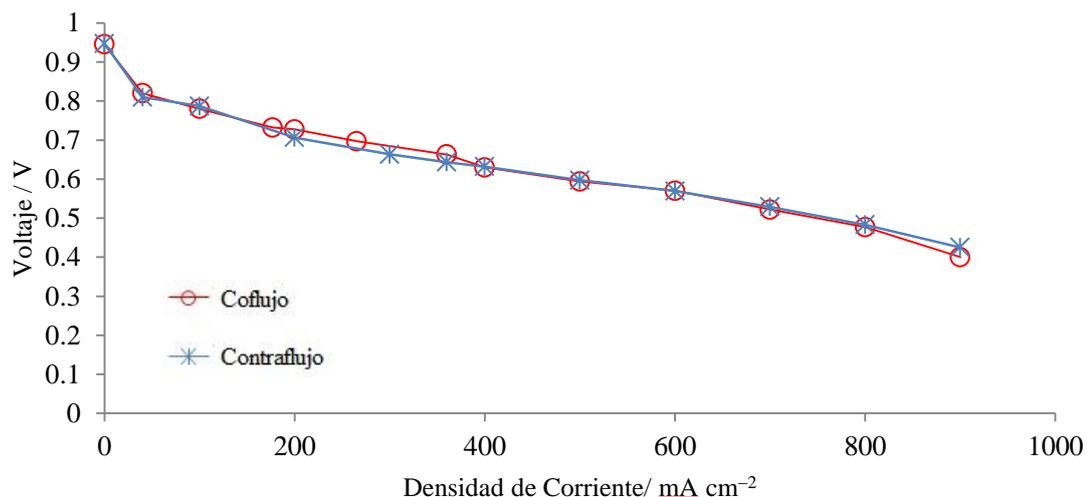


Figura 77. Curva característica obtenida para las condiciones mostradas en la Tabla 11 comprando dos configuraciones de entrada de gases: coflujo (rojo) y contraflujo (azul).

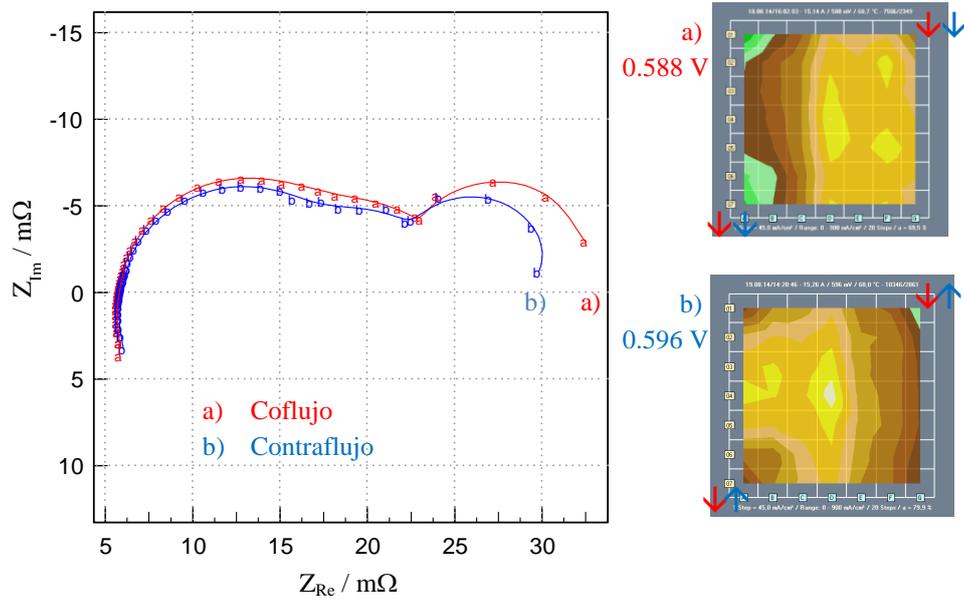


Figura 78. Distribución local de corrientes y EIS obtenido para la MEA7 a 600 mA cm⁻² con las condiciones de operación de la Tabla 11 y configuración de los gases de alimentación en a) coflujo y b) contraflujo.

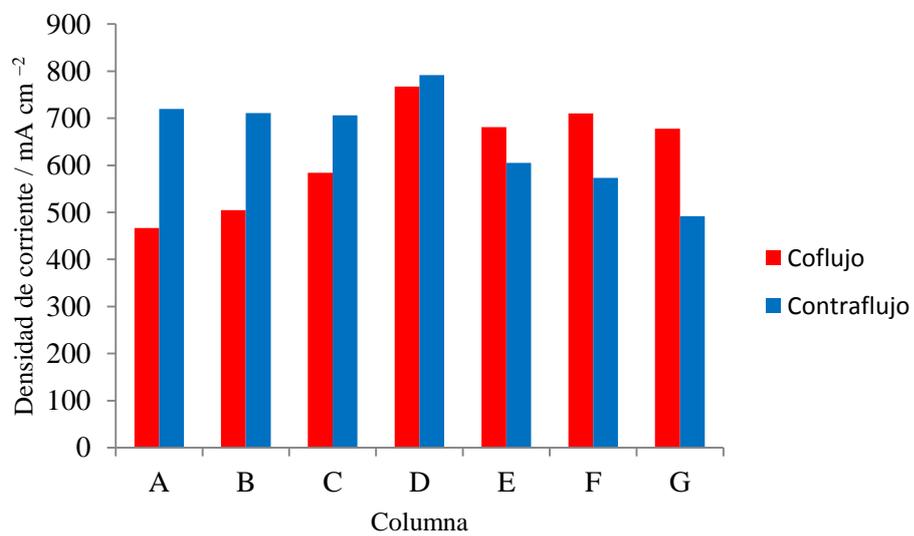


Figura 79. Valores de la distribución local de corrientes del MEA7 obtenida a 600 mA cm⁻² para una configuración de gases en coflujo y en contraflujo en la fila 4 (fila central – véase la sección 2.2.3.1).

Condiciones de operación listadas en la Tabla 11.

Con el objetivo de intentar discernir si las mejoras obtenidas con el incremento de caudales son debidas a la diferencia de presión, se volvieron a realizar las pruebas de la Figura 76 pero ahora en configuración de contraflujo obteniéndose los resultados mostrados en la Figura 80. De este modo, al comparar los experimentos realizados de variación de caudal, se tiene que en ambas configuraciones (coflujo y contraflujo) el MEA responde del mismo modo (compárese los EIS de la Figura 76 y de la Figura 80). Operando en contraflujo se observan mínimas variaciones en la distribución local de corriente con la modificación de caudal. Tanto en contraflujo como en coflujo se han observado diferencias entre la presión de entrada y de salida del MEA, tanto para el hidrógeno como para el aire siendo, para esta configuración en contraflujo, no coincidentes las entradas y las salidas de ambos gases, de este modo se obtienen las presiones de la Tabla 17 que prácticamente no presentan variación respecto a las obtenidas en coflujo (Tabla 16)

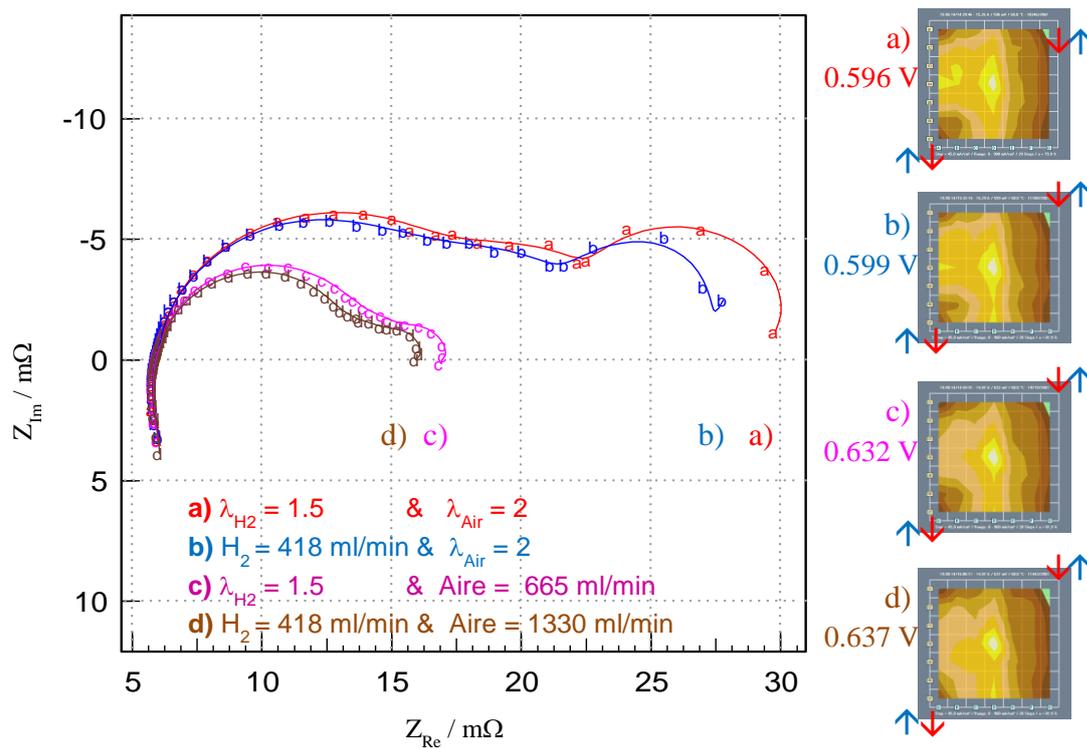


Figura 80. EIS y distribución local de corrientes de la MEA7 a 600 mA cm^{-2} en configuración de contraflujo para diferentes caudales. El orden de ensayo se corresponde al siguiente a) - c) - b) - d).

	Ánodo		Cátodo	
	P entrada	P salida	P entrada	P salida
a) $\lambda_{H_2} = 1.5$ & $\lambda_{Aire} = 2$	1.58 bar	1.45 bar	1.61 bar	1.45 bar
b) $H_2 = 418$ ml/min & $\lambda_{Aire} = 2$	1.86 bar	1.45 bar	1.61 bar	1.45 bar
c) $\lambda_{H_2} = 1.5$ & Aire = 665 ml/min	1.59 bar	1.45 bar	1.96 bar	1.45 bar
d) $H_2 = 418$ ml/min & Aire = 1330 ml/min	1.86 bar	1.45 bar	1.95 bar	1.45 bar

Tabla 17. Presiones de entrada y salida de la celda obtenidas a 600 mA cm⁻² para la MEA7 operando en contraflujo para distintos flujos de alimentación (corresponden a la Figura 80)

El efecto de variación de caudal para el caso de configuración de coflujo o contraflujo presenta rendimientos equivalentes tal y como se muestra en la Tabla 18 con el resumen de potencias y utilidades de platino obtenidas con esos cuatro caudales.

	Coflujo		Contraflujo	
	Potencia [mW cm ⁻²]	Utilización Pt [kW gr _{Pt} ⁻¹]	Potencia [mW cm ⁻²]	Utilización Pt [kW gr _{Pt} ⁻¹]
a) $\lambda_{H_2} = 1.5$ & $\lambda_{Aire} = 2$	352.8	5.88	357.6	5.97
b) $H_2 = 209$ ml/min & Aire: $\lambda_{Aire} = 2$	351.6	5.89	359.4	5.99
c) H_2 : $\lambda_{H_2} = 1.5$ & Aire = 665 ml/min	372	6	379.2	6.32
d) $H_2 = 418$ ml/min & Aire = 1330 ml/min	373.8	6.23	382.2	6.37

Tabla 18. Densidad de potencia y utilización de platino obtenida a 600 mA cm⁻² para el MEA7 variando el caudal de alimentación y manteniendo las condiciones de operación listadas en la Tabla 11 para una configuración de gases en coflujo y en contraflujo

Tras todas estas pruebas y observando que no se producen cambios destacables en el rendimiento del MEA al usar una configuración de gases en contraflujo, la configuración de gases se modifica volviendo a operar de nuevo en coflujo. Debido a los incrementos de presión mostrados en la zona de alimentación de la celda se pretende discernir si las mejoras de rendimiento pueden ser debidas al aumento de presión o al incremento de la cantidad de gases reactantes introducida. Por este motivo se realizan ensayos operando la celda a una presión global de 2 bar que coincide con la máxima presión obtenida al incrementar los caudales de operación. Manteniendo las condiciones de la Tabla 11 pero comparando presiones globales de operación (1.5 bar y 2 bar) se obtiene la comparativa mostrada en la Figura 81 donde se observa una leve mejora de rendimiento con ese incremento de presión, debido a que los EIS muestran una mejora en los fenómenos difusivos.

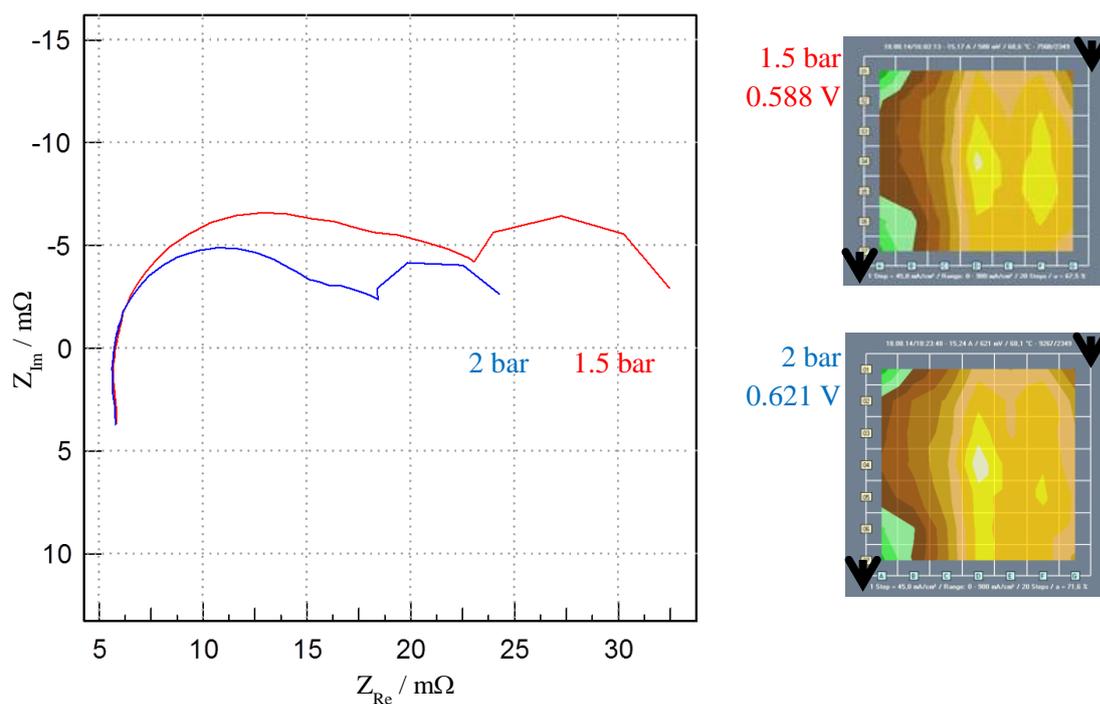


Figura 81. Distribuciones locales de corrientes y EIS obtenidos a 600 mA cm^{-2} manteniendo las condiciones establecidas en la Tabla 11 comparando la presión global de operación: a) 1.5 bar y b) 2 bar.

Los resultados obtenidos a 2 bar se deben comparar con los obtenidos a 1.5 bar para flujos elevados y así observar si la mejora obtenida a 2 bar es igual o superior a la

mejora obtenida con sólo incrementar el caudal de operación. La Figura 82 muestra esta comparativa representando los espectros de impedancias obtenidos a 600 mA cm⁻² en el caso en que la celda opere a 2 bar manteniendo los caudales a la estequiometría fijada en la Tabla 11, y en el caso de que se opere a 1.5 bar pero con el caudal más elevado (flujo con el que se obtiene el mejor rendimiento). Con todo ello se observa que las mejoras producidas a 1.5 bar empleando caudales elevados no son superadas por los resultados obtenidos a 2 bar, los EISs muestran mucha mayor reducción de las pérdidas de transporte de masa (segundo semicírculo) empleando caudales elevados que incrementando la presión.

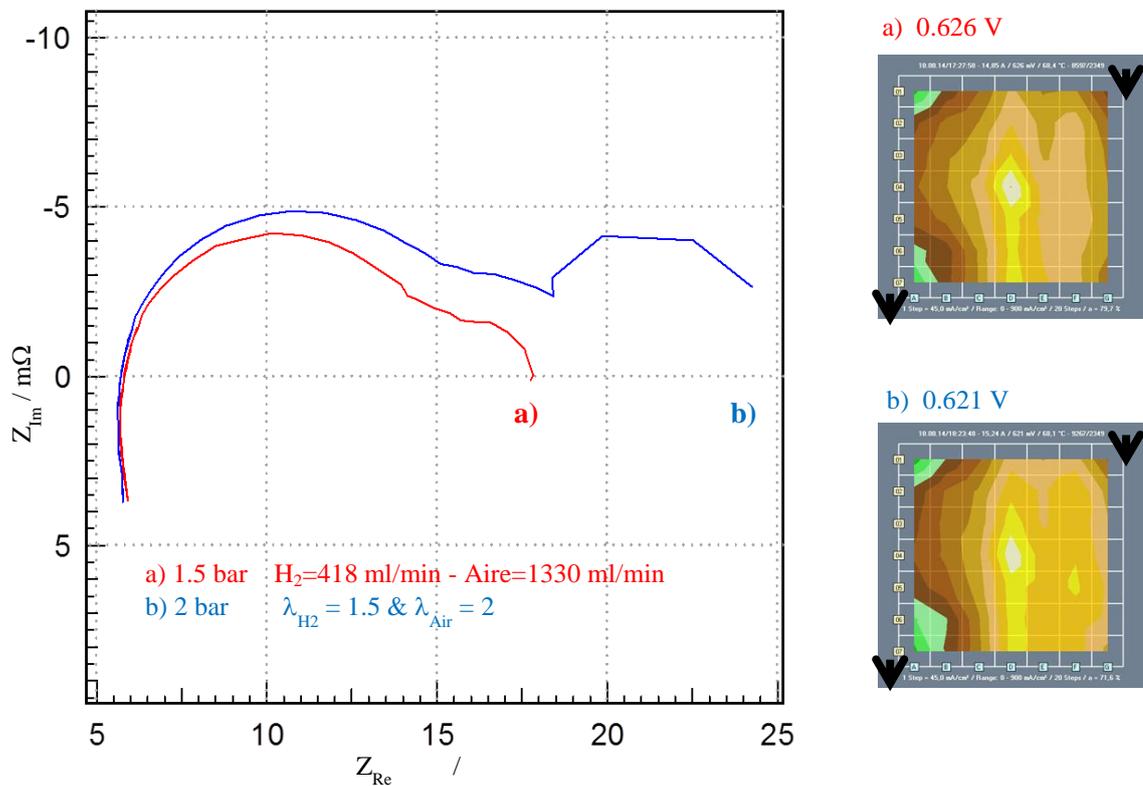


Figura 82. Distribuciones locales de corrientes y EIS obtenidos a 600 mA cm⁻² manteniendo las condiciones establecidas en la Tabla 11 operando: a) 1.5 bar con caudales $H_2=418$ ml/min - Aire=1330 ml/min y, b) 2 bar con caudales $\lambda_{H_2} = 1.5$ & $\lambda_{Air} = 2$.

5.3.6 Ensayo de operación continua

Se han realizado dos series de ensayos de operación continuos de 100 horas para la MEA7 manteniendo las condiciones de operación listadas en la Tabla 11. Para ello se han empleado dos MEAs, una de ellos opera en el modo galvanostático indicado en la sección 5.3.1; es decir, manteniendo una corriente constante de 200 mA cm^{-2} a la estequiometría fijada (que corresponde a un caudal de $\text{H}_2 = 52 \text{ ml/min}$ y Aire = 166 ml/min). La otra serie de ensayos realizada con otro MEA7 se corresponde a un modo de operación potencioestático continuado a un voltaje constante de 0.7 V (coincide con el valor de voltaje obtenido para 200 mA cm^{-2}) donde se fijó el caudal anterior y las condiciones establecidas en la Tabla 11, analizando la respuesta en corriente a lo largo de las 100 horas.

Los dos ensayos continuados de 100 horas realizados para la MEA7 mantienen las mismas condiciones de operación; la diferencia radica en que uno de ellos se realiza en modo galvanostático a una corriente constante (midiendo la evolución del voltaje a lo largo del tiempo) y el otro en modo potencioestático a un voltaje constante (observando la evolución de la corriente a lo largo del tiempo). Al fijar la corriente y medir la evolución del voltaje se establecen unas condiciones de estequiometría e hidratación más estables que al operar a voltaje constante ya que, en el primer caso, al mantener un valor de corriente constante la producción de agua y el consumo de combustibles se mantiene, mientras que al fijar el voltaje las variaciones de corriente producidas en el tiempo hacen que el consumo de reactantes y producción de agua varíen.

La variación de voltaje medida a corriente constante para la MEA7 se muestra en la Figura 67 y se representa por separado en la Figura 83. La Figura 83 también muestra la evolución de la distribución local de corrientes al inicio y al final del estudio. Se aprecia una pérdida de potencia de 0.9 mW/h tras esas 100 horas de operación, mientras que la distribución local de corrientes muestra un aumento de zonas menos activas en las zonas próximas a la entrada de gases dando lugar a una disminución en la actividad en las columnas E, F y G (véase sección 2.2.3.1).

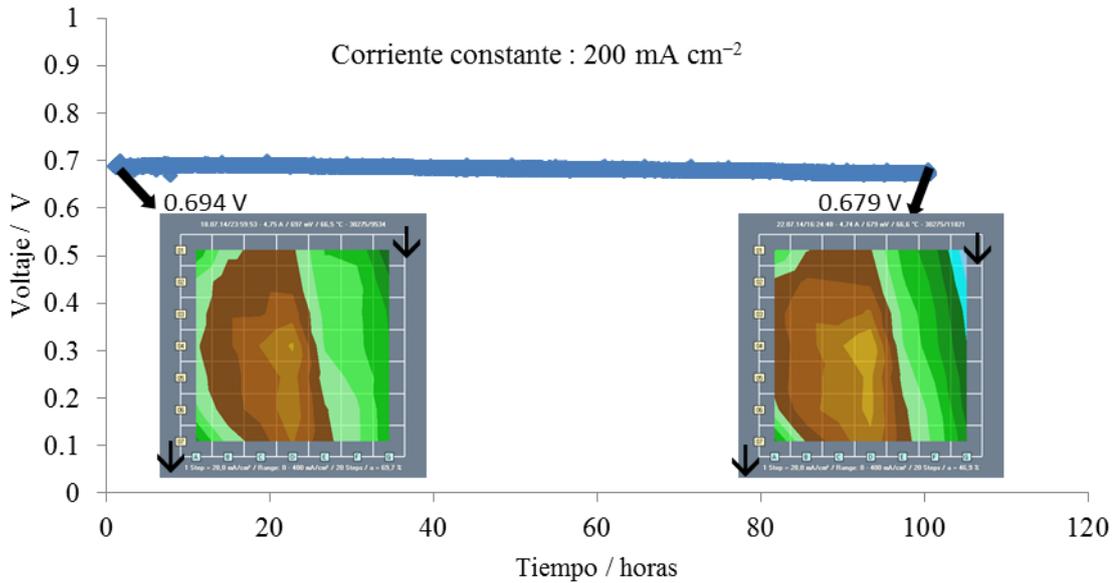


Figura 83. Evolución del voltaje durante 100 horas para la MEA7 operando en modo galvanostático a una corriente constante de 200 mA cm⁻² manteniendo las condiciones de operación listadas en la Tabla 11.

Los resultados obtenidos al operar un MEA7 en modo potencioestático a un voltaje constante durante 100 horas se muestran en la Figura 84. La celda proporciona una respuesta mucho menos estable y muestra una caída más brusca de rendimiento que queda patente tanto en la variación de corriente (la potencia cae 11.97 mW/h) como en la distribución local de corrientes, mostrando una importante disminución de actividad en las columnas E, F y G mucho mayor que la producida en el caso anterior (compárese con la Figura 83).

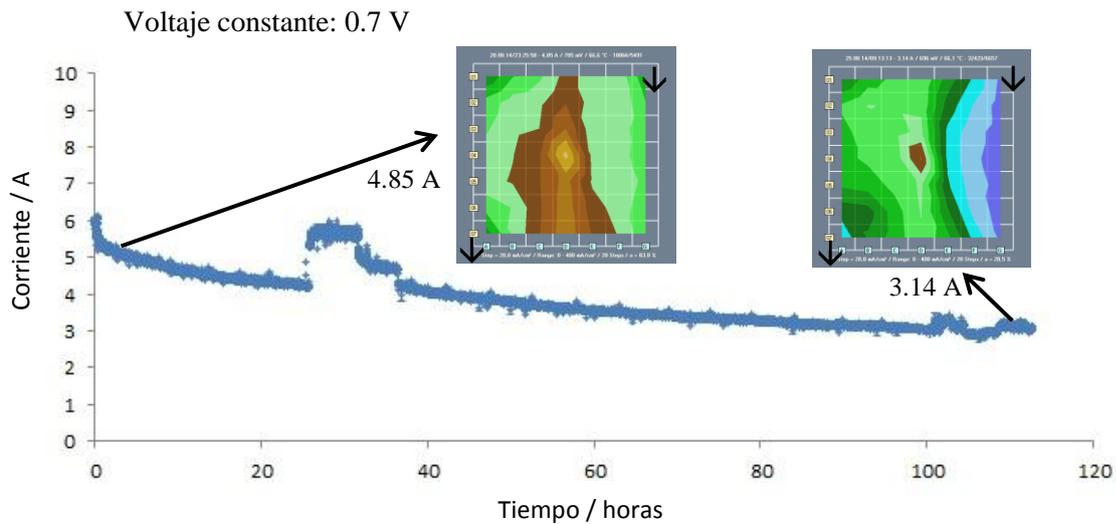


Figura 84. Evolución de la corriente durante 100 horas para la MEA7 operando en modo galvanostático a un voltaje constante de 0.7 V con caudales $H_2=52$ ml/min y Aire=166 ml/min y condiciones de operación establecidas en la Tabla 11.

La evolución del MEA durante 100 horas de funcionamiento en las que se mantienen unas condiciones de operación fijas hace que el rendimiento del MEA durante ese proceso merme apreciablemente. Por este motivo resulta interesante volver a realizar, tras la evolución de 100 horas, una curva característica para ver cómo ha repercutido el ensayo en el rendimiento global del MEA. En la Figura 85 (obtenida en las condiciones de la Tabla 11) se comparan las curvas características obtenidas antes y después de los ensayos de 100 horas de funcionamiento continuo. Comparando con la inicial, se observa prácticamente el mismo rendimiento antes y después de operar durante 100 horas a corriente constante, en cambio, al operar en modo potencioestático se ve afectado sustancialmente, con lo que, el grado de degradación que sufre la celda al operar a voltaje constante es mucho mayor que el generado a corriente constante.

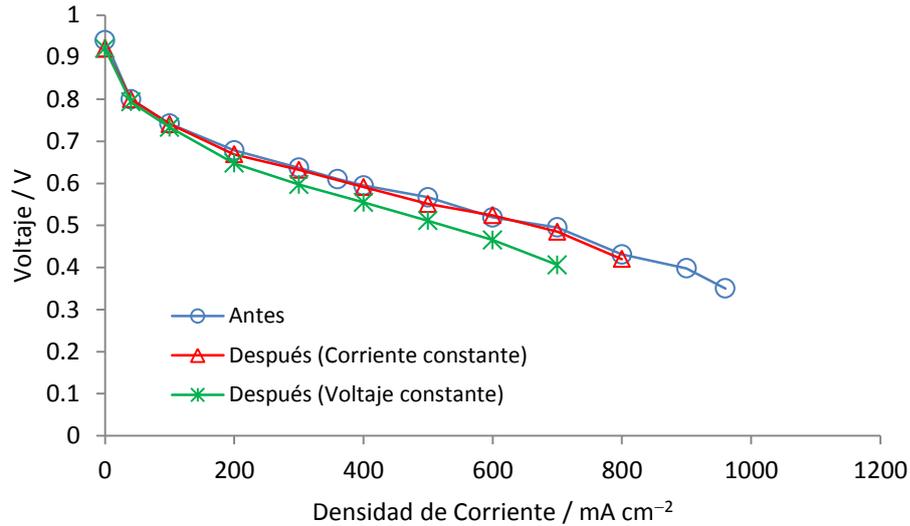


Figura 85. Comparativa de las curvas características obtenidas antes y después de los ensayos de 100 horas realizados para el MEA7. Las curvas fueron realizadas manteniendo las condiciones de operación listadas en la Tabla 11.

Debido al comportamiento obtenido en la Figura 85 se han realizado EIS a 200 mA cm⁻² antes y después del test continuo de 100 horas para poder comparar la evolución del MEA en los dos ensayos. Si comparamos los resultados obtenidos en ambos procesos (Figura 86 y Figura 87) se observa cómo se incrementan en ambos casos las pérdidas debidas a fenómenos difusivos y de transporte (región de frecuencias bajas e intermedias). El incremento de pérdidas tras realizar un ensayo continuo de 100 horas a voltaje constante es más del triple de lo que se incrementan al operar a corriente constante. En la evolución de la distribución local de corrientes se aprecian las mismas regiones desactivadas que las mostradas al final del modo de operación continuo de 100 horas (Figura 83 y Figura 84) siendo estas regiones algo más activas pero sin que esa área presente una recuperación relevante.

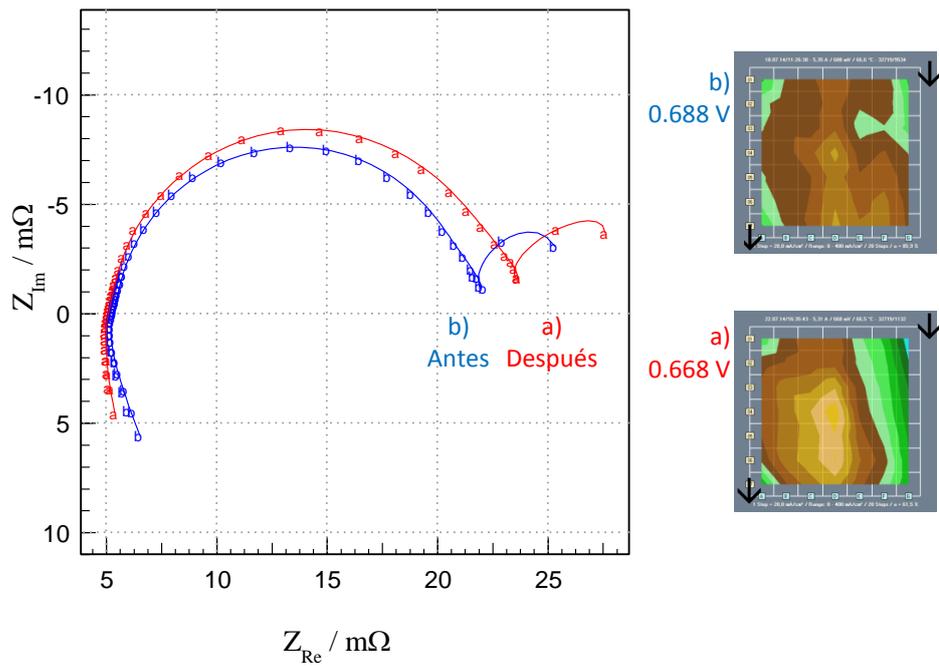


Figura 86. Comparativa a 200 mA cm^{-2} de los EIS y distribución local de corrientes antes (b - azul) y después (a - rojo) del ensayo de 100 horas realizado a una corriente constante de 200 mA cm^{-2} .

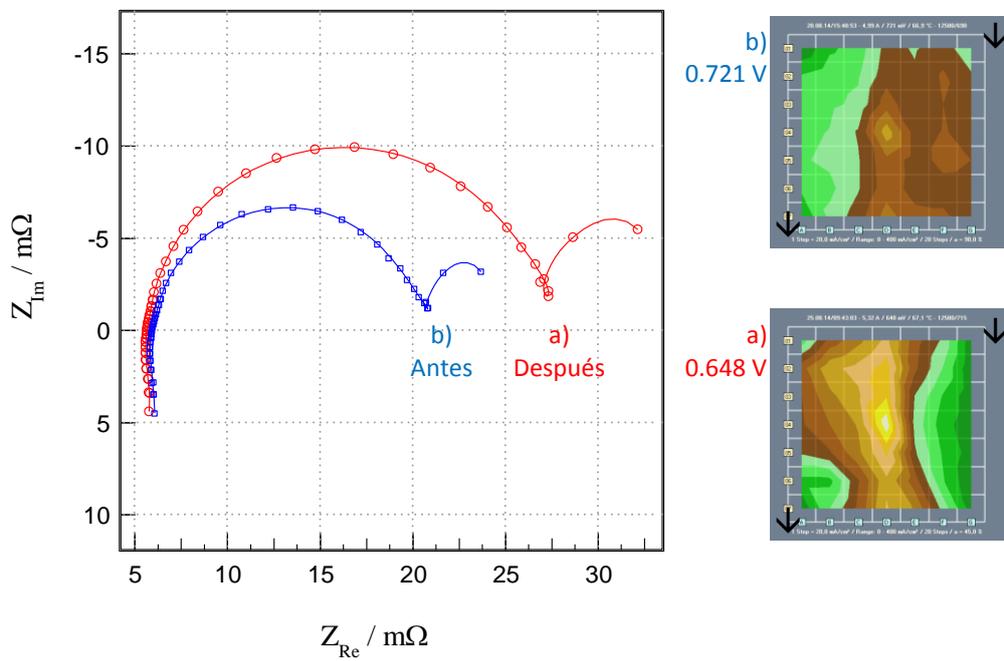


Figura 87. Comparativa a 200 mA cm^{-2} de los EIS y distribución local de corrientes antes (b - azul) y después (a - rojo) del ensayo de 100 horas realizado a un voltaje constante de 0.7 V .

5.4 Discusión

Se han probado electrodos con distinta carga total de platino y distinta concentración de Nafion® en la capa catalítica. El mejor comportamiento se ha obtenido para la MEA7 asimétrica con el 30_{wt}% de Nafion® y una carga total de catalizador en la MEA 0.06 mgr_{Pt} cm⁻² (0.02 mgr_{Pt} cm⁻² en el ánodo y 0.04 mgr_{Pt} cm⁻² en el cátodo).

El incremento de carga en el MEA hace que su rendimiento se incremente pero no de un modo lineal. La variación de la carga repercute principalmente sobre las pérdidas de activación [79], [80].

El uso de un porcentaje de Nafion® del 30% frente al 50% hace mejorar el rendimiento del MEA a densidades de corriente elevadas puesto que este aumento del ionómero facilita el transporte protónico que es decisivo cuando los fenómenos difusivos y de transporte juegan un papel importante. La variación del porcentaje de Nafion® empleado en la capa catalítica repercute en las pérdidas por transporte [79], [81], [82].

La variación de la humedad relativa observada al operar a 50% y 25% hace que el MEA7 se haga inestable incrementado el valor de la resistencia óhmica, disminuyendo su rendimiento y desplazando la zona más activa del MEA hacia la zona de salida de gases. Este comportamiento es típico del fenómeno de secado de MEAs [66] [83].

El incremento de presión de 1.5 bar a 4.4 bar hace que el rendimiento del MEA mejore debido principalmente a las mejoras en fenómenos de transferencia de carga, estas mejoras no llegan a duplicar el rendimiento. El incremento de la presión se traduce a un desplazamiento de la distribución local de corrientes más elevadas hacia la zona de entrada de gases.

El operar a 70 °C o 80 °C, manteniendo las condiciones de operación fijadas durante el capítulo, no repercute de manera sustancial en el rendimiento del MEA.

Los incrementos en el caudal de aire hacen que mejore el rendimiento del MEA, el incremento de caudal de combustible (hidrogeno) no produjo variaciones apreciables de rendimiento. El incremento de aire produce mayores mejoras a densidades de corrientes elevadas donde las pérdidas por transporte tienen mayor relevancia.

Los estudios de evolución continua durante 100 horas muestran una mayor degradación del MEA al operar a voltajes constantes que a corrientes constantes. Las relaciones intensidad – voltaje obtenidas antes y después de la evolución durante 100 horas muestran una leve caída de rendimiento.

RESUMEN DE RESULTADOS / MAIN RESULTS

RESUMEN DE RESULTADOS

La atomización electrohidrodinámica de una tinta catalítica se ha utilizado con éxito para generar depósitos granulares porosos con una combinación controlada de platino soportado sobre nanopartículas de carbono e ionómero (Nafion®). Las ventajas de esta técnica de electrospray para preparar capas catalíticas son que, por una parte, sus componentes (nanopartículas e ionómero) quedan uniformemente distribuidos en la capa y, por otra, que la dispersión de platino en la estructura porosa proporciona una gran superficie catalítica activa. Estas propiedades estructurales son especialmente relevantes para electrodos en ensamblados de membrana electrodos (MEAs) requeridos para celdas de combustible. La alta dispersión de platino en la superficie de los poros cataliza las reacciones electroquímicas mientras que las estructuras de carbono y las conexiones entre ionómeros en el electrodo actúan como soporte para la corriente electrónica y la corriente protónica, respectivamente. La eficiencia de MEAs preparados con una membrana de Nafion® y dos electrodos de este tipo ha sido evaluada en dos laboratorios (en UNED y en el DLR) equipados con pilas de combustible controladas. MEAs con tamaños diferentes y distinta carga superficial de platino, formados por nanopartículas con diferentes porcentajes de platino y diferentes cantidades de Nafion® han sido testados para evaluar el escalado de los MEAs así como la influencia de la estructura y composición de los electrodos.

- MEAs de forma cuadrada con 25 cm^2 y 50 cm^2 de superficie que corresponden a escalas próximas a las utilizadas comercialmente, reproducen los resultados obtenidos con anterioridad para MEAs de menor superficie, de 5 cm^2 , abriendo así la puerta para preparar electrodos comerciales con esta técnica.

- Esta confirmación de la capacidad de escalado de la técnica de electrospray ha motivado la evaluación del comportamiento de MEAs del tamaño medio (25 cm^2) formados por electrodos con un contenido de platino por unidad de superficie del electrodo de $0.01\text{ mg}_{\text{Pt}}\text{ cm}^{-2}$ y con un porcentaje de $50_{\text{wt}}\%$ de Nafion®. Para estos MEAs:

- Se ha estudiado el efecto del grosor de la membrana polimérica que forma parte del MEA. Se observa que las mejoras producidas por el uso de una membrana más delgada sólo son relevantes a presiones bajas mientras que, para altas presiones, su comportamiento es bastante similar.
 - Se ha analizado el efecto de los gases de alimentación empleados. Se obtiene una importante disminución de rendimiento al alimentar la celda con hidrógeno/aire en lugar de utilizar los gases reactivos puros hidrógeno/oxígeno. En esta comparativa el valor de la resistencia óhmica no se ve afectada pero si se incrementan, para hidrógeno/aire, las pérdidas asociadas a fenómenos difusivos. El efecto de la presión y de la humedad relativa depende también de los gases de alimentación empleados: triplicar la presión de operación hace que se multiplique también por tres máxima potencia de operación cuando se alimenta con hidrógeno/oxígeno mientras que la máxima potencia solo se duplica en caso de alimentarla con hidrógeno/aire.
 - El efecto de la humedad relativa ha sido estudiado tanto para alimentación con hidrógeno/aire como con hidrógeno/oxígeno. Se ha observado que este efecto depende de los gases de alimentación empleados, en caso de alimentar la celda con hidrógeno/aire es preciso realizar una humidificación previa de los gases de alimentación (en caso contrario el comportamiento del MEA muestra un comportamiento inestable) mientras que para la alimentación con hidrógeno/oxígeno se obtiene una respuesta estable en la celda sin necesidad de humidificar externamente.
- Para MEAs de 5 cm² alimentadas con hidrógeno/oxígeno a 70°C y 4.4 bar:
- Se han ensayado MEAs elaboradas a partir de nanopartículas con diferente proporción de platino en las que se ha mantenido el mismo porcentaje de Nafion® en la tinta catalítica del 50_{wt}%. Para cada porcentaje de platino en las nanopartículas se ha encontrado una carga de platino por electrodo a partir de la cual la potencia máxima alcanzada alcanza un valor de saturación. Este valor corresponde a 0.02 mg_{Pt} cm⁻² para nanopartículas de 10% Pt/C y a 0.04 mg_{Pt} cm⁻² para nanopartículas de 20% Pt/C, 50% Pt/C y 70% Pt/C.

- La utilización de platino disminuye a medida que se incrementa la carga de platino del electrodo, alcanzándose utilizations máximas de platino (cuando la potencia máxima alcanza un valor de saturación) del $98 \text{ kW gr}_{\text{Pt}}^{-1}$ para electrodos de $0.0025 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ y reduciéndose a $13 \text{ kW gr}_{\text{Pt}}^{-1}$ en el caso de electrodos de $0.04 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.
 - Considerando que el volumen de carbono y de Nafion® en la capa catalítica ha de ser el mismo (con el fin de poder soportar las corrientes electrónicas e iónicas, respectivamente) se ha obtenido el porcentaje óptimo de Nafion® en la tinta catalítica en función de la proporción de platino en las nanopartículas de carbono/platino. Los resultados experimentales obtenidos corroboran esta suposición que lleva a un óptimo en el rendimiento de la pila. Empleando el porcentaje de Nafion® óptimo, y para cargas pertenecientes a la región de saturación, se obtiene un valor de máxima potencia del orden de 1100 mW cm^{-2} prácticamente coincidente para las distintas nanopartículas empleadas.
- Para MEAs de 25 cm^2 alimentadas con hidrógeno/aire:
- El incremento de carga en el MEA hace que su rendimiento aumente pero el incremento es bajo, menor que lineal. La variación de la carga repercute principalmente sobre las pérdidas de activación.
 - El uso de un porcentaje de Nafion® del 30% frente al 50% hace mejorar el rendimiento del MEA a densidades de corriente elevadas. Esta disminución de la cantidad relativa de ionómero aunque reduzca el transporte protónico aumenta notablemente el transporte electrónico, siendo ambos decisivos cuando los fenómenos difusivos y de transporte juegan un papel importante.
 - El mejor comportamiento se ha obtenido para el MEA asimétrico (con doble carga de Pt en el cátodo que en ánodo) con el 30_{wt}% de Nafion® y con una carga total de catalizador en MEA de $0.06 \text{ mgr}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. Para este MEA:
 - Cuando se opera a humedades relativas del 50% y 25% la celda se comporta de modo inestable. Se incrementa el valor de la resistencia óhmica, disminuye su rendimiento y se desplaza la zona más activa del MEA hacia la

región de salida de gases. Este comportamiento es típico de una gestión inadecuada del agua que provoca el secado de la MEA.

- Cuando se incrementa la presión de operación de la celda, de 1.5 bar a 4.4 bar, mejora su rendimiento debido principalmente a mejoras en fenómenos de transferencia de carga pero no se llega siquiera a duplicar el rendimiento. Este incremento de la presión provoca un desplazamiento de la distribución local de corrientes más elevadas hacia la zona de entrada de los gases.
- El aumento de la temperatura de operación de 70 °C a 80 °C, manteniendo el resto de los parámetros de operación fijos, no repercute de manera sustancial en el rendimiento del MEA.
- Los incrementos en el caudal de aire causan un aumento del rendimiento del MEA mientras que el incremento de caudal de combustible (hidrogeno) no produjo variaciones apreciables de rendimiento. El incremento del caudal de aire produce mayores mejoras a densidades de corrientes elevadas donde las pérdidas por transporte tienen mayor relevancia.
- Los estudios de evolución continua durante 100 horas muestran una mayor degradación del MEA al operar a voltajes constantes que a corrientes constantes. Las relaciones intensidad – voltaje obtenidas antes y después de la evolución durante 100 horas muestran una leve caída de rendimiento.

MAIN RESULTS

The electrohydrodynamic atomization of a catalytic ink has been successfully developed to generate porous granular deposits with a controlled combination of platinum on supporting carbon nanoparticles and ionomer (Nafion®). The advantages of the electrospray technique to prepare catalytic layers are that these components (nanoparticles and ionomer) become uniformly distributed in the layer, and that the spreading of platinum in the porous structure provides a rather large active catalytic area. These structural properties are especially relevant for electrodes in membrane electrode assemblies (MEAs) for fuel cells. The high dispersion of platinum in the surface of the pores catalyzes the electrochemical reactions whereas the carbon structures and the ionomer connections in the electrode act as support for the electronic current and the proton current, respectively. The performances of MEAs prepared with a Nafion® membrane and two of these electrodes were assessed in two experimental stations equipped with controlled test cells at UNED and at DLR. MEAs with different sizes and different platinum loadings, formed by nanoparticles with different Pt/C ratios and different amounts of Nafion® in the electrode have been tested to evaluate the scaling up of the MEAs as well as the influence of the electrode structure and composition.

- Square MEAs of 25 cm² and 50 cm² reproduced the same characteristic curves obtained for 5 cm² MEAs in previous results. These outcomes show the good scalability of the electrospray technique and open the door to use this method for preparation of commercial MEAs.
- The good results in the scaling up study has motivated the assessment of the performance of mid-size MEAs (25 cm²) based on electrodes with a platinum loading of 0.01 mg_{Pt} cm⁻² and a 50_{wf}% Nafion® ratio. For these MEAs:
 - The effect of the thickness of the polymeric membrane between the two electrodes in the MEA has been investigated. Thinner membranes perform much better when the FC is fed with the reactant gases at low pressures, but no

significant differences have been observed between membranes working at high gas pressures.

- With respect to the composition of the feeding gases, significant reduction in performance is observed when the cell is fed with hydrogen/air instead of the pure reactant gases: hydrogen/oxygen. Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) analysis shows that the FC ohmic resistance manifests no variation when air used instead of oxygen, but the losses associated to transport and diffusion problems increase for hydrogen/air, as expected. The influence of pressure and relative humidity also depend on the kind of feeding gases: triplicate the operation pressure also triplicate the maximum operation power when hydrogen/oxygen feed the cell but only duplicate the power when the cell is fed with hydrogen/air.
- The effect of the relative humidity of the feeding gases has also been studied in these two cases: hydrogen/oxygen and hydrogen/air. When hydrogen/air feed the cell the gases must be pre-humidified (otherwise the MEA behavior became unstable as part of the cell may become dry) while a stable performance was obtained for hydrogen/oxygen feeding without any external humidification.
- For 5 cm² MEAs fed with hydrogen/oxygen at 70 °C and 4.4 bar:
 - MEAs with different platinum load have been tested using nanoparticles with different platinum/carbon ratio but keeping the Nafion® ratio in the electrodes at 50_{wt}%. For each platinum ratio in the Pt/C nanoparticles there exists an electrode platinum loading at which the maximum power reaches a saturation value which cannot be overcome with further increases of the Pt loading. This saturation value corresponds to 0.02 mg_{Pt} cm⁻² for 10% Pt/C nanoparticles and 0.04 mg_{Pt} cm⁻² for 20% Pt/C, 50% Pt/C or 70% Pt/C nanoparticles.
 - The platinum utilization diminishes as the electrode platinum load is increased. Thus, the maximum platinum utilization is 98 kW gr_{Pt}⁻¹ for 0.0025 mg_{Pt} cm⁻² electrodes, and decreases to 13 kW gr_{Pt}⁻¹ for 0.04 mg_{Pt} cm⁻² electrodes.
 - The optimal ratio of Nafion® in catalyst layer, depending on the platinum ratio in Pt/C nanoparticles, has been obtained considering that carbon and Nafion® volumes must be the same in the catalyst layer to maintain balanced ionic and electron currents. The experimental results corroborate this hypothesis of equal

volumes for an optimal cell performance. Adjusting the Nafion® ratio in the electrode, the same maximum power of 1100 mW cm^{-2} was obtained irrespectively of the Pt/C ratio in the nanoparticles.

- For 25 MEAs fed with hydrogen/air:
 - A rather low improvement in the cell performance was measured when the electrode Pt loading was increased. The Pt loading affects mainly to the activation losses.
 - Using a Nafion® ratio in the electrode of 30_{wt}% instead of 50_{wt}% causes an improvement of the MEA performance at higher current densities. The reduction in the relative amount of ionomer reduces the protonic transport but facilitates noticeably the required electronic transport and both are crucial when the diffusive and transport phenomena play a major role.
 - The best performance has been obtained for an asymmetric MEA (double Pt loading in the cathode than in the anode) with a 30_{wt}% Nafion® ratio and an overall Pt loading of $0.06 \text{ mgr}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. In this case:
 - When the feeding gases are pre-humidified at a relative humidity of 50 % the power output becomes unstable, the ohmic resistance increases and the efficiency decreases. The current density measured in the cell with a segmented anode shows that the most active area moves to the gas outlet region. This behavior is typical in the case of cells with a bad water management that induces dry regions in the MEAs
 - Increasing the pressure from 1.5 bar to 4.4 bar improves the cell performance. Higher pressures produce a displacement of the highest current zones toward the gas inlet region.
 - An increase of the air flow rate improves the MEA behavior. However, changes in the hydrogen flow rate do not significantly modify the MEA performance. Higher air flow rates play a special role for higher cell currents when transport losses are more relevant.
 - Long term experiments during 100 hours of continuous operation have shown a larger degradation of the MEA when it is operated at constant voltage (potentiostatic mode) than when it is working at constant current

(galvanostatic mode). Slight efficiency decays were measured after these 100 hours.

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha demostrado la utilidad de la técnica del electrospray para elaborar capas catalíticas con cargas ultrabajas de platino para su uso como electrodos de alta eficiencia en MEAs para pilas de combustible PEM. Los MEAs han sido preparadas en la UNED y los ensayos en celdas de combustible han sido realizados en bancos de prueba tanto en la UNED como el DLR.

- El método de electrospray lleva a que las nanopartículas y el ionómero queden uniformemente distribuidos en una capa catalítica muy abierta y porosa. Por otra parte, la alta dispersión del platino en la estructura porosa proporciona una gran superficie catalítica activa.
- MEAs cuadradas de 25 cm² y 50 cm², con estas capas como electrodos, reproducen las curvas características obtenidas para MEAs de 5 cm² en estudios previos. Para igual carga de platino (cantidad de platino por unidad de superficie) en el MEA se sigue alcanzando la misma máxima utilización de platino, para todos los tamaños analizados. Estos resultados muestran la buena escalabilidad de la técnica y abren la posibilidad para usar este método en la elaboración de MEAs comerciales.

Se han llevado a cabo un estudio experimental para determinar la importancia del espesor de la membrana polimérica, del contenido de platino y de la proporción de ionómero (Nafion®) en la capa catalítica; así como de las condiciones de funcionamiento de la pila (gases reactivos, caudales, temperatura, presión, grado de humidificación de los gases). Estos resultados experimentales han mostrado que:

- Membranas poliméricas de menor grosor son más efectivas a bajas presiones de los gases reactantes pero esta ventaja se reduce a presiones superiores de funcionamiento de la celda.
- Cuando se aumenta la carga de platino en los electrodos, la potencia máxima proporcionada por la pila mejora hasta alcanzar una potencia de saturación. Este comportamiento, contrastado experimentalmente para diferentes electrodos formados por nanopartículas con distinto contenido de platino, ha sido

reproducido mediante por un sencillo modelo teórico basado en el balance difusión-reacción para el oxígeno en el cátodo.

- Existe una óptima proporción de ionómero/nanopartículas en la capa catalítica que ha sido asociada con la necesidad de mantener tanto la corriente electrónica (por los contactos entre nanopartículas de carbono) como la corriente protónica (por las conexiones entre ionómeros) en ambos electrodos. Esta proporción óptima corresponde con un volumen equivalente de nanopartículas y de Nafion® en los electrodos.
- Se produce una reducción significativa en la eficacia de la celda cuando se alimenta con hidrógeno/aire en lugar de hidrógeno/oxígeno. Los análisis de espectroscopia de impedancia eléctrica (EIS) muestran que, cuando se usa hidrógeno/aire, la resistencia óhmica de la celda no varía apreciablemente mientras que las pérdidas asociadas con el transporte y los problemas de difusión aumentan.
- Un incremento del caudal del aire produce una notable mejora en el rendimiento a altas densidades de corriente, al favorecer la eliminación del agua en la celda.

Además, los experimentos de larga duración (100 horas de operación continua) han mostrado una mayor degradación de la MEA cuando opera a voltaje constante (modo potencioestático) que cuando funciona a corriente constante (modo galvanostático).

CONCLUSIONS

The electrospray technique has been shown to be very useful for preparation of catalytic layers with ultra-low platinum loadings to be used as high efficiency electrodes in MEAs for PEM fuel cells. MEAs have been elaborated at UNED whereas the assessment of the fuel cells (FC) was carried out at benchmark stations at UNED and at DLR.

- The electrospray method leads to a rather uniform distribution of nanoparticles and ionomer in the (very open and porous) catalytic layer. On the other hand, the high dispersion of the platinum in the porous structure creates a large catalytically active surface area.
- Square MEAs of 25 cm² and 50 cm² with these layers as electrodes reproduce the same characteristic curves obtained for 5 cm² MEAs in previous studies. MEAs with the same Pt loading (amount of Pt per unit surface) reach the same level of maximum Pt utilization, irrespectively of their size. These outcomes show the good scalability of the electrospray technique and open the door to use this method for preparation of commercial MEAs.

Experimental studies have been conducted to determine the influence of the polymeric membrane thickness, platinum loading and ratio of ionomer (Nafion®) in the catalytic layer, as well as the FC working conditions (reactive gases, flow rates, temperature, pressure and relative humidity of the feeding gases). The experimental results have shown that:

- Thinner membranes perform much better when the FC is fed with the reactant gases at low pressures but no significant differences have been observed between membranes working at high pressures.
- Increasing the platinum loadings in the electrodes raises the maximum power provided by the cell until a saturation power is reached. This behavior, experimentally observed for electrodes formed by nanoparticles with different Pt/C ratio is consistent with a simple theoretical model based on a diffusion-reaction balance for the oxygen in the cathode.

- There exists an optimal ionomer/nanoparticles ratio in the catalytic layer which has been related to the need of sustaining an electronic current (through the contacts among carbon nanoparticles) as well as a protonic transport (through ionomer links) in both electrodes. This optimal ratio corresponds to equivalent volumes of nanoparticles and Nafion® in the electrodes.
- A significant reduction in cell performance is measured when the cell is fed with hydrogen/air instead of hydrogen/oxygen. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses show that when using hydrogen/air the cell ohmic resistance does not appreciably change, however transport and diffusion losses increase.
- Larger air flow rates produce a noticeable efficiency improvement at high current densities due to the enhancement of water removal from the cell.

Moreover, long term experiments (100 hours of continuous operation) have shown that the degradation of the MEA is larger when it is operated at constant voltage (galvanostatic mode) than when it worked at constant current (galvanostatic mode).

REFERENCIAS

- [1] C. A. Pickover, *El libro de la Física: del Big Bang hasta la resurrección cuántica.*, 7^a Edición. Librero.
- [2] P. G. Grimes, “Historical pathways for fuel cells. The new electric century,” *IEEE Aerosp. Electron. Syst. Mag.*, vol. 15, no. 12, pp. 7–10, 2000.
- [3] G. Hoogers, Ed., *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press, 2002.
- [4] S. G. Cairns, V. S. Bagotsky, and K. Wiesener, *Handbook of Fuel Cells: Fundamental Technology and Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [5] F. Barbir, “PEM Fuel Cells. Theory and Practice,” Elsevier Science, 2005.
- [6] M. M. Mench, *Fuel Cell Engines*. John Wiley & Sons, 2008.
- [7] R. P. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, *Fuel cell fundamentals*, 2nd Editio. John Wiley & Sons New York, 2006.
- [8] I. Sadli, P. Thounthong, J.-P. Martin, S. Raël, and B. Davat, “Behaviour of a PEMFC supplying a low voltage static converter,” *J. Power Sources*, vol. 156, no. 1, pp. 119–125, May 2006.
- [9] M. Y. El-Sharkh, A. Rahman, M. S. Alam, P. C. Byrne, A. A. Sakla, and T. Thomas, “A dynamic model for a stand-alone PEM fuel cell power plant for residential applications,” *J. Power Sources*, vol. 138, no. 1–2, pp. 199–204, Nov. 2004.
- [10] *Fuel Cell Handbook*, Fifth edit., no. October. Morgantown, West Virginia: EG&G services Parsons, Inc., 2000.
- [11] F. Laurencelle, R. Chahine, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T. K. Bose, and a Laperrière, “Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack,” *Fuel Cells*, vol. 1, no. 1, pp. 66–71, 2001.

- [12] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, and B. Ould-Bouamama, “Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements,” *J. Power Sources*, vol. 159, no. 2, pp. 905–913, Sep. 2006.
- [13] F. N. Büchi and S. Srinivasan, “Operating Proton Exchange Membrane Fuel Cells Without External Humidification of the Reactant Gases,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, no. 8. p. 2767, 1997.
- [14] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, X. Cheng, J. Zhang, and H. Wang, “PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23–120°C,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 15, pp. 5095–5101, Apr. 2007.
- [15] S. Martin, A. Perea, J. L. Castillo, and P. L. Garcia-Ybarra, “Funcionamiento de una Pila de Combustible PEM en régimen de Auto-Humidificación,” in *Conapdice - Congreso Nacional de Pilas de Combustible*, 2010, pp. 201–204.
- [16] P. Sridhar, R. Perumal, N. Rajalakshmi, M. Raja, and K. . Dhathathreyan, “Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 101, no. 1, pp. 72–78, Oct. 2001.
- [17] J. Kim, “Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 8, p. 2670, Jul. 1995.
- [18] U.S. Energy Information Administration, *Annual Energy Review 2011*. .
- [19] U. S. Energy Information Administration, *Statistical Review of World Energy 2010*. .
- [20] European Environment Agency, *El medio ambiente en Europa. Cuarta Evaluación*. Belgrado, 2007.
- [21] European Environmental Agency, *Trends and projections in Europe 2014. Tracking progress towards Europe’s climate and energy targets for 2020*. .
- [22] K. Sopian and W. R. Wan Daud, “Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells,” *Renew. Energy*, vol. 31, no. 5, pp. 719–727, Apr. 2006.
- [23] B. James and A. Spisak, “Mass Production Cost Estimation for Direct H₂ PEM Fuel Cell Systems for Transportation Applications: 2012 Update. Strategic Analysis, Inc.”

- [24] D. L. Greene and G. Duleep, "Status and Prospects of the Global Automotive Fuel Cell Industry and Plans for Deployment of Fuel Cell Vehicles and Hydrogen Refueling Infrastructure."
- [25] D. Andress, S. Das, F. Joseck, and T. Dean Nguyen, "Status of advanced light-duty transportation technologies in the US," *Energy Policy*, vol. 41, pp. 348–364, Feb. 2012.
- [26] E. Buchanan, "South Africa-Russia bloc could hike platinum prices." [Online]. Available: <http://www.iii.co.uk/articles/83668/south-africa-russia-bloc-could-hike-platinum-prices>.
- [27] L. Wu, Y. Nabae, S. Moriya, K. Matsubayashi, N. M. Islam, S. Kuroki, M. Kakimoto, J. Ozaki, and S. Miyata, "Pt-free cathode catalysts prepared via multi-step pyrolysis of Fe phthalocyanine and phenolic resin for fuel cells.," *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 46, no. 34, pp. 6377–9, Sep. 2010.
- [28] G. Wu, M. Nelson, S. Ma, H. Meng, G. Cui, and P. K. Shen, "Synthesis of nitrogen-doped onion-like carbon and its use in carbon-based CoFe binary non-precious-metal catalysts for oxygen-reduction," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 12, pp. 3972–3982, Oct. 2011.
- [29] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, and J.-P. Dodelet, "Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells.," *Nat. Commun.*, vol. 2, p. 416, Jan. 2011.
- [30] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, and N. M. Marković, "Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability.," *Science*, vol. 315, no. 5811, pp. 493–7, Jan. 2007.
- [31] K. Jayasayee, V. A. T. Dam, T. Verhoeven, S. Celebi, and F. A. de Bruijn, "Oxygen Reduction Kinetics on Electrodeposited PtCo as a Model Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes: Stability as a Function of PtCo Composition," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 47, pp. 20371–20380, Nov. 2009.
- [32] E. Gülzow, M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, R. Reissner, G. Steinhilber, and A. Schneider, "Dry layer preparation and characterisation of polymer electrolyte fuel cell components," *J. Power Sources*, vol. 86, no. 1–2, pp. 352–362, Mar. 2000.
- [33] M. Cavarroc, A. Ennadjaoui, M. Mougnot, P. Brault, R. Escalier, Y. Tessier, J.

- Durand, S. Roualdes, and T. Sauvage, "Performance of plasma sputtered Fuel Cell electrodes with ultra-low Pt loadings.," *Electrochem. commun.*, vol. 11, pp. 859–861, 2009.
- [34] A. Caillard, C. Charles, D. Ramdutt, R. Boswell, and P. Brault, "Effect of Nafion and platinum content in a catalyst layer processed in a radio frequency helicon plasma system," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 4, p. 045207, 2009.
- [35] H. T. Kim, J. K. Lee, and J. Kim, "Platinum-sputtered electrode based on blend of carbon nanotubes and carbon black for polymer electrolyte fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 180, no. 1, pp. 191–194, May 2008.
- [36] A. B. Andrade, M. L. M. Bejarano, E. F. Cunha, E. Robalinho, and M. Linardi, "Fabrication of High Precision PEMFC Membrane Electrode Assemblies by Sieve Printing Method," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 6, no. 2, p. 021305, May 2009.
- [37] S. Shukla, K. Domican, K. Karan, S. Bhattacharjee, and M. Secanell, "Analysis of Low Platinum Loading Thin Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes Prepared by Inkjet Printing," *Electrochim. Acta*, vol. 156, pp. 289–300, Feb. 2015.
- [38] Z. D. Wei, S. H. Chan, L. L. Li, H. F. Cai, Z. T. Xia, and C. X. Sun, "Electrodepositing Pt on a Nafion-bonded carbon electrode as a catalyzed electrode for oxygen reduction reaction," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 11, pp. 2279–2287, Apr. 2005.
- [39] A. J. Martín, A. M. Chaparro, B. Gallardo, M. A. Folgado, and L. Daza, "Characterization and single cell testing of Pt/C electrodes prepared by electrodeposition," *J. Power Sources*, vol. 192, no. 1, pp. 14–20, Jul. 2009.
- [40] M. J. Liao, Z. D. Wei, S. G. Chen, L. Li, M. B. Ji, and Y. Q. Wang, "Ultra low Pt-loading electrode prepared by displacement of electrodeposited Cu particles on a porous carbon electrode," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 15, pp. 8071–8079, Aug. 2010.
- [41] W. Zhu, J. P. Zheng, R. Liang, B. Wang, C. Zhang, G. Au, and E. J. Plichta, "Ultra-low platinum loading high-performance PEMFCs using buckypaper-supported electrodes," *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 11, pp. 1654–1657, Nov. 2010.
- [42] O. a. Baturina and G. E. Wnek, "Characterization of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Catalyst Layers Obtained by Electrospraying," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, no. 6, p. A267, 2005.

- [43] M. Umeda, S. Kawaguchi, and I. Uchida, "Characterization of Membrane Electrode Assembly for Fuel Cells Prepared by Electrostatic Spray Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 7, pp. 6049–6054, Jul. 2006.
- [44] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, "High platinum utilization in ultra-low Pt loaded PEM fuel cell cathodes prepared by electrospraying," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 19, pp. 10446–10451, 2010.
- [45] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, "Electrospray deposition of catalyst layers with ultra-low Pt loadings for PEM fuel cells cathodes," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2443–2449, May 2010.
- [46] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, "Method for the Uniform Nanostructured Deposition of Catalytic Particles by Means of Electrospray," WIPO Patent PCT Application No. WO 2013/144390 A1.
- [47] S. Martin, B. Martinez-Vazquez, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, "Peak utilization of catalyst with ultra-low Pt loaded PEM fuel cell electrodes prepared by the electrospray method," *J. Power Sources*, vol. 229, pp. 179–184, 2013.
- [48] V. T. T. Ho, K. C. Pillai, H. Chou, and C. Pan, "Supporting Information: Robust non-Carbon Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂ Support with co-Catalytic Functionality for Pt: Enhances Catalytic Activity and Durability for Fuel Cells," *Electron. Suppl. Mater. Energy Environ. Sci.*, no. 10, 2011.
- [49] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and L. Giorgi, "Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance," vol. 46, pp. 799–805, 2001.
- [50] S. Martin, A. Perea, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, "Effect of the collector voltage on the stability of the cone-jet mode in electrohydrodynamic spraying," *J. Aerosol Sci.*, vol. 46, pp. 53–63, Apr. 2012.
- [51] M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, "Electrostatic spraying of liquids in cone-jet mode," *J. Electrostat.*, vol. 22, no. 2, pp. 135–159, Jul. 1989.
- [52] M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, "Electrohydrodynamic spraying functioning modes: a critical review," *J. Aerosol Sci.*, vol. 25, no. 6, pp. 1021–1036, Sep. 1994.
- [53] J. L. Castillo, S. Martin, D. Rodriguez-Perez, A. Perea, and P. L. Garcia-Ybarra,

- “Morphology and Nanostructure of Granular Materials Built from Nanoparticles,” *KONA Powder Part. J.*, vol. 31, no. 31, pp. 214–233, 2014.
- [54] S. Martin, “Desarrollo de electrodos para pilas de combustible PEM con carga ultrabaja de platino depositada por electrospray,” UNED Tesis Doctoral, 2012.
- [55] F. D. E. Una, P. D. E. Combustible, and P. E. M. En, “Iv congreso nacional de pilas de combustible,” pp. 2–5.
- [56] J. Larminie, A. Dicks, and M. S. McDonald, *Fuel cell systems explained*, Second Edi. Wiley, 2003.
- [57] M. Schulze, E. Gülzow, S. Schönbauer, T. Knöri, and R. Reissner, “Segmented cells as tool for development of fuel cells and error prevention/prediagnostic in fuel cell stacks,” *J. Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 19–27, Nov. 2007.
- [58] T. Kaz and H. Sander, “Gasverteilungselement, Kontaktplatte und Brennstoffzellenstapel,” Patent DE 10151601B4 1, 2005.
- [59] T. Kaz, H. Sander, and S. Schönbauer, “Meßvorrichtung zur Messung der lokalen Stromverteilung/Wärmeverteilung an einer elektrochemischen Elektrode,” Patent: DE 10316117 B3, 2004.
- [60] N. a. Cañas, K. Hirose, B. Pascucci, N. Wagner, K. A. Friedrich, and R. Hiesgen, “Investigations of lithium-sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochim. Acta*, vol. 97, no. 2013, pp. 42–51, 2013.
- [61] N. Wagner, “Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, pp. 859–863, 2002.
- [62] H. Wang, X.-Z. Yuan, and H. Li, Eds., *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools*. CRC Press, 2012.
- [63] X. Yuan, H. Wang, J. Colin Sun, and J. Zhang, “AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis-A review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 17, pp. 4365–4380, 2007.
- [64] P. M. Gomadam and J. W. Weidner, “Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 29, no. 12, pp. 1133–1151, Oct. 2005.

- [65] D. G. Sanchez, “Estudio experimental y teórico de la gestión del agua en Pilas de Combustible Poliméricas (PEFC) bajo condiciones de deshidratación,” UNED Tesis Doctoral, 2011.
- [66] D. G. Sanchez and P. L. Garcia-Ybarra, “PEMFC operation failure under severe dehydration,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 8, pp. 7279–7288, Apr. 2012.
- [67] B. Martinez-Vazquez, D. G. Sanchez, J. L. Castillo, K. A. Friedrich, and P. L. Garcia-Ybarra, “Scaling-up and characterization of ultralow-loading MEAs made-up by electrospray,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 5384–5389, Feb. 2015.
- [68] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, “Electrospray deposition of catalyst layers with ultra-low Pt loadings for PEM fuel cells cathodes,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2443–2449, May 2010.
- [69] G. Sasikumar, J. . Ihm, and H. Ryu, “Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading,” *J. Power Sources*, vol. 132, no. 1–2, pp. 11–17, May 2004.
- [70] G. Sasikumar, J. W. Ihm, and H. Ryu, “Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 2–3, pp. 601–605, Nov. 2004.
- [71] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2^o edition. New York: Wiley, 2001.
- [72] M. Secanell, K. Karan, A. Suleman, and N. Djilali, “Multi-variable optimization of PEMFC cathodes using an agglomerate model,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 22, pp. 6318–6337, 2007.
- [73] J. Marquis and M. O. Coppens, “Achieving ultra-high platinum utilization via optimization of PEM fuel cell cathode catalyst layer microstructure,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 102, pp. 151–162, 2013.
- [74] A. Kriston, T. Xie, and B. N. Popov, “Impact of Ultra-low Platinum loading on Mass Activity and Mass Transport in H₂-Oxygen and H₂-Air PEM Fuel Cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 121, pp. 116–127, Mar. 2014.
- [75] M. J. Martínez, S. Shimpalee, and J. W. Van Zee, “Measurement of MacMullin Numbers for PEMFC Gas-Diffusion Media.”
- [76] R. E. Meredith and C. W. Tobias, *Advances in Electrochemistry and*

Electrochemical Engineering. New York: Interscience, 1962.

- [77] P. Han and D. M. Bartels, “Temperature Dependence of Oxygen Diffusion in H₂O and D₂O,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 13, pp. 5597–5602, Jan. 1996.
- [78] R. Sander, “Compilation of Henry’s law constants (version 4.0) for water as solvent,” *Atmos. Chemistry Phys.*, vol. 15, pp. 4399 – 4981, 2015.
- [79] X. Yuan, H. Wang, J. Colinsun, and J. Zhang, “AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 17, pp. 4365–4380, Dec. 2007.
- [80] V. A. Paganin, C. L. F. Oliveira, E. A. Ticianelli, T. E. Springer, and E. R. Gonzalez, “Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 24, pp. 3762–3766, 1998.
- [81] J. M. Song, S. Y. Cha, and W. M. Lee, “Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method,” *J. Power Sources*, vol. 94, pp. 78–84, 2001.
- [82] E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio, and E. Passalacqua, “Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC,” *J. Power Sources*, vol. 77, no. 2, pp. 136–142, 1999.
- [83] D. G. Sanchez, D. G. Diaz, R. Hiesgen, I. Wehl, and K. A. Friedrich, “Oscillations of PEM fuel cells at low cathode humidification,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 649, no. 1–2, pp. 219–231, 2010.
- [84] P. L. Garcia-Ybarra, J. L. Castillo, and B. Martinez-Vazquez, “Pila con electrolito polimérico,” P201431260 / WIPO Patent pending PCT/ES2015/070633, 2014.
- [85] R. C. Makkus, A. H. . Janssen, F. A. de Bruijn, and R. K. A. . Mallant, “Use of stainless steel for cost competitive bipolar plates in the SPFC,” *J. Power Sources*, vol. 86, no. 1–2, pp. 274–282, Mar. 2000.
- [86] Y. Hung, H. Tawfik, and D. Mahajan, “Effect of Terminal Design and Bipolar Plate Material on PEM Fuel Cell Performance,” *Smart Grid Renew. Energy*, vol. 04, pp. 43–47, 2013.

NOMENCLATURA

ABREVIATURAS

CL	Capa catalítica (Catalytic Layer)
DLR	Centro Aeroespacial Alemán (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt)
EIS	(Electrical Impedance Spectroscopy) Espectroscopia con Impedancia Eléctrica
GDL	Capa difusora de gases (Gas Difusión Layer)
LFF-UNED	Laboratorio de Física de Fluidos de la UNED
MEA	Ensamblaje de membrana con dos electrodos (Membrane Electrode Assembly)
RH	Humedad Relativa (Relative Humidity)
wt%	Concentración porcentual de una especie en peso
10% Pt/C	Platino depositado sobre nanopartículas de carbono, concentración de platino en peso en las nanopartículas igual al 10% ($l_{Pt} = 0.1$)
20% Pt/C	Platino depositado sobre nanopartículas de carbono, concentración de platino en peso en las nanopartículas igual al 20% ($l_{Pt} = 0.2$)
50% Pt/C	Platino depositado sobre nanopartículas de carbono, concentración de platino en peso en las nanopartículas igual al 50% ($l_{Pt} = 0.5$)
70% Pt/C	Platino depositado sobre nanopartículas de carbono, concentración de platino en peso en las nanopartículas igual al 70% ($l_{Pt} = 0.7$)

SÍMBOLOS

A	Constante de la solución general de la ecuación diferencial
B	Constante de la solución general de la ecuación diferencial
d	Espesor de la capa difusora de gases
C_{atim}	Número de moles de oxígeno por unidad de volumen en el gas que alimenta el cátodo
C	Densidad molar de oxígeno en el electrodo
\dot{C}	Tasa de consumo de moles de oxígeno por unidad de superficie
D	Coefficiente de difusión
Da	Número adimensional de Damköhler
D_{eff}	Coefficiente de difusión efectivo de difusión a través del medio poroso
h	Espesor de la capa catalítica
I	Intensidad de corriente de la pila de combustible
I_{max}	Valor máximo de corriente alcanzada por la pila de combustible
k	Constante de reacción
l	Masa de platino contenida en la capa catalítica por unidad de superficie
l_{Nf}	Fracción másica de Nafion® en la capa catalítica
l_{Pt}	Fracción másica de platino en las nanopartículas catalíticas
m_c	Masa de carbón que contiene la capa catalítica
m_{Nf}	Masa de Nafion® en la capa catalítica
m_{Pt}	Masa de platino en la capa catalítica
N_M	Número de Mac Mullin
p	Presión de operación

p_{alim}	Presión de alimentación de la celda
P	Potencia suministrada por la pila
P_m	Potencia máxima
R	Resistencia
R_i	Resistencia interna de la pila de combustible
S	Superficie del electrodo
s	Coeficiente de saturación, fracción del volumen de los poros en la capa catalítica ocupado por agua líquida
T	Temperatura de operación
T_{alim}	Temperatura de alimentación de la celda
t	Tiempo
V	Caída de tensión entre los bornes de la pila
V_T	Volumen total de la capa catalítica
V_C	Volumen de carbono en la capa catalítica
V_{Nf}	Volumen de Nafion® en la capa catalítica
V_{Pt}	Volumen de platino en la capa catalítica
V_v	Volumen de huecos en la capa catalítica
w_c	Tasa de producción química de oxígeno
x	Coordenada normal al electrodo
ε	Fuerza electromotriz
φ	Módulo de Thiele
φ_v	Porosidad o fracción de volumen vacío en la capa catalítica
τ	Tortuosidad
ξ	Variable espacial adimensional, x/h

SUPERÍNDICES

m	Constante dependiente del medio poroso de la capa catalítica
n	Constante dependiente del medio poroso de la capa catalítica

TABLA DE CONSTANTES

$D_0=4.7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	Coefficiente de difusión del aire a través del agua líquida en condiciones normales, p_0, T_0 .
$F = 96485.34 \text{ C/mol}$	Constante de Faraday
$p_0=1 \text{ atm}$	Presión atmosférica, en condiciones normales
$R=8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Constante de los gases
$T_0=273.15 \text{ K}$	Temperatura en condiciones normales
$\rho_c = 2.26 \text{ gr cm}^{-3}$	Densidad del carbono
$\rho_{Nf} = 1.98 \text{ gr cm}^{-3}$	Densidad del Nafion®
$\rho_{Pt} = 21.45 \text{ gr cm}^{-3}$	Densidad del platino

ANEXO I

Diseño de una placa monopolar

Debido a la problemática presente en la homogenización de capas catalíticas de grandes áreas y a los problemas de difusividad que presentan los gases reactantes en grandes superficies se han diseñado unas placas distribuidoras de gases monopolares.

En general, una monocelda con un único MEA no puede llegar a suministrar toda la potencia que puede requerir un determinado equipo pues para potencias que no sean minúsculas se requeriría un MEA con una gran superficie de cada electrodo unitario sobre el que difícilmente podrían mantenerse unas condiciones uniformes de temperatura, alimentación de gases y evacuación del agua resultante. Realmente, cualquier electrodo presenta diferencias de densidad de corriente debidas a zonas de electrodo menos activas pero estas diferencias se acentúan cuando el tamaño de la superficie del electrodo aumenta. Para evitar la aparición de grandes áreas de baja actividad electroquímica se elaboran pilas de combustible formadas por varias monoceldas contiguas conectadas entre sí, siendo más sencillo mantener unas buenas condiciones de funcionamiento electroquímico en cada monocelda. Al conjunto se denomina stack o pila de combustible (constituido por n celdas, donde n es el número de MEAs individuales).

Los stacks realizados hasta el momento se basan en una conexión en serie de las monoceldas contiguas por medio de placas bipolares (placas que separan el ánodo de una celda del cátodo de la celda contigua). Las placas bipolares precisan ser elaboradas con un buen conductor electrónico e incorporan en una de sus caras el sistema de canales de un electrodo (normalmente formado por una canalización horadada de la placa) mientras que por la otra cara de la placa transcurre otro sistema de canales análogo para los gases de alimentación y salida del electrodo de signo contrario de la celda contigua. Por tanto, las caras opuestas de la placa bipolar están surcadas por dos canales de gases independientes que generalmente se horadan en la placa empleando un sistema de fresado. Por ello, la placa bipolar es bastante gruesa y pesada, al ser su espesor total igual a la suma de las profundidades de los canales rebajados más el grosor del material remanente que los separa.

Un diseño de placas distribuidoras de gases monopolares en vez de bipolares lleva a una disminución del grosor del material empleado reduciendo tanto el peso del stack como la cantidad de material en la placa. La placa monopolar puede configurarse como un conjunto de canales pasantes (no fresados) que calan la placa de un lado a lado

lo que reduce a más del doble el peso y grosor de la placa respecto a la configuración bipolar. Una placa monopolar de estas características continúa separando dos celdas electrolíticas contiguas y cuenta con una ranura pasante con un MEA contrapuesto a cada lado. En el conjunto ensamblado, la ranura constituye un serpentín por el que circula un mismo gas reactante que alimenta a la vez a los dos electrodos yuxtapuestos uno a cada lado de la placa. A diferencia de la placa bipolar, la monopolar está situada entre dos electrodos del mismo signo alimentados por el mismo gas y que proporcionan la misma corriente. Por tanto, la conexión eléctrica de las celdas ha de realizarse en paralelo ya que el modo de operación de cada placa monopolar será bien como ánodo o bien como cátodo [84].

En condiciones similares de alimentación, la placa bipolar y la monopolar proporcionan la misma potencia para el mismo número de celdas de igual área. Sin embargo, por su disposición en paralelo, el stack de placas monopolares, presentará una corriente de mayor amperaje y menor voltaje que el de placas bipolares. Suponiendo una monocelda con un comportamiento puramente óhmico se tiene que:

$$V = \varepsilon - IR_i$$

Donde V es la caída de tensión en los bornes de la pila, ε la fuerza electromotriz, R_i la resistencia interna de la celda e I la corriente generada en la celda.

Luego la potencia para una monocelda será:

$$P = IV = I\varepsilon - I^2R_i$$

Si se representa la potencia en términos de la intensidad se tiene una parábola invertida que presenta un valor máximo igual a $\varepsilon I_m/2$ cuando la corriente en la monocelda es $I_m = \varepsilon/2R_i$ con lo que se puede escribir como:

$$\frac{P}{P_m} = 2 \frac{I}{I_m} - \left(\frac{I}{I_m}\right)^2$$

Valor que se ha representado en la Figura 88 - línea 1

Si en vez de disponer de una única celda se configura un stack de placas bipolares de dos celdas, con la conexión eléctrica entre celdas en serie, se tiene que la

fuerza electromotriz del sistema será 2ε y la resistencia interna $2R_i$ de modo que la curva de potencia tendrá la forma (véase también la Figura 88 – línea 2):

$$\frac{P}{P_m} = 4 \frac{I}{I_m} - 2 \left(\frac{I}{I_m} \right)^2$$

De modo que en este caso la pila ofrece el doble de potencia al duplicarse el voltaje en los bornes de la pila manteniendo los mismos valores de corriente que la celda unidad.

En el caso de que las dos monoceldas estén insertadas en un stack de placas monopolares, la conexión eléctrica que se realiza entre ellas ha de ser en paralelo, luego la pila resultante tendrá la misma fuerza electromotriz ε que cada una de las celdas unidad y una resistencia interna la mitad de la resistencia interna de la monocelda ($R_i/2$) de modo que la potencia resultante será (véase también Figura 88 – línea 3):

$$\frac{P}{P_m} = 2 \frac{I}{I_m} - \frac{1}{2} \left(\frac{I}{I_m} \right)^2$$

En este caso, el máximo de potencia también coincide con el doble del producido para una monocelda pero esta potencia máxima se produce al duplicarse la intensidad de corriente para un mismo valor de voltaje que la celda unidad.

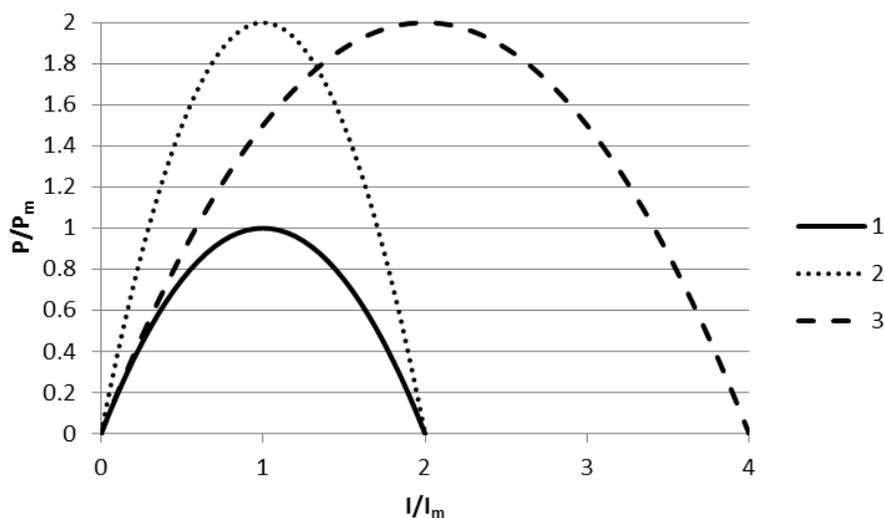


Figura 88. Comparativa de la potencia generada por una monocelda (línea 1), y la de la pila compuesta por dos celdas conectadas en serie empleando placas bipolares (línea 2) o conectadas en paralelo utilizando placas monopolares (línea 3).

En definitiva, el stack de placas bipolares proporciona un mayor voltaje pero a intensidades bajas (las mismas que la celda unitaria) mientras que un stack de placas monopolares sirve para proporcionar mayores intensidades de corriente pero a bajo potencial.

Otra de las diferencias entre la placa monopolar y la bipolar radica en la cantidad de gas demandada en el canal. Por el canal generado por la ranura de la placa monopolar debe suministrarse el doble de gas que por cada uno de los canales de la placa bipolar ya que alimenta a dos electrodos colindantes (un canal sirve a dos electrodos), de manera que ambos tipos de placas presentan una dinámica de fluidos distinta. La pila de combustible de placas monopolares que demanda el doble de combustible requiere duplicar la velocidad media del gas reactivo, esto no afecta significativamente al régimen del flujo pero si al esfuerzo viscoso. Si se mantienen los canales de igual grosor, una mayor caudal de gas conlleva un mayor esfuerzo viscoso sobre las paredes aumentando la evacuación del agua condensada en las paredes [84].

Ensayos

Para examinar la operatividad y el futuro desarrollo de las placas monopolares se han elaborado dos placas monopolares en monoserpentín con acero inoxidable (véase la Figura 89) para ser utilizadas en la celda de combustible de 50 cm² (FC-50-02, Quintech) [85] [86]. En el LFF-UNED se ha elaborado un stack de placas monopolares con tres MEAs, empleando dos placas monopolares como las representadas en la Figura 89 y utilizando como cierre y soporte del sistema las placas de la monocelda de combustible de 50 cm² ya disponible en el laboratorio.

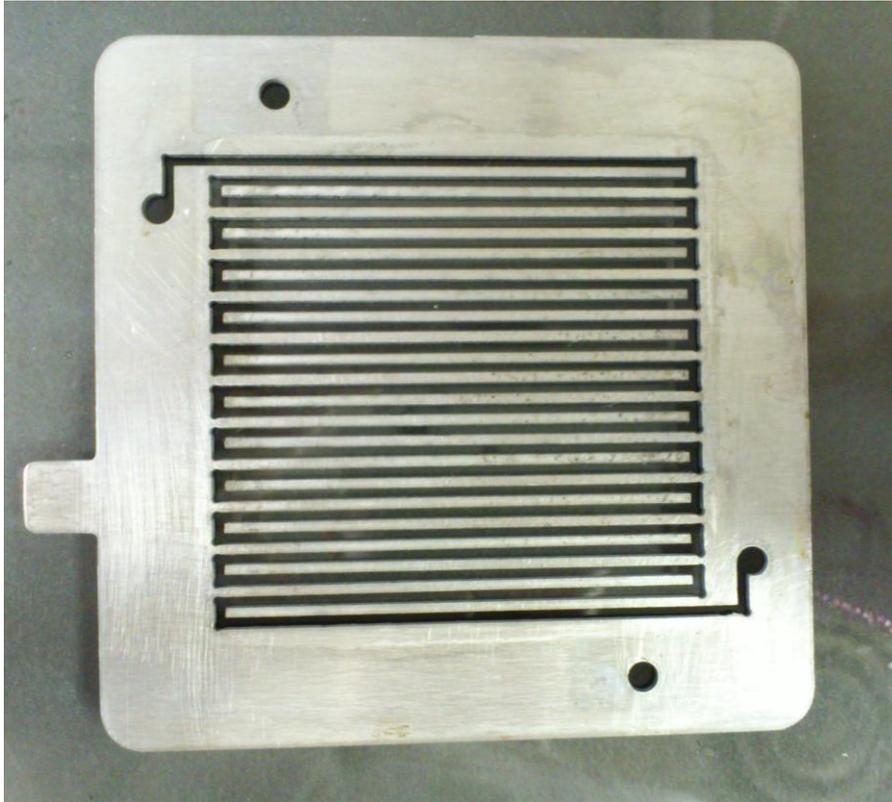


Figura 89. Placa monopolar para MEAs de 50cm² realizada en acero inoxidable que ha sido ensayada en el LFF-UNED.

Los tres MEAs de 50 cm² empleados tenían una misma carga de 0.01 mg_{Pt} cm⁻² (sobre TP-CMPL) por electrodo y usaban la membrana de Nafion® N212 como electrolito (véase la elaboración de los MEAs descrita en la sección 3.2.1). Como juntas de sellado se han empleado las juntas de silicona propias de la celda de combustible comercial de 50 cm² que han sido modificadas para que la silicona no llegue a cerrar la hendidura que permite el acceso del gas al monoserpentín de la placa monopolar.

El método de ensamblaje de todos los elementos se muestra en la Figura 90 en la que se presenta una imagen de los elementos y la posición de los mismos. El orden de disposición de los componentes ha sido el siguiente:

- Placa soporte que actúa como ánodo (hidrógeno) - comercial
- Junta de sellado
- MEA
- Junta de sellado
- Placa monopolar que actúa como cátodo (oxígeno)

- Junta de sellado
- MEA
- Junta de sellado
- Placa monopolar que actúa como ánodo (hidrógeno)
- Junta de sellado
- MEA
- Junta de sellado
- Placa soporte que actúa como cátodo (oxígeno) - comercial

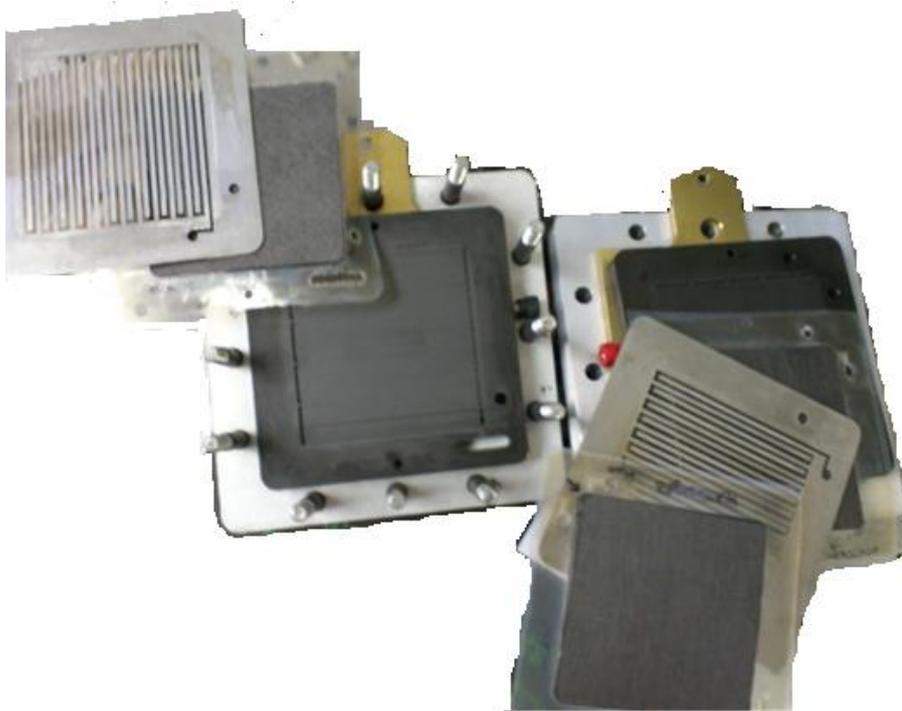


Figura 90. Stack de placas monopolares abierto tras la realización de los ensayos.

Para cerrar el stack se aplica un par de apriete de 2.5 N m a los tornillos pasantes que dispone la celda comercial empleada como soporte del sistema. Uno de los aspectos a resolver en las siguientes placas monopolares son las conexiones eléctricas (paralelo), de modo que las nuevas conexiones permitan una conexión automática y con la mínima resistividad posible entre placas de igual polaridad, así se evita el uso de sistemas que introducen una elevada resistividad como el que se muestra en la Figura 91.

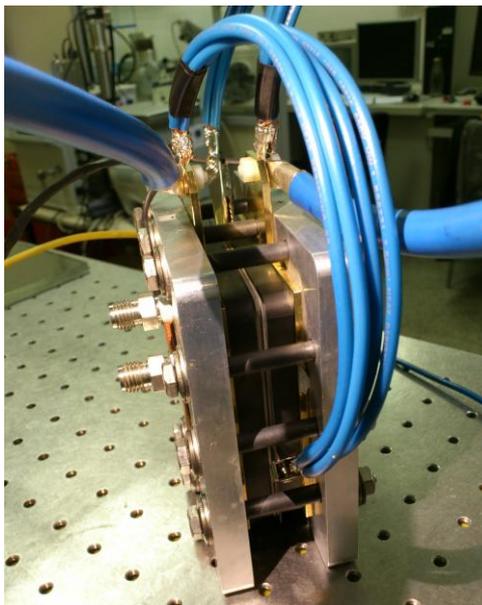


Figura 91. Las conexiones eléctricas entre placas de igual polaridad, aspecto que debe optimizarse.

El stack monopolar se ha operado con hidrógeno y oxígeno en autohumidificación a 40 °C y presión atmosférica. La selección de estos parámetros es debida a que la celda no presenta una buena estanqueidad a elevadas presiones y a que ya se tienen resultados para monoceldas equivalentes en estas mismas condiciones, pudiéndose realizar una comparativa del stack frente a sus monoceldas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 92.

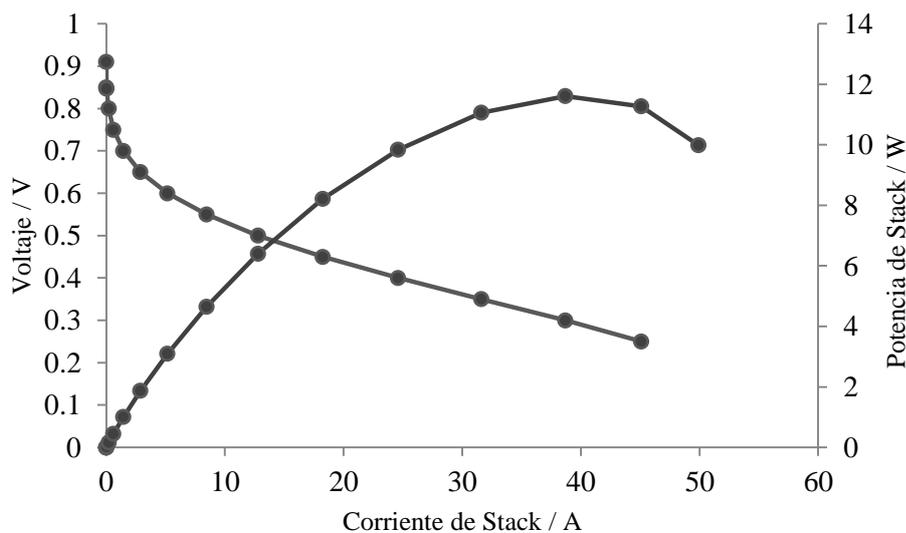


Figura 92. Resultados obtenidos para el stack de placas monopolares de tres MEAs de 50 cm².

Los resultados representados en la Figura 92 no presentan el comportamiento teórico mostrado en la Figura 88, para verlo se comparan en la Figura 93 los resultados obtenidos con un solo MEA (sección 3.3.1) con los obtenidos con el Stack de tres celdas de placas monopolares

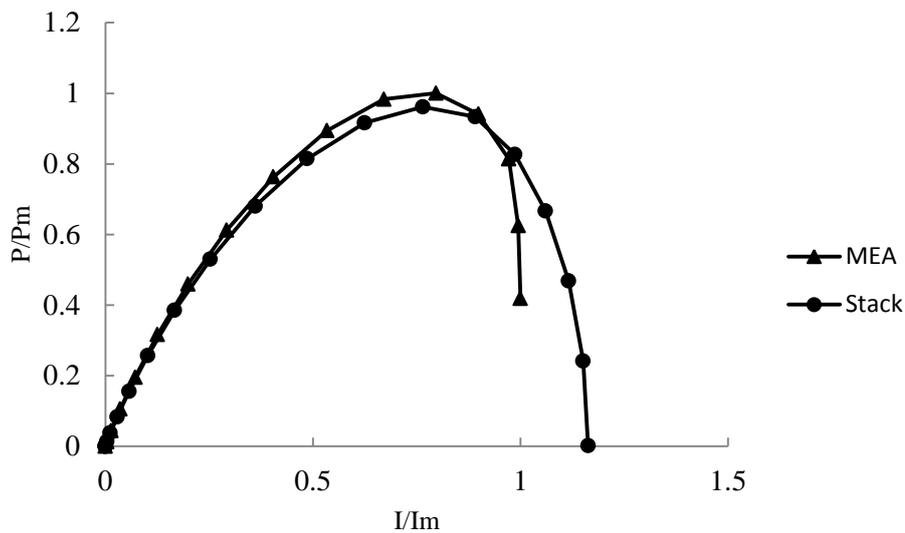


Figura 93. Comparativa de la potencia generada por un MEA (monocelda) y por el stack de placas monopolares de 3 celdas.

La respuesta obtenida para la monocelda y para el stack son muy semejantes, el stack debería triplicar el valor de su potencia a costa de triplicar su intensidad de operación, pero el stack se está comportando cómo si sólo llegará a operar correctamente una de las tres celdas. Este comportamiento defectuoso puede ser debido a una serie de factores no tenidos en cuenta en esta primera versión experimental y que se exponen a continuación:

- Distribución de gases no uniforme que se presenta al emplear placas distribuidoras de gases con distinta geometría: las placas monopolares son monoserpentes mientras que las placas terminales (celda comercial) son serpentes de 6 canales que presentan distinto ancho de canal. Este hecho, añadido a que se opera a presión atmosférica, hace que el gas no se distribuya uniformemente por la superficie de los tres MEAs pudiendo quedar zonas inactivas. La alimentación de las tres celdas se realiza a través

de un único canal con lo que en el caso de que esté obstruida alguna placa distribuidora en algún punto, como con una gota de agua generada, dejaría de operar circulando el gas por las de camino más fácil.

- Conexión eléctrica no optimizada que incrementa sustancialmente la resistividad del sistema
- Problemas de crossover (mezcla de gases reactivos: hidrógeno y oxígeno): se han detectado en algunos de los ensamblajes siendo debidos a una mala estanqueidad del sistema causada por algún problema de ensamblado de juntas o de la ruptura de alguna de las membranas de los MEAs.

De este modo se ha realizado una primera toma de contacto con un stack de placas monopolares de tres MEAs detectando problemas iniciales para tener en cuenta en el desarrollo final del sistema tales como son la mejora de la conectividad eléctrica, el desarrollo de placas monopolares de idéntica geometría y una adecuada estanqueidad.

Contribuciones Científicas

Artículos

S. Martin, B. Martinez-Vazquez, P.L. Garcia-Ybarra y J.L. Castillo: “Peak utilization of catalyst with ultra-low Pt loaded PEM fuel cell electrodes prepared by the electrospray method”. *Journal of Power Sources*, vol. 229 (2013) 179-184. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.029

B. Martinez-Vazquez, D.G. Sanchez, J.L. Castillo, K.A. Friedrich y P.L. Garcia-Ybarra: “Scaling-up and characterization of ultralow-loading MEAs made-up by electrospray”. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40 (2015) 5384-5389. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.111

Patente

Inventores: García Ybarra, Pedro Luis, Castillo Gimeno, Jose Luis y Martínez Vázquez, Beatriz

Título: “Pila con Electrolito Polimérico”.

País de prioridad: España:

N. de solicitud: P201431260 PCT/ES2015/070633 Fecha de presentación: 28/08/2014

Entidad titular: Universidad Nacional de Educación a Distancia – UNED

Comunicaciones a Congresos

S. Martin, B. Martinez-Vazquez, P.L. Garcia-Ybarra y J.L. Castillo: “Nanostructured catalytic layers for fuel cell electrodes prepared by electrospray”. Póster presentado en la *European Aerosol Conference, EAC2012*, Granada (España), 2 – 7 de septiembre de 2012.

S. Martin, B. Martinez-Vazquez, P.L. Garcia-Ybarra y J.L.Castillo: “Nanostructures deposits formed by electrospray deposition of liquid suspensions”. Comunicación presentada en el *1st Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology, RICTA 2013*, Évora (Portugal), 1 – 3 de julio de 2013.

S. Martin, B. Martinez-Vazquez, P.L. Garcia-Ybarra y J.L. Castillo: “Dry deposition of electrosprayed liquid suspensions”. Póster presentado en la *European Aerosol Conference, EAC2013*, Praga (República Checa), 1 – 6 de septiembre de 2013.

B. Martinez-Vazquez, D.G. Sanchez, J.L. Castillo, K.A. Friedrich y P.L. Garcia-Ybarra: “Scaling-up and characterization of ultralow-loading MEAs fabricated by Electropray”. Póster presentado en la *European Hydrogen Energy Conference EHEC 2014*, Sevilla (España), 12 – 14 de marzo de 2014

B. Martinez-Vazquez, D.G. Sanchez, J.L. Castillo, K.A. Friedrich y P.L. Garcia-Ybarra: “Scaling-up and characterization of ultralow-loading MEAs fabricated by Electropray”. Póster presentado en el *International Workshop on PEMFC Stack and Stack Component Testing 2014*, Stuttgart (Alemania), 3 – 4 de junio de 2014.

J.L. Castillo, S. Martin, B. Martinez-Vazquez y P.L. Garcia-Ybarra: “Granular Materials Preparation from Electrosprayed Liquid Suspensions”. Póster presentado en *Aerosol Technology, AT2014*, Karlsruhe (Alemania), 16 – 18 de junio de 2014.

P.L. Garcia-Ybarra, S. Martin, B. Martinez-Vazquez y J.L. Castillo: “Electrohydrodynamic atomization of liquid suspensions for preparation of catalytic materials”. Comunicación presentada en la *II Reunión Ibérica de Ciencia y Tecnología de Aerosoles, RICTA2014*, Tarragona, 7 – 9 de julio de 2014.

J.L. Castillo, S. Martin, B. Martinez-Vazquez y P.L. Garcia-Ybarra: “Electrosprayed Aerosols Forming Granular Materials from Nanoparticles”. Comunicación presentada en la *International Aerosol Conference IAC2014*, Busan (Corea del Sur), 28 de agosto – 2 de septiembre de 2014.

B. Martinez-Vazquez, D.G. Sanchez, J.L. Castillo, K.A. Friedrich y P.L. Garcia-Ybarra: “Characterization of ultra-low loading MEAs prepared by electrospray with different loads”. Presentación oral en el *Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible, Iberconappice 2014*, Barcelona (España), 15 – 17 de octubre de 2014.

J.L. Castillo, B. Martinez-Vazquez y P.L. Garcia-Ybarra: “Synthesis of catalytic materials from controlled deposition of electrosprayed inks”. Comunicación presentada en *Aerosol Technology, AT2015*, Tampere (Finlandia), 15 – 17 de junio de 2015.

J.L. Castillo, B. Martinez-Vazquez, y P.L. García-Ybarra: “Optimization of catalytic layers prepared from the deposition of electrosprayed inks”. Póster presentado en *3rd*

Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology, RICTA 2015, Elche (Alicante), 29 de junio – 1 de julio de 2015.

J.L. Castillo, B. Martinez-Vazquez y P.L. Garcia-Ybarra: “Catalytic performance of porous materials prepared from the deposition of electrosprayed inks”. Póster presentado en la *European Aerosol Conference, EAC-2015*, Milán (Italia), 6 – 11 de septiembre de 2015.

EXTENDED SUMMARY

Ph.D. THESIS
EXTENDED SUMMARY

**DEVELOPMENT AND EVALUATION OF
POLYMERIC FUEL CELL (PEM) WITH
ULTRALOW PLATINUM LOADING**



Beatriz MARTINEZ-VAZQUEZ

Advisors: Prof. Jose L. Castillo and Prof. Pedro L. Garcia-Ybarra

Departamento de Física Matemática y de Fluidos
Facultad de Ciencias
Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED
Madrid, Spain

November 2015

INTRODUCTION

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is a promising technology for electricity delivery from the electrochemical reaction of hydrogen and oxygen. These fuel cells may have a wide variety of applications ranging from portable to stationary power supplies.

The Membrane Electrode Assembly (MEA, two electrodes separated by a polymeric membrane) is the basic component of a PEMFC. One of the electrodes (anode) is fed with hydrogen and the other (cathode) with oxygen or air. The membrane plays the role of the electrolyte. The hydrogen adsorbed at the anode provides the electrons for the external circuit; the protons are transported through the membrane to the cathode where they react with the adsorbed oxygen taking electrons from the external line and closing the circuit. Water is the only reaction product. The advantages of hydrogen PEMFC are: simple design, moderate working temperature (40-80 °C) and environmentally friendly with no pollutant emissions.

One of the major factors limiting the large-scale commercialization of PEMFC is the platinum loading in the electrode catalyst layers whose prize in a mass production scenario represents about 30 to 40% of the total cost of the FC. The high cost of platinum which is the base precious-metal for pure and alloyed electrocatalysts is an economic barrier that could be overcome by designing effective electrodes with a very low amount of Pt. Moreover clever design, composition and morphology of the MEA are needed to balance the electron current (from the catalytic layers and the external circuit) and the proton current (from the anode to the cathode). The goal is to decrease the amount of platinum in the electrodes without sacrificing the performance of the fuel cell. Different coating methods as dry spraying [1], magnetron sputtering [2] and screen printing [3] are being developed to prepare electrodes with a low platinum loading and to improve the platinum utilization.

This Ph.D. work deals with the electrospray technique to prepare nanostructured electrodes with a very low Pt loading. The combination of highly porous catalyst layers forming the MEA electrodes and an optimal dispersion of Pt on these layers leads to a large Pt utilization and to a reduction of the required amount of Pt to build the FC. Moreover, the addition of an adjusted amount of ionomer (Nafion®, the same material used for the polymeric membrane) to the electrodes provides the links needed to have a

balanced proton current. The electrospray technology for MEA production which has been developed in the Laboratorio de Fisica de Fluidos (LFF-UNED, Laboratory of Physics of Fluids) improves noticeably the performance of state-of-the-art hydrogen based Fuel Cells. As reported in a series of papers [4][5][6][7][8], this methodology allows the preparation of nano-structured catalytic layers with ultra-low Pt loadings and uniform thickness. Fuel cell electrodes are prepared using an electrospray to atomize the catalytic ink. The ink consists of platinum supported on 50 nanometers carbon particles in Nafion®-alcohol solutions. The alcohol in the tiny ink droplets formed by the electrospray evaporates very quickly leaving a dry residue of nanoparticles and Nafion® which is collected on a substrate forming a rather open and porous deposit. The resulting catalytic layers have nanostructured fractal morphologies with dendrites formed by clusters (about 100 nm diameter) of a few single Pt/C particles linked to Nafion®. High efficiency of the electrodes formed in this way is caused by the elevated porosity and fractal structure of these deposits providing high catalytic exposure to reactant gases and by the combination of connected carbon nanoparticles (which provide the electronic transport) with Nafion® contacts (for the proton transport). Following these trends, the electrodeposition method has been used to generate all the catalytic layers tested in this work.

Thus the main objectives of this study are:

- The development and evaluation of the electrospray technique as an accurate method to prepare catalytic layers with ultra-low platinum loading to be used as high efficiency electrodes in PEM fuel cells, and
- The analysis of the performance of the electrodes as a function of the overall Pt load in the catalytic layer, the ratio of Pt in the nanoparticles, and the ratio of Nafion® in the electrode.

Ph.D. THESIS STRUCTURE

The manuscript is divided in 5 chapters plus a Section with the main conclusions and an Annex.

Chapter 1 is an Introduction basically devoted to expose the main features of fuel cells.

Chapter 2 describes the materials and the usual elaboration methods employed in most of the tests during this essay. In the following chapters, in case that any particular procedures and/or different materials are used in a given section, these data are listed in the corresponding section.

The feasibility of scaling-up the electro spray technique to produce larger (commercial size) electrodes is analyzed in Chapter 3. To this end, some changes in the electro spray set-up are implemented to elaborate catalytic layers of different sizes. Previous works were restricted to test 5 cm² electrodes [6][9], whereas in this Chapter 25 cm² and 50 cm² squared electrodes have been prepared keeping the same morphological features of the deposit. The performance of the larger electrodes is compared with the results obtained with the smaller electrodes. Moreover, the performance under different operation conditions is evaluated in detail for 25 cm² electrodes.

For the smaller electrodes (5 cm²), the dependence of the MEA performance on the composition of the catalytic layers is discussed in Chapter 4. First, different catalytic layers are prepared using carbon nanoparticles with a 10% weight ratio of platinum (denoted as 10% Pt/C) and a Nafion® weight ratio of 50% (that is, the same weight of Nafion® and Pt/C nanoparticles in the ink and in the resulting deposited layer) leading to electrodes with a platinum load between 0.0025 mg_{Pt} cm⁻² and 0.04 mg_{Pt} cm⁻². Later on, nanoparticles with different platinum ratios (% Pt/C) are used to prepare electrodes with platinum loads from 0.01 mg_{Pt} cm⁻² to 0.16 mg_{Pt} cm⁻². Furthermore, the ratio of Nafion® in the ink is also varied and the influence on the electrode performance is characterized. At the end of the Chapter two models are elaborated: one model considers the local balance of diffusion-reaction for oxygen in the cathode to obtain the intensity provided by the fuel cell. The oxygen reaction rate (proportional to the density of Pt active sites in the cathode) should be balanced by the oxygen diffusion in the

porous structure to reach these active sites. In another model, the performance of the electrodes as a function of the Nafion® ratio is analyzed. The predictions provided by these two models fit well with the experimental measurements.

Chapter 5 examines the performance of the largest MEAs (25 cm²) under different working conditions. Electrodes formed by 20% Pt/C nanoparticles; different platinum loads (0.02 mg_{Pt} cm⁻² and 0.04 mg_{Pt} cm⁻² platinum loads) and several ratios of Nafion® were prepared at LFF-UNED. The electrodes are tested at the Institut für Technische Thermodynamik of the Deutsches Zentrum Für Luft und Raumfahrt (DLR, Stuttgart, Germany). The DLR benchmark testing facility has a cell with a 7×7 segmented anode which allows measuring the current intensity on each section and a rather complete characterization of the fuel cell performance.

The main conclusions of this work are summarized in an independent Section.

Finally, the annex provides the details for the design of monopolar plates that reduces weight and size of fuel cell stacks.

METHODS AND RESULTS

The methodology and the most representative results of this Ph.D. thesis are summarized here.

The electrospray technique applied in this study produces the electro-atomization of a catalytic ink (a colloidal suspension of catalyst particles in a volatile solvent) under the presence of a voltage difference between the ejector needle and a collecting substrate. The ink is forced to flow at a constant rate through the needle and a Taylor-cone is formed at the needle exit. The jet emerging from the cone tip breaks down in a nearly mono-disperse spray of tiny charged droplets carrying some catalyst particles [10]. During the droplet flight from the needle to the collector, the charge of the droplets prevents coagulation. Moreover, as the solvent in the droplets evaporates, the repulsive electrostatic forces may overcome surface tension leading to the appearance of a Taylor-cone-like deformation on the droplet surface through which the droplet discharges by emitting smaller charged micro-droplets (a phenomenon referred

commonly as Coulomb fission or explosion) [11]. If the droplet flight time is long enough (i.e., the needle-substrate distance is large enough), this process continues until the solvent of the droplets evaporates completely leaving a residue of dry catalyst particles with Nafion® which is collected on the substrate forming a granular material. Consequently, each droplet evolves from the micrometric size when the spray is formed at the nozzle down to the dry residue (particles of nanometric size) near the substrate. By following all the above guidelines, this methodology is used during this work to elaborate controlled nanostructured catalyst layers with ultra-low Pt loadings for use in electrodes of PEMFC.

The catalyst inks to be electro sprayed are prepared by mixing Pt/C nanoparticles (QuinTech) as catalyst, ethanol (96% v/v, Panreac) as solvent and Nafion® (Aldrich, 5wt.% in lower aliphatic alcohols and water) as ionomer. The concentration of the catalyst ink was taken as 7.5 mgPt/C per ml of ethanol because the resulting suspension can be electro sprayed in the stable cone-jet mode [12]. Prior to its electro spray ejection, the catalyst ink was subjected to ultrasonic stirring during 2 hours with a polymeric surfactant for dispersing the Pt/C catalyst particles. Electrodes were prepared by electro spraying the catalyst ink on a Gas Diffusion Layer (GDL) with carbon microporous layer (mainly TP-CMPL, QuinTech) facing the ejector needle. MEAs were elaborated by sandwiching a Nafion® membrane (mainly 212, Dupont) between two electrodes without the need of hot-pressing.

In previous studies, 5 cm^{-2} electrodes with $0.01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ loading (using 10% Pt/C) and a 50_{wt}% ratio of Nafion® were characterized in a test cell with dry hydrogen/oxygen feeding gases at atmospheric pressure and 40 °C. Under these conditions, the cell delivered a maximum power density of about 200 mW cm^{-2} with an overall Pt-utilization about $10 \text{ kW g}_{\text{Pt}}^{-1}$. Under more suitable conditions (4.4 bar absolute pressure and 70 °C) a platinum utilization in the interval 30-35 $\text{kW g}_{\text{Pt}}^{-1}$ was reached [6].

In this work, larger electrodes are elaborated changing some electro spray parameters: varying the needle-substrate distance from 7 cm to 11 cm and to 13 cm to prepare catalytic layers of 5 cm^2 , 25 cm^2 and 50 cm^2 , respectively. In all cases the electro spraying flow-rate is maintained at 0.2 ml h^{-1} and the voltage difference between the needle and the collecting substrate is around 12 kV.

Thus, symmetric MEAs of larger size were prepared sandwiching a Nafion® 212 membrane between two equal electrodes ($0.01 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$, 50_{wt%} Nafion®) using 10% Pt/C nanoparticles. The performance of these MEAs in the FC have been initially characterized feeding the cell with dry hydrogen/oxygen at atmospheric pressure and 40 °C to compare the results with the previous studies for 5 cm² electrodes. This comparative is depicted in Figure 1 showing similar relative performances for the three electrode sizes and delivering a power density of around 200 mW cm⁻² that corresponds to an overall specific power of about 10 kW g_{Pt}⁻¹.

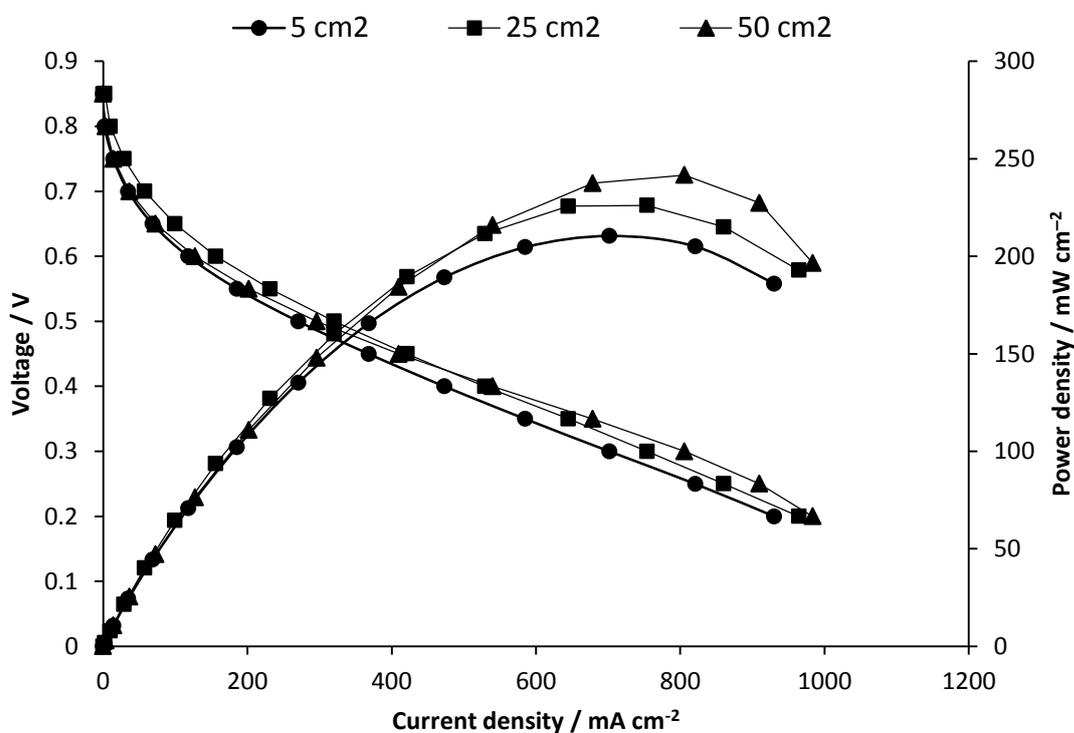


Figure 1. Comparison of the current-voltage characteristics and power density curves obtained with symmetric MEAs with the same Pt loading of $0.01 \text{ mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ in each electrode and different active areas. The cells were fed with dry H₂/O₂ at 40 °C and atmospheric pressure.

Given the success of the scalability process a series of experiments were implemented aiming to assess the behaviour of these catalytic layers as 25 cm² PEMFC electrodes. MEAs with different compositions were tested under a broad range of different operational conditions. These tests were carried out at DLR during a summer

stay. The home-made test bench at DLR allows an automatic control of pressure, temperature, gas flow rates and humidity. The relative humidity (RH) of the inlet reactants was controlled by passing the gases through a sparger submerged in a heated water filled bottle.

Two series of experiments were performed on two different test-stations at DLR. First, to assess the effects of membranes with different thickness, MEAs with Nafion® 212 (MEA1) and Nafion® 211 (MEA2) membranes were compared and tested in experiments with hydrogen-oxygen and hydrogen-air feeding gases at different pressures, temperatures and degrees of humidification. The tests were conducted by using the in-house fuel cell hardware at DLR. Moreover, a segmented cell [13] was used to visualize the drying effects [14][15][16] experienced by a Nafion® 212 MEA fed with hydrogen and air at atmospheric pressure and low to medium humidification levels.

The characterization of the local current distribution was carried out using a segmented bipolar plate [13]. This segmented plate was located at the anode side providing separate values for current on each of the 49 independent segments. In the experimental data, the current distributions are given in terms of absolute values of the current density. This allows an easy comparative evaluation of current density distributions at different working conditions.

Figure 2 compares the performance of a 25 cm² MEA with Nafion® 212 and previous results conducted with a 5 cm² MEA. In both cases, the working conditions were the same, absolute pressure: 4.4 bars, temperature: 70 °C, feeding gases: dry H₂/O₂ operating under self-humidification. Both MEAs show very similar performances without any sign of penalty due to the scaling-up. The maximum performance reaches up to near 600 mW cm⁻² that accounting for the overall 0.02 mg_{Pt} cm⁻² (cathode plus anode) loading leads to a platinum utilization of 30 kW g_{Pt}⁻¹. The study was also extended to humid feeding gases with a relative humidity ranging from 10% to 50%. In all cases, a classical Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) analysis was performed and revealed that the ohmic resistance was almost unaffected by the humidity.

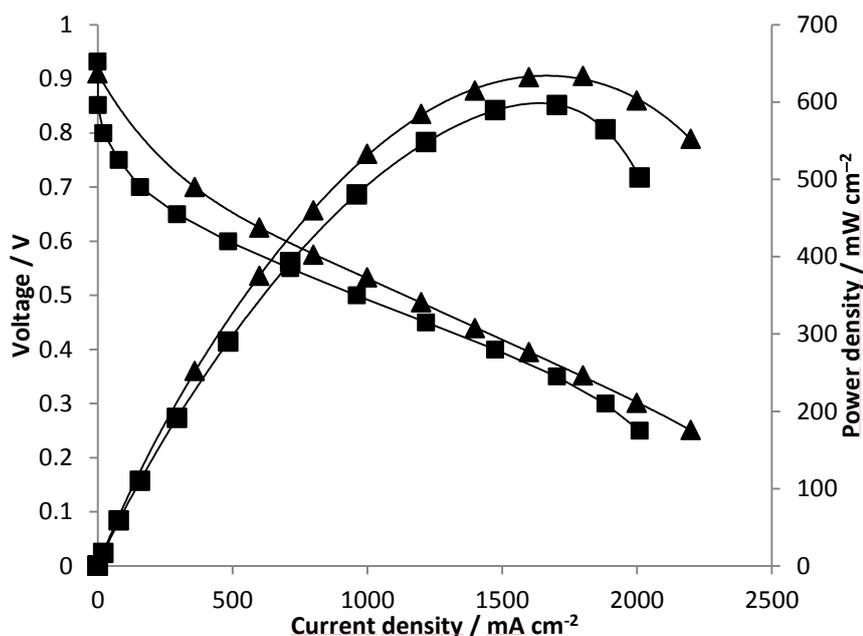


Figure 2. Current-voltage characteristics (left axis) and power density (right axis) for symmetric MEAs with a Pt loading of $0.01 \text{ mgPt cm}^{-2}$ on each electrode ($0.02 \text{ mgPt cm}^{-2}$ overall loading), Nafion® 212 membrane and two different sizes: 25 cm^2 (\blacktriangle), 5 cm^2 (\blacksquare). Data for a temperature of $70 \text{ }^\circ\text{C}$ and 4.4 bar total pressure with dry H_2/O_2 feeding gases.

Initially, oxygen was used as reactant gas to compare with previous results obtained with 5 cm^2 electrodes, and to detect possible performance losses derived from the scale-up process. The results of the tests show the same performances of the electrodes irrespectively of their size. Thus, at the “worst” working conditions ($40 \text{ }^\circ\text{C}$, ambient pressure and no humidification of inlet gases), a high utilization of platinum, about 10 kW g^{-1} , was reached by the MEAs of the three different sizes tested (Figure 1). Moreover, when the MEAs were working at higher temperature ($70 \text{ }^\circ\text{C}$) and larger absolute pressure (4.4 bar) the platinum utilization increased up to $30 \text{ kW g}_{\text{Pt}}^{-1}$ (Figure 2). No significant improvements were observed by external humidification of the feeding gases.

MEAs with a Nafion® 211 membrane (MEA2) were also tested under similar conditions. Comparison with the results for the membrane Nafion® 212 (MEA1) shows that the performance of both membranes displayed large differences during the test conducted at $40 \text{ }^\circ\text{C}$ and 1.2 bar absolute pressure, as expected. In fact, the maximum performance of the Nafion® 211 membrane in this case exceeds by more than 50% the maximum obtained with the membrane Nafion® 212 (Figure 3). However, during the

tests run at higher pressures (4.4 bar absolute pressure), both membranes show quite similar performances in spite of the difference in thickness. Therefore, the advantage of using thinner membranes is manifest at atmospheric pressure (Figure 3) but no differences were observed at the high absolute pressures (4.4 bar) investigated in this work.

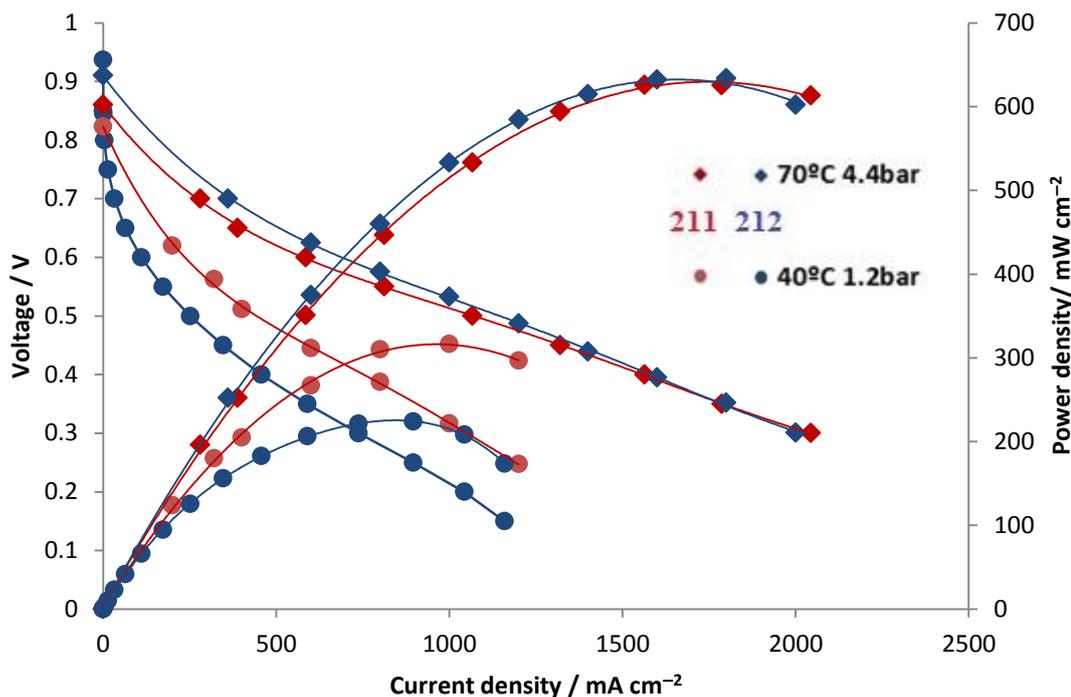


Figure 3. Comparison of MEAs with different membrane thickness and the same overall Pt loading of $0.02 \text{ mgPt cm}^{-2}$, with the stoichiometries fixed to $\lambda_{O_2} = 2.5$, $\lambda_{H_2} = 1.5$ operating at: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ & 1.2 bar (circles), and at $70 \text{ }^\circ\text{C}$ & 4.4 bar (rhombus). Current-voltage (left axis) and power density (right axis) curves. Red symbols: Nafion® 211 ($25.4 \text{ }\mu\text{m}$). Blue symbols: Nafion® 212 ($50.8 \text{ }\mu\text{m}$).

Another series of experiments were conducted to show the reduction in performance when oxygen is replaced by air as feeding gas (MEA3). It is remarkable that a minimum degree of humidification was needed to get a stable operation with air, below this minimum humidification level it was not possible to find values of the reactant flow rates capable of providing a continuous power generation. These results are plotted in Figure 4, where the EIS analysis at 360 mA cm^{-2} was performed in both cases and is shown in the upper inset for comparison. The EIS analysis shows that although the high frequency intercept, giving the total ohmic resistance, is about the

same 0.005Ω for oxygen and air, as is to be expected, the charge transfer resistance increases by more than twice when air is used instead of oxygen as reactant gas.

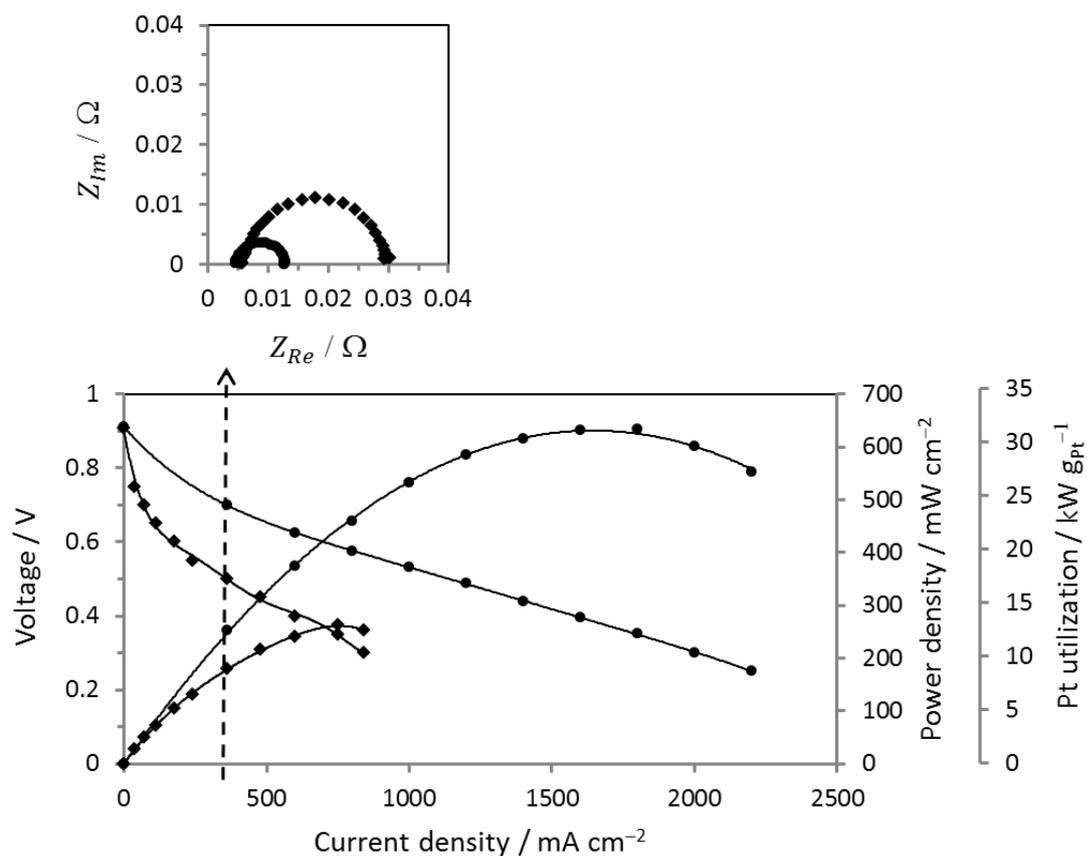


Figure 4 Current-voltage characteristics (left axis) and power density (right axis) for the symmetric MEA3 with an overall Pt loading of $0.02 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ and a Nafion® 212 membrane fed with hydrogen $\lambda_{\text{H}_2} = 1.5$. Comparison of feeding with oxygen $\lambda_{\text{O}_2} = 2.5$ (●) and air $\lambda_{\text{Air}} = 2$ (◆). Data for a temperature of $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 4.4 bar absolute pressure and 15% relative humidity in the feeding gases. The upper inset represents the EIS analysis of both cases at 360 mA cm^{-2} current density (dashed vertical line) obtained in galvanostatic operation mode.

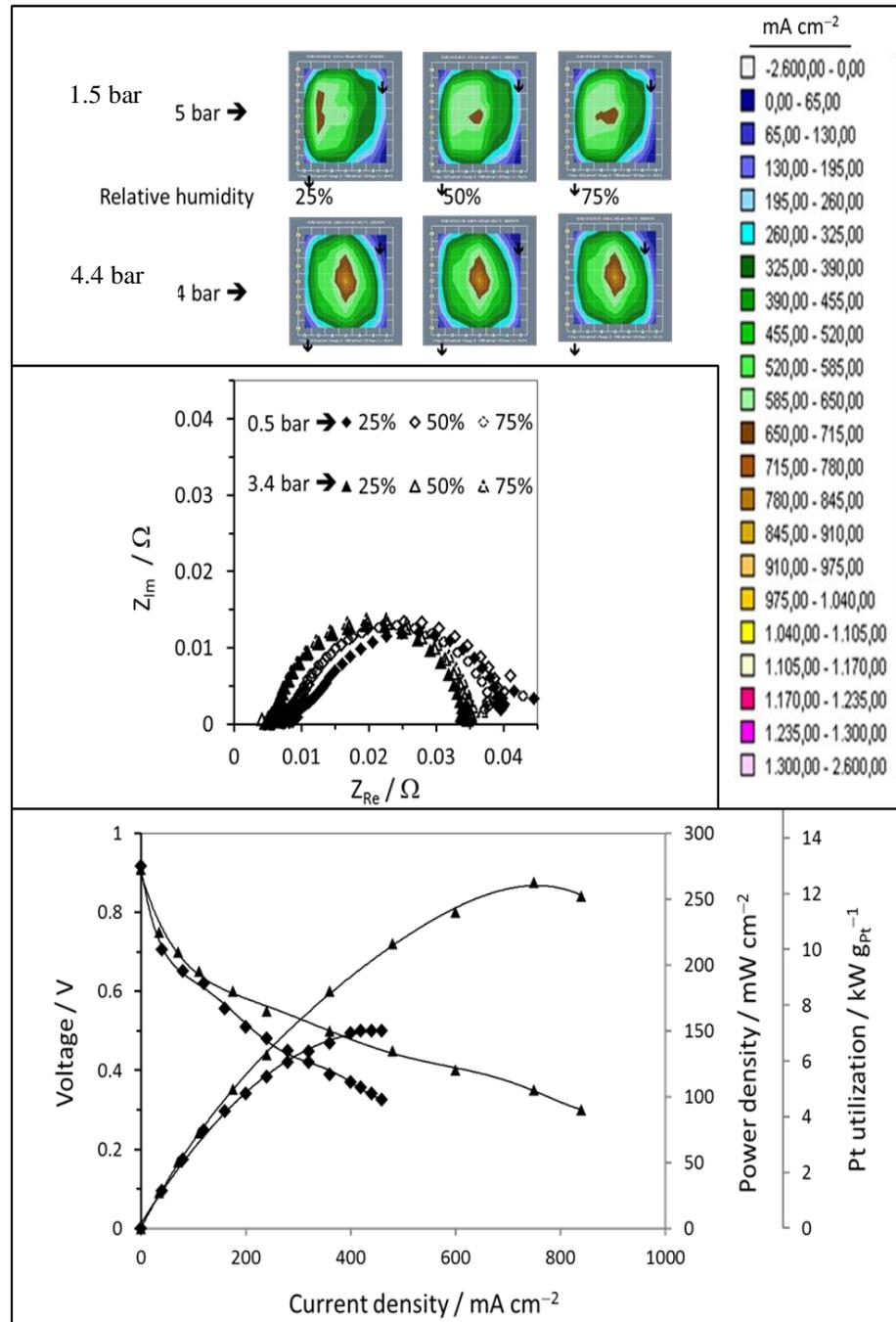


Figure 5. Lower plot: Current-voltage characteristics (left axis) and power density (right axis) for the symmetric MEA3 with an overall Pt loading of $0.02 \text{ mgPt cm}^{-2}$ and a Nafion® 212 membrane fed with hydrogen/air at 25% relative humidity. Data for a temperature of $70 \text{ }^\circ\text{C}$ and two different absolute pressures: 1.5 bar (rhombus) and 4.4 bar (triangles). Middle plot shows the EIS analysis and upper plot depicts the current distribution in the segmented anode, both in galvanostatic mode at constant current density (360 mA cm^{-2}) and different pressure and relative humidity as indicated.

On the other hand, a segmented cell has been used to get the characteristic curves when the oxidant gas was air, under two pressure conditions, 4.4 bar and 1.5 bar

absolute pressure, and 70 °C (Figure 5). The use of the segmented cell has allowed obtaining the distribution of the current density over the anode surface and its variations under different levels of external humidification. The variation of the current density distribution along the polarization curves was also observed together with the differences associated with changes in the working pressure. At relatively high pressures, a rather symmetric distribution was observed with a maximum current density well centered on the middle of the electrode whereas at atmospheric pressure this maximum is displaced towards the gas outlet region, probably due to poorer humidifying conditions in this case (see Figure 5).

Furthermore, the homogeneity of the catalytic layers was tested by getting the Energy Dispersive X-ray (EDX) spectra at different locations on the surface of the layer. The results of a typical scanning are shown on Table 1 confirming the rather even distribution (in weight percentage) of the different elements on the surface of the deposited layer [8].

% weight									
F	49.58	51.21	52.38	51.62	51.33	56.21	52.02	54.10	54.14
C	36.68	35.49	33.18	34.66	35.10	29.03	34.84	32.43	32.43
Pt	3.15	2.56	3.29	3.04	3.44	2.97	2.29	2.28	2.28
S	0.88	0.92	1.13	1.02	0.79	1.49	0.96	1.11	1.11
O	9.71	9.73	10.02	9.65	9.35	10.31	9.88	10.08	10.08

Table 1. EDX spectra at several locations on the surface of a catalytic layer of 25 cm² with a Pt loading of 0.01 mg_{Pt} cm⁻² grown by electrospray deposition. On each column of values, the drawing of the first row indicate the approximate location. For a good test of homogeneity, the spectra were obtained along the periphery and on the center of the layer

These results confirm that the scale up of the electrospray technique is quite straightforward, and may become a competitive option for mass production of commercial PEM fuel cell electrodes.

Aiming to increase the nominal power of the cell, a series of experiments changing the electrode load were performed. The electrode load analysis was first carried out using 10% Pt/C nanoparticles; furthermore, to reduce the deposition times and also to optimize the thickness of the catalytic layer, different nanoparticles (20% Pt/C, 50% Pt/C and 70% Pt/C) were used. The amount of Nafion® in the catalytic layer in all these cases was maintained at 50_{wt}% to compare with earlier studies [5][6].

The effect of the electrode load was studied at UNED employing the smallest electrodes (5 cm²). MEAs were elaborated sandwiching a Nafion® 212 membrane between two electrodes with the same platinum loading. These measures were carried out at 70 °C and 4.4 bar (absolute pressure) feeding the cell with dry H₂/O₂ ($\lambda_{\text{H}_2}=1.5$ and λ_{O_2} in self-humidification mode) [6][8]. Figure 6 shows a summary of the performance of these MEAs representing the maximum power density obtained for each electrode load. Figure 6 indicates the existence of a saturation value of around 1000 mW cm⁻² for the maximum power density. This value is reached for electrode loadings between 0.01 – 0.02 mg_{Pt} cm⁻² for 10% Pt/C and 0.02 – 0.04 mg_{Pt} cm⁻² for 20% Pt/C, 50% Pt/C and 70% Pt/C. If the electrode load is increased beyond that threshold, it will not cause any improvement on the maximum power density.

A simple model considering the reaction-diffusion balance for the oxygen concentration in the anode may explain the saturation behavior shown in Figure 6. The model associates a Damköhler number (Da) to each MEA, where Da is the ratio of the oxygen diffusion time to the reaction time in the anode. Da is the only parameter in the dimensionless reaction-diffusion equation and is given by

$$Da \equiv \frac{kh^2}{D_{eff}}$$

where k is the oxygen reaction rate (proportional to the density of active sites in the electrode), h is the electrode thickness and D_{eff} is the effective diffusion coefficient of oxygen in the porous electrode under working condition (that is in the presence of liquid water produced in the reaction).

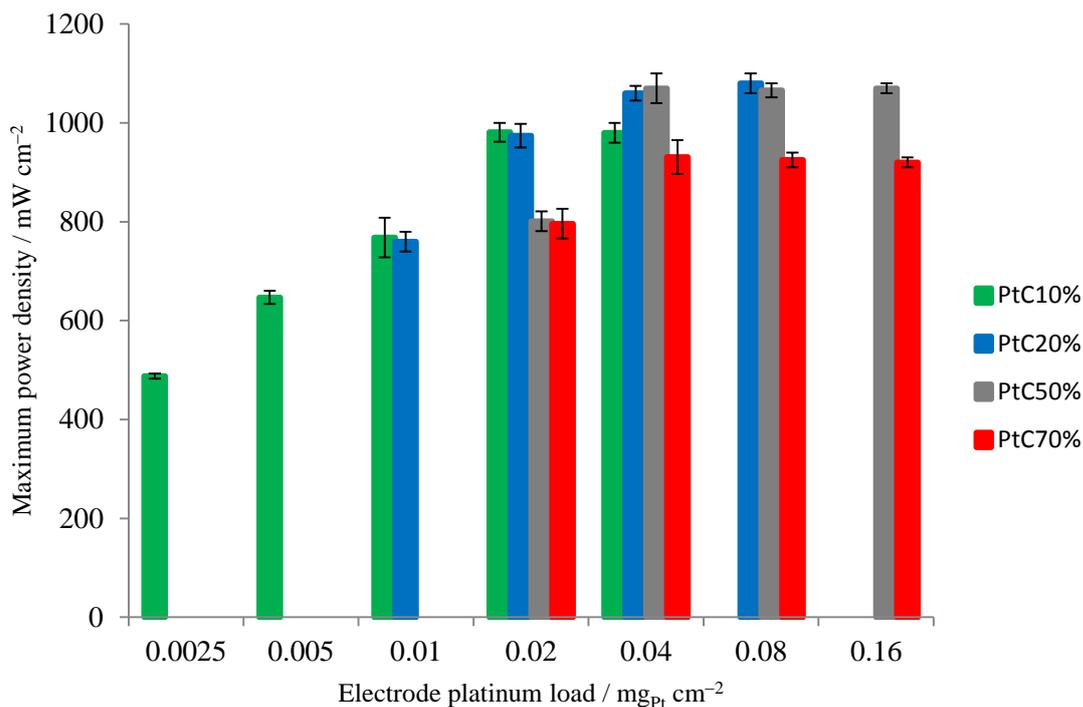


Figure 6. Maximum power density of symmetric MEAs elaborated with different types of nanoparticles (10% Pt/C, 20% Pt/C, 50% Pt/C and 70% Pt/C), the amount of Nafion® fixed at 50wt% and equal electrode loadings. Tests were carried out at 70 °C and 4.4 bar absolute pressure feeding the cell with dry H_2/O_2 .

The saturated maximum power density obtained for electrodes made of 70% Pt/C nanoparticles and for electrodes based on nanoparticles with different % Pt/C ratios (Figure 6) seems to indicate that there exists an optimal Nafion® ratio in the catalytic layer to reach the highest maximum power density. This optimum Nafion® ratio corresponds to a compensation of the protonic resistivity and electronic resistivity in the electrode for the currents carried by the Nafion® and the nanoparticles, respectively. In a first approximation we may consider that each resistivity depends on the volume of the respective carrier material in the electrode (that is, the volume of Nafion® for the protonic transport and the volume of carbon nanoparticles for the electronic current). Considering that Nafion® and carbon volumes have to be equal to reach an optimal power density, the optimal Nafion® ratio for each nanoparticle employed can be easily obtained (Table 2). The data show that this hypothesis of equal volumes of ionomer and nanoparticles in the electrode to achieve maximum power densities is consistent with the experimental measurements.

<i>Nanoparticles</i>	<i>% Nafion®</i>
<i>10% Pt/C</i>	<i>44%</i>
<i>20% Pt/C</i>	<i>41%</i>
<i>50% Pt/C</i>	<i>34%</i>
<i>70% Pt/C</i>	<i>21%</i>

Table 2. Nafion® weight ratios corresponding to equal Nafion® volume and nanoparticles volume in the electrode, depending on the Pt/C ratio in the nanoparticles forming the catalytic layer.

Preliminary tests revealed that when using 20_{wt}%Pt/C nanoparticles instead of 10_{wt}%Pt/C nanoparticles to build the electrode, there are non-significant changes in the MEA's performances in spite of the reduction of the catalytic layer thickness by one half due to the Pt/C particle ratio enhancement (Figure 6). Thus, nanoparticles with a 20_{wt}% of platinum in carbon were selected as the building blocks of the catalytic layers. Aiming also to achieve higher output powers, MEAs of 25 cm⁻² active area with different catalytic loads were prepared by electrospray. They were elaborated sandwiching a Nafion® 212 membrane between two catalytic electrodes, different electrodes were prepared with two Pt loadings (0.02 mg_{Pt} cm⁻² or 0.04 mg_{Pt} cm⁻²) and two different Nafion® ratios (50_{wt}% and 30_{wt}%). Four types of MEAs were prepared (see Table 3). The MEAs were assembled in a single cell unit and tested in the DLR benchmark during a second summer stay. They were fed with hydrogen and air, using a single serpentine flow pattern in co-flow configuration and the cell was operated under the conditions summarized in Table 4.

	Anode Load $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$	Cathode Load $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$	Nafion® _{wt%} ratio
MEA4	0.02	0.02	50%
MEA5	0.04	0.04	50%
MEA6	0.02	0.02	30%
MEA7	0.02	0.04	30%

Table 3. Mean features of four 25 cm² MEAs tested in this study.

Temperature	70 °C
Pressure	1.5 bar
Relative Humidity	100 %
Stoichiometry	$\lambda_{\text{H}_2} = 1.5$ $\lambda_{\text{air}} = 2$

Table 4. General experimental conditions for the MEAs listed in Table 3.

Figure 7 shows the polarization curves of these four MEAs (listed in Table 3) under the experimental conditions described in Table 4. Comparing both symmetric MEAs, MEA5 (with twice Pt-loading in both electrodes) shows a better performance than MEA4, delivering about 44% more power at 0.6 V. Nevertheless, note that whereas the Pt-loading is multiplied by a factor 2, the output power is multiplied by less than 1.5, thus, the platinum utilization at the same voltage (0.6 V) turns out to be 10% higher for MEA4.

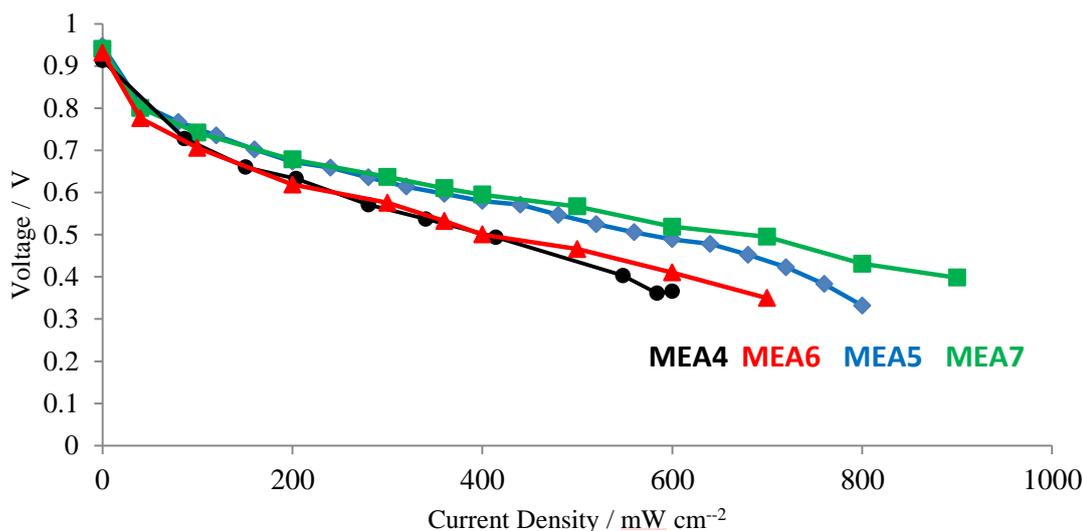


Figure 7. Current-voltage response comparing the four MEAs listed in Table 3 feeding the cell with hydrogen and air and working with the conditions shown in Table 4.

In order to observe the changes in the cell performance with the Nafion® ratio in the electrodes, the amount of Nafion® was reduced from 50_{wt%} to 30_{wt%} in MEA6 and MEA7 (these experiments were carried out before the Nafion® optimization explained previously) [4]. MEA6 is composed by symmetric electrodes whereas MEA7 is formed by two electrodes with different Pt loadings. In both MEAs the anode electrode has the same Pt loading (0.02 mg_{Pt} cm⁻²) but in MEA7 the platinum loading was doubled on the cathode (0.04 mg_{Pt} cm⁻²).

The comparative between MEA4 and MEA6 (Figure 7) which have symmetric electrodes with the same Pt loadings but different Nafion® ratio shows the effect of the Nafion® ratio. The I-V curves are almost coincident in both cases except in the zone of larger current densities where MEA6 performs better. As indicated before, these improvements can be associated with a lower resistance to the required electronic current due to the reduction of Nafion® in the electrodes. The ionomer connections in the electrodes carry out the proton current but the nanoparticles cannot sustain a balanced electronic current in the case of larger percentages of Nafion®; and as a consequence larger currents are not sustained by MEA4 and MEA5.

Increasing the Pt loading in the cathode leads to a substantial increase in the range of operations of the MEAs. Thus, MEA5 and MEA7 have both a cathode with

0.04 mg_{Pt} cm⁻² but differ in the anode platinum load and in the Nafion® ratio. Figure 7 shows that the cell performance of both MEAs (MEA5 and MEA7) is practically the same, again except in the zone of larger current densities where MEA7 performs better (the same explanation of the resistance to electronic current applies here). A significant variation on platinum utilization at 0.6 V is observed when the platinum loading at the cathode is increased, approximately 29% higher for MEA7 than for MEA5.

	<u>At 0.6V voltage</u> <u>Potentiostatic mode</u>		<u>Maximum power (obtained at the</u> <u>indicated voltage)</u> <u>Potentiostatic mode</u>	
	Power [mW cm ⁻²]	Pt utilization [kW gr _{Pt} ⁻¹]	Power (Voltage) [mW cm ⁻²] ([V])	Pt utilization [kW gr _{Pt} ⁻¹]
MEA4	132	3.30	220 (0.403 V)	5.50
MEA5	213	2.66	307 (0.450 V)	3.80
MEA6	146	3.65	246 (0.410 V)	6.15
MEA7	228	3.80	358 (0.398 V)	5.97

Table 5. Power density and platinum utilization obtained for the MEAs listed in Table 3 working at the conditions indicated in Table 4.

A numerical comparative of the four MEAs performance represented in Figure 7 is summarized in Table 5. The maximum power density obtained for MEA4, MEA5, MEA6 and MEA7 were 220 mW cm⁻², 307 mW cm⁻², 246 mW cm⁻² and 358 mW cm⁻² respectively, they correspond to maxima platinum utilization of 5.5 kW gr_{Pt}⁻¹, 3.8 kW gr_{Pt}⁻¹, 6.1 kW gr_{Pt}⁻¹ and 5.9 kW gr_{Pt}⁻¹, respectively. Thus MEA7 turns out to be the more efficient concerning platinum utilization. Therefore this MEA7 was selected for further testing of the cell performance under different experimental conditions.

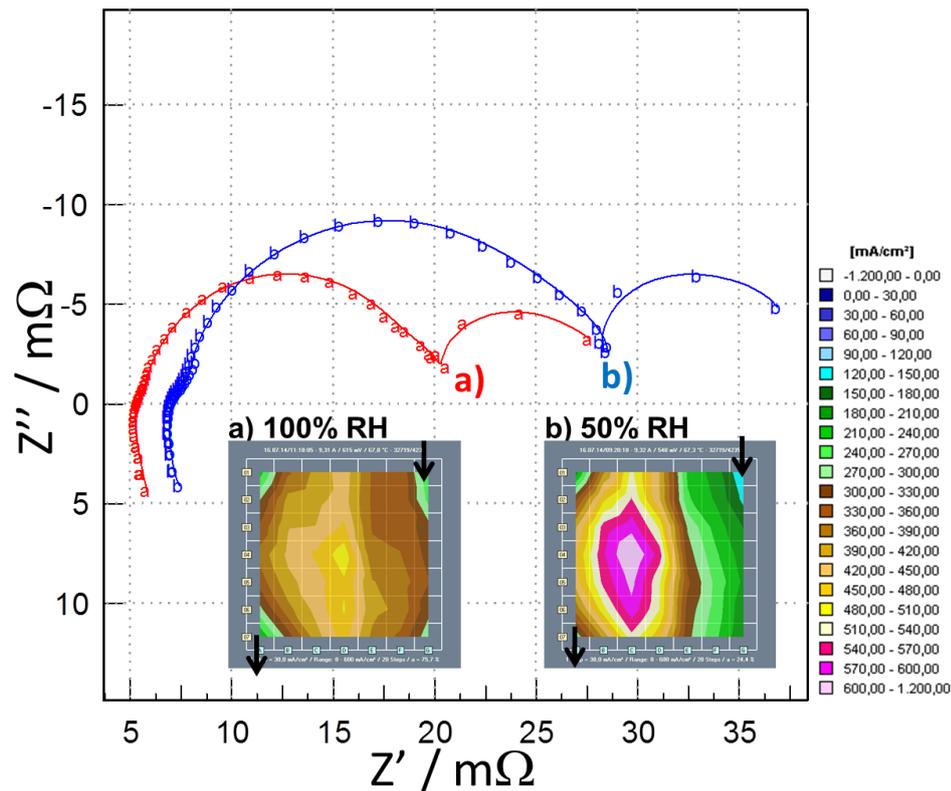


Figure 8. Nyquist plot and current density distribution at the anode under different relative humidity conditions for MEA7 at 360 mA cm^{-2} . a) red lines: 100% RH in both feeding gases, b) blue lines: 50% RH in both feeding gases.

The influence of the gas feeding humidification in the behavior of the ultra-low loading MEA7 has been tested in galvanostatic mode under two different conditions: a) fully humidified gases and b) 50% RH gases. The current was maintained constant at 360 mA cm^{-2} and the remaining experimental conditions were those listed in Table 4. The results are plotted in Figure 8 and show that working with a 50% RH the MEA increases the ohmic resistance, and also the mass transport losses get higher. Figure 8b shows that the local current distributions are indicative of a rather homogenous active area at 100% RH, whereas for 50% RH at the same total cell current, the anode current density is noticeably reduced at the gas inlet region and the location of maximum density moves towards the flow outlet zone (this is indeed the expected behavior for dry conditions as described in [14]). Power losses of the order of 12% at 360 mA cm^{-2} were observed when working under 50% RH compared with the case of fully humidified feeding gases.

Figure 9 shows the behavior of MEA7 under two different absolute pressures: a) 1.5 bar and b) 4.4 bar. In both cases, the higher current densities are located close to the middle of the segmented cell. But the current densities have quite different distributions; higher pressure conditions (Figure 9b) enlarge the active area towards the gas inlet whereas at ambient pressure (Figure 9a) the outlet region columns appear more active. EIS measurements show large differences in the impedances at low frequency values. The overall cell power at 360 mA cm^{-2} presents a 10% improvement when the pressure increases from 1.5 bar up to 4.4 bar. Therefore, the maximum power density increases achieving a maximum platinum utilization of $9 \text{ kW gr}_{\text{Pt}}^{-1}$ at 4.4 bar.

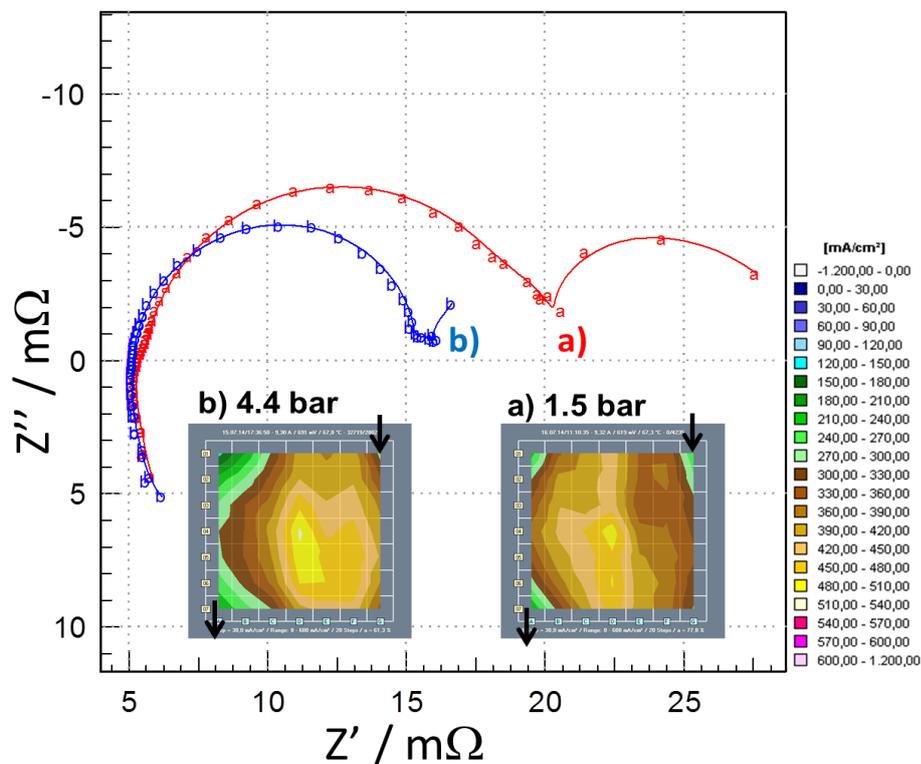


Figure 9. Nyquist plot and current density distribution for two different pressures at 360 mA cm^{-2} for MEA7 with all the other parameters as listed in Table 4. a) 1.5 bar, b) 4.4 bar.

MEA7 (see Table 5) was tested using different reactants flow rates, starting with the experimental conditions defined in Table 4, and successively increasing the flow rates. The results represented in Figure 10 show that higher feeding air rates improve the current density on the areas near the gases outlets. EIS measurements show the

influence of the gas flow rates which plays a major role for the impedance at low frequency values. The overall cell power shows a significant improvement from a) or b) to c) or d). The maximum platinum utilization from a) to c) is increased from $5.9 \text{ kW gr}_{\text{Pt}}^{-1}$ to $7 \text{ kW gr}_{\text{Pt}}^{-1}$.

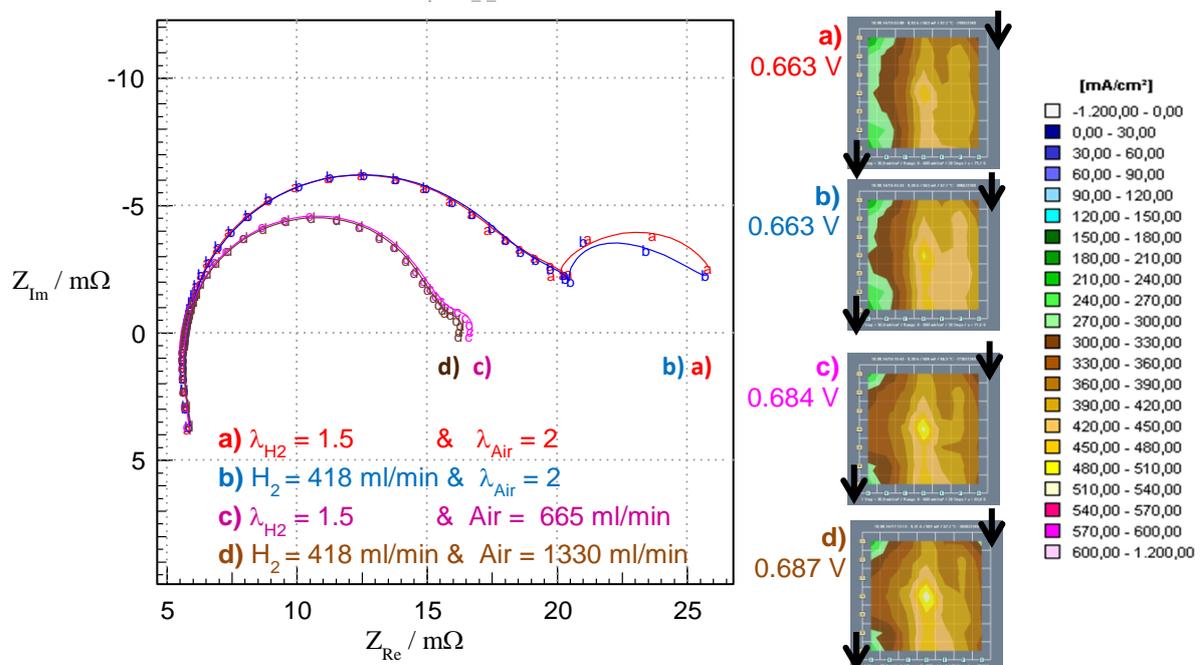


Figure 10. Nyquist plot and current density distribution under different reactant flow rates at 360 mA cm^{-2} for MEA7. Conditions as indicated in Table 4 but with different stoichiometry flows: a) H_2 : $\lambda_{\text{H}_2} = 1.5$ (94 ml/min), Air: $\lambda_{\text{Air}} = 2$ (300 ml/min); b) $\text{H}_2 = 209 \text{ ml/min}$, Air: $\lambda_{\text{Air}} = 2$; c) H_2 : $\lambda_{\text{H}_2} = 1.5$, Air=1330 ml/min, and d) $\text{H}_2 = 418 \text{ ml/min}$, Air=1330 ml/min.

To investigate the degradation of the MEA7 a long range test of 100 hours was performed. A constant current density of 200 mA cm^{-2} was selected for the cell that was running under the conditions described in Table 4. Figure 11 shows the temporal evolution of the cell voltage indicating a mean degradation rate of 0.576 mW/h .

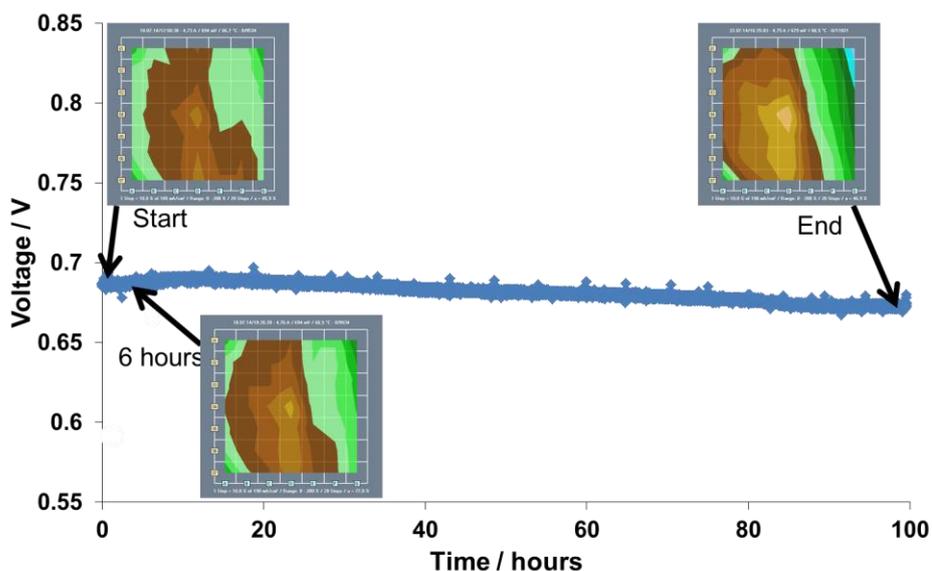


Figure 11. Cell voltage performance obtained for a non-stop running test of 100 hours at constant current density of 200 mA cm^{-2} . Test conditions as indicated in Table 4.

MAIN RESULTS

The electrohydrodynamic atomization of a catalytic ink has been successfully developed to generate porous granular deposits with a controlled combination of platinum on supporting carbon nanoparticles and ionomer (Nafion®). The advantages of the electrospray technique to prepare catalytic layers are that these components (nanoparticles and ionomer) become uniformly distributed in the layer, and that the spreading of platinum in the porous structure provides a rather large active catalytic area. These structural properties are especially relevant for electrodes in membrane electrode assemblies (MEAs) for fuel cells. The high dispersion of platinum in the surface of the pores catalyzes the electrochemical reactions whereas the carbon structures and the ionomer connections in the electrode act as support for the electronic current and the proton current, respectively. The performances of MEAs prepared with a Nafion® membrane and two of these electrodes were assessed in two experimental stations equipped with controlled test cells at UNED and at DLR. MEAs with different sizes, formed by nanoparticles with different Pt/C ratios and different amounts of

Nafion® in the electrode have been tested to evaluate the scaling up of the MEAs as well as the influence of the electrode structure and composition.

- Square MEAs of 25 cm² and 50 cm² reproduced the same characteristic curves obtained for 5 cm² MEAs in previous results. These outcomes show the good scalability of the electrospray technique and open the door to use this method for preparation of commercial MEAs.
- The good results in the scaling up study has motivated the assessment of the performance of mid-size MEAs (25 cm²) based on electrodes with a platinum loading of 0.01 mg_{Pt} cm⁻² and a 50_{wt}% Nafion® ratio. For these MEAs:

The effect of the thickness of the polymeric membrane between the two electrodes in the MEA has been investigated. Thinner membranes perform much better when the FC is fed with the reactant gases at low pressures, but no significant differences have been observed between membranes working at high gas pressures.

With respect to the composition of the feeding gases, significant reduction in performance is observed when the cell is fed with hydrogen/air instead of the pure reactant gases: hydrogen/oxygen. Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) analysis shows that the FC ohmic resistance manifests no variation when air used instead of oxygen, but the losses associated to transport and diffusion problems increase for hydrogen/air, as expected. The influence of pressure and relative humidity also depend on the kind of feeding gases: triplicate the operation pressure also triplicate the maximum operation power when hydrogen/oxygen feed the cell but only duplicate the power when the cell is fed with hydrogen/air.

The effect of the relative humidity of the feeding gases has also been studied in these two cases: hydrogen/oxygen and hydrogen/air. When hydrogen/air feed the cell the gases must be pre-humidified (otherwise the MEA behavior became unstable as part of the cell may become dry) while a stable performance was obtained for hydrogen/oxygen feeding without any external humidification.

- For 5 cm² MEAs fed with hydrogen/oxygen at 70 °C and 4.4 bar:

MEAs with different platinum load have been tested using nanoparticles with different platinum/carbon ratio but keeping the Nafion® ratio in the electrodes at 50_{wt}%. For each platinum ratio in the Pt/C nanoparticles there exists an electrode platinum loading at which the maximum power reaches a saturation value which cannot be overcome with further increases of the Pt loading. This saturation value corresponds to 0.02 mg_{Pt} cm⁻² for 10% Pt/C nanoparticles and 0.04 mg_{Pt} cm⁻² for 20% Pt/C, 50% Pt/C or 70% Pt/C nanoparticles.

The platinum utilization diminishes as the electrode platinum load is increased. Thus, the maximum platinum utilization is 98 kW gr_{Pt}⁻¹ for 0.0025 mg_{Pt} cm⁻² electrodes, and decreases to 13 kW gr_{Pt}⁻¹ for 0.04 mg_{Pt} cm⁻² electrodes.

The optimal ratio of Nafion® in catalyst layer, depending on the platinum ratio in Pt/C nanoparticles, has been obtained considering that carbon and Nafion® volumes must be the same in the catalyst layer to maintain balanced ionic and electron currents. The experimental results corroborate this hypothesis of equal volumes for an optimal cell performance. Adjusting the Nafion® ratio in the electrode, the same maximum power of 1100 mW cm⁻² was obtained irrespectively of the Pt/C ratio in the nanoparticles.

- For 25 MEAs fed with hydrogen/air:

A rather low improvement in the cell performance was measured when the electrode Pt loading was increased. The Pt loading affects mainly to the activation losses.

Using a Nafion® ratio in the electrode of 30_{wt}% instead of 50_{wt}% causes an improvement of the MEA performance at higher current densities. The reduction in the relative amount of ionomer reduces the protonic transport but facilitates noticeably the required electronic transport and both are crucial when the diffusive and transport phenomena play a major role.

- The best performance has been obtained for an asymmetric MEA (double Pt loading in the cathode than in the anode) with a 30_{wt}% Nafion® ratio and an overall Pt loading of 0.06 mgr_{Pt} cm⁻². In this case:

When the feeding gases are pre-humidified at a relative humidity of 50 % the power output becomes unstable, the ohmic resistance increases and the efficiency decreases. The current density measured in the cell with a segmented anode shows that the most active area moves to the gas outlet region. This behavior is typical in the case of cells with a bad water management that induces dry regions in the MEAs

Increasing the pressure from 1.5 bar to 4.4 bar improves the cell performance. Higher pressures produce a displacement of the highest current zones toward the gas inlet region.

An increase of the air flow rate improves the MEA behavior but changes in the hydrogen flow rate do not significantly modify the MEA performance. Higher air flow rates play a special role for higher cell currents when transport losses are more relevant.

CONCLUSIONS

The electrospray technique has been shown to be very useful for preparation of catalytic layers with ultra-low platinum loadings to be used as high efficiency electrodes in MEAs for PEM fuel cells. MEAs have been elaborated at UNED whereas the assessment of the fuel cells (FC) was carried out at benchmark stations at UNED and at DLR.

- The electrospray method leads to a rather uniform distribution of nanoparticles and ionomer in the (very open and porous) catalytic layer. On the other hand, the high dispersion of the platinum in the porous structure creates a large catalytically active surface area.

- Square MEAs of 25 cm² and 50 cm² with these layers as electrodes reproduce the same characteristic curves obtained for 5 cm² MEAs in previous studies. MEAs with the same Pt loading (amount of Pt per unit surface) reach the same level of maximum Pt utilization, irrespectively of their size. These outcomes show the good scalability of the electrospray technique and open the door to use this method for preparation of commercial MEAs.

Experimental studies have been conducted to determine the influence of the polymeric membrane thickness, platinum loading and ratio of ionomer (Nafion®) in the catalytic layer, as well as the FC working conditions (reactive gases, flow rates, temperature, pressure and relative humidity of the feeding gases). The experimental results have shown that:

- Thinner membranes perform much better when the FC is fed with the reactant gases at low pressures but no significant differences have been observed between membranes working at high pressures.
- Increasing the platinum loadings in the electrodes raises the maximum power provided by the cell until a saturation power is reached. This behavior, experimentally observed for electrodes formed by nanoparticles with different Pt/C ratio is consistent with a simple theoretical model based on a diffusion-reaction balance for the oxygen in the cathode.
- There exists an optimal ionomer/nanoparticles ratio in the catalytic layer which has been related to the need of sustaining an electronic current (through the contacts among carbon nanoparticles) as well as a protonic transport (through ionomer links) in both electrodes. This optimal ratio corresponds to equivalent volumes of nanoparticles and Nafion® in the electrodes.
- A significant reduction in cell performance is measured when the cell is fed with hydrogen/air instead of hydrogen/oxygen. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses show that when using hydrogen/air the cell ohmic resistance does not appreciably change, however transport and diffusion losses increase.
- Larger air flow rates produce a noticeable efficiency improvement at high current densities due to the enhancement of water removal from the cell.

Moreover, long term experiments (100 hours of continuous operation) have shown that the degradation of the MEA is larger when it is operated at constant voltage (galvanostatic mode) than when it worked at constant current (galvanostatic mode).

REFERENCES

- [1] E. Gülzow, M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, R. Reissner, G. Steinhilber, and A. Schneider, "Dry layer preparation and characterisation of polymer electrolyte fuel cell components," *J. Power Sources*, vol. 86, no. 1–2, pp. 352–362, Mar. 2000.
- [2] M. Cavarroc, A. Ennadjaoui, M. Mougnot, P. Brault, R. Escalier, Y. Tessier, J. Durand, S. Roualdes, and T. Sauvage, "Performance of plasma sputtered Fuel Cell electrodes with ultra-low Pt loadings.," *Electrochem. commun.*, vol. 11, pp. 859–861, 2009.
- [3] A. B. Andrade, M. L. M. Bejarano, E. F. Cunha, E. Robalinho, and M. Linardi, "Fabrication of High Precision PEMFC Membrane Electrode Assemblies by Sieve Printing Method," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 6, no. 2, p. 021305, May 2009.
- [4] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, "Electrospray deposition of catalyst layers with ultra-low Pt loadings for PEM fuel cells cathodes," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2443–2449, May 2010.
- [5] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, "High platinum utilization in ultra-low Pt loaded PEM fuel cell cathodes prepared by electrospraying," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 19, pp. 10446–10451, Oct. 2010.
- [6] S. Martin, B. Martinez-Vazquez, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, "Peak utilization of catalyst with ultra-low Pt loaded PEM fuel cell electrodes prepared by the electrospray method," *J. Power Sources*, vol. 229, pp. 179–184, 2013.
- [7] J. L. Castillo, S. Martin, D. Rodriguez-Perez, A. Perea, and P. L. Garcia-Ybarra, "Morphology and Nanostructure of Granular Materials Built from Nanoparticles," *KONA Powder Part. J.*, vol. 31, no. 31, pp. 214–233, 2014.
- [8] B. Martinez-Vazquez, D. G. Sanchez, J. L. Castillo, K. A. Friedrich, and P. L. Garcia-Ybarra, "Scaling-up and characterization of ultralow-loading MEAs made-up by electrospray," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, 5384–5389, 2015.
- [9] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, "Method for the Uniform Nanostructured Deposition of Catalytic Particles by Means of Electrospray,"

WIPO Patent PCT Application No. WO 2013/144390 A1.

- [10] G. Taylor, “Disintegration of Water Drops in an Electric Field,” *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 280, no. 1382, pp. 383–397, 1964.
- [11] A. Gomez and K. Tang, “Charge and fission of droplets in electrostatic sprays,” *Phys. Fluids*, vol. 6, no. 1, p. 404, 1994.
- [12] S. Martin, A. Perea, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, “Effect of the collector voltage on the stability of the cone-jet mode in electrohydrodynamic spraying,” *J. Aerosol Sci.*, vol. 46, pp. 53–63, Apr. 2012.
- [13] M. Schulze, E. Gülzow, S. Schönbauer, T. Knöri, and R. Reissner, “Segmented cells as tool for development of fuel cells and error prevention/prediagnostic in fuel cell stacks,” *J. Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 19–27, Nov. 2007.
- [14] D. G. Sanchez and P. L. Garcia-Ybarra, “PEMFC operation failure under severe dehydration,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 8, pp. 7279–7288, Apr. 2012.
- [15] D. G. Sanchez, D. G. Diaz, R. Hiesgen, I. Wehl, and K. A. Friedrich, “Oscillations of PEM fuel cells at low cathode humidification,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 649, no. 1–2, pp. 219–231, 2010.
- [16] D. G. Sanchez, A. Ortiz, and K. A. Friedrich, “Oscillation of PEFC under Low Cathode Humidification: Effect of Gravitation and Bipolar Plate Design,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 6, pp. F636–F644, Apr. 2013.

MAIN OUTCOMES OF THE THESIS

PUBLICATIONS IN SCIENTIFIC JOURNALS:

- S. Martin, B. Martinez-Vazquez, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo: “Peak utilization of catalyst with ultra-low Pt loaded PEM fuel cell electrodes prepared by the electrospray method”. *J. Power Sources*, vol. 229, pp. 179–184, 2013.
- B. Martinez-Vazquez, D. G. Sanchez, J. L. Castillo, K. A. Friedrich, and P. L. Garcia-Ybarra: “Scaling-up and characterization of ultralow-loading MEAs made-up by electrospray”. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 5384-5389, 2015.

MANUSCRIPTS FOR SUBMISSION

- B. Martinez-Vazquez, D.G. Sanchez, J.L. Castillo, K.A. Friedrich, and P.L. Garcia-Ybarra: “Characterization of ultra-low Pt loading MEAs prepared by electrospray with different loads”. Manuscript prepared for submission

PATENT

- UNED. Autors: P.L. Garcia-Ybarra, Jose L. Castillo, and B. Martinez-Vazquez: “Pila con Electrolito Polimérico (Fuel cell with a polymeric electrolyte)”. Spanish patent: P201431260, date: 28/08/2014. International Application Number: PCT/ES2015/070633, date: 26/08/2015

COMMUNICATIONS PRESENTED AT CONFERENCES

- S. Martin, B. Martinez-Vazquez, P.L. Garcia-Ybarra, and J.L. Castillo: “Nanostructured catalytic layers for fuel cell electrodes prepared by electrospray”. Poster presented in *European Aerosol Conference, EAC2012*, Granada (Spain), 2nd – 7th September 2012.
- S. Martin, B. Martinez-Vazquez, P.L. Garcia-Ybarra, and J.L. Castillo: “Nanostructures deposits formed by electrospray deposition of liquid suspensions”. Communication presented in *1st Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology, RICTA 2013*, Évora (Portugal), 1st – 3rd July 2013.
- S. Martin, B. Martinez-Vazquez, P.L. Garcia-Ybarra, P.L., and J.L. Castillo: “Dry deposition of electrosprayed liquid suspensions”. Poster presented in *European Aerosol Conference, EAC2013*, Praga (Czech Republic), 1st – 6th September 2013.
- B. Martinez-Vazquez, D.G. Sanchez, J.L. Castillo, K.A. Friedrich, and P.L. Garcia-Ybarra: “Scaling-up and characterization of ultralow-loading MEAs fabricated by Electrospray”. Poster presented in *European Hydrogen Energy Conference, EHEC 2014*, Sevilla (Spain), 12th – 14th March 2014.

- B. Martinez-Vazquez, D.G. Sanchez, J.L. Castillo, K.A. Friedrich, and P.L. Garcia-Ybarra: “Scaling-up and characterization of ultralow-loading MEAs fabricated by Electro spray“. Poster presented in *International Workshop on PEMFC Stack and Stack Component Testing 2014*, Stuttgart (Germany), 3rd – 4th June 2014.
- J.L. Castillo, S. Martin, B. Martinez-Vazquez, and P.L. Garcia-Ybarra: “Granular Materials Preparation from Electrosprayed Liquid Suspensions”. Poster presented in *Aerosol Technology, AT2014*, Karlsruhe (Germany), 16th – 18th June 2014.
- P.L. Garcia-Ybarra, S. Martin, B. Martinez-Vazquez, and J.L. Castillo: “Electrohydrodynamic atomization of liquid suspensions for preparation of catalytic materials”. Communication presented in *II Reunión Ibérica de Ciencia y Tecnología de Aerosoles, RICTA2014*, Tarragona (Spain), 7th – 9th July 2014.
- J.L. Castillo, S. Martin, B. Martinez-Vazquez, B., and P.L. Garcia-Ybarra: “Electrosprayed Aerosols Forming Granular Materials from Nanoparticles”. Communication presented in *International Aerosol Conference IAC2014*, Busan (South Korea), 28th August – 2nd September 2014.
- B. Martinez-Vazquez, D.G. Sanchez, J.L. Castillo, K.A. Friedrich, and P.L. Garcia-Ybarra: “Characterization of ultra-low loading MEAs prepared by electro spray with different loads”. Oral presentation in *Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible, Iberconappice 2014*, Barcelona (Spain), 15th – 17th October 2014.
- J.L. Castillo, B. Martinez-Vazquez, and P.L. Garcia-Ybarra: “Synthesis of catalytic materials from controlled deposition of electrosprayed inks”. Communication presented in *Aerosol Technology, AT2015*, Tampere (Finland), 15th – 17th June 2015.
- J.L. Castillo, B. Martinez-Vazquez, and P.L. Garcia-Ybarra, P.L.: “Optimization of catalytic layers prepared from the deposition of electrosprayed inks”. Poster presented in *3rd Iberian Meeting on Aerosol Science and Technology, RICTA 2015*, Elche (Spain), 29th June – 1st July 2015.
- J.L. Castillo, B. Martinez-Vazquez, and P.L. Garcia-Ybarra: “Catalytic performance of porous materials prepared from the deposition of electrosprayed inks”. Poster presented in the *European Aerosol Conference, EAC-2015*, Milan (Italy), 6th – 11th September 2015.

