



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

# Modelización del electrolito, monocelda y stack en pilas de combustible poliméricas.

Carlos González Guisasola

Director de tesis: Dra. Amparo Ribes Greus

**Departamento de máquinas y motores térmicos**

**Universitat Politècnica de Valencia**

Valencia, Abril 2018



*A mis queridos abuelos.*

Onward, ever onward.

“I have noticed that even those who assert that everything is predestined and that we can change nothing about it still look both ways before they cross the street”

Stephen Hawking



## **Declaración**

Esta es una tesis presentada a la Universitat Politècnica de Valencia para la consideración de Doctor en Sistemas Propulsivos en Medios de Transporte, en el Departamento de Máquinas y Motores Térmicos.

Esta tesis es totalmente original y no ha sido presentada previamente para la obtención de ningún otro grado. La investigación se ha llevado a cabo en el Instituto de Tecnología de Materiales de la Universitat Politècnica de Valencia.

Carlos González Guisasola

Abril, 2018



## **Agradecimientos**

Ninguna tesis doctoral es una isla; todo doctorando necesita la ayuda de numerosas personas para completar el enorme trabajo que conlleva, y todas ellas merecen ser reconocidas. La primera persona a quien quisiera agradecer su dedicación y constancia es a la directora de esta tesis, la profesora Amparo Ribes Greus, por ser especialmente paciente y amable conmigo (a pesar de todo), por brindarme la oportunidad de realizar esta tesis doctoral en el grupo de investigación que dirige e iniciarme en el mundo de la investigación científica. Quién iba a pensar que se podía pulir tanto una piedra. Quisiera también mostrar mi gratitud hacia el profesor Vicente Soria por todos sus sabios y optimistas consejos.

Gracias a todos mis compañeros de trabajo, Roberto Teruel, Oscar Gil, José Badía, Cristina Moliner, Soraya Sánchez, Janise Colembergue, Carmem Primaz y Pau Reig, esa otra familia de la que formo parte en el 5K.

A Oscar Santiago Carretero y Teresa Leo, de la UPM, por facilitarme los datos de los ensayos de las membranas en metanol.

Mencionar además a todos mis amigos y a Makers-UPV, por todo su ánimo recibido y ayudarme en más cosas de las que ellos mismos se pueden imaginar.

Y finalmente no podría expresar si no el más profundo agradecimiento a ese pilar inalterable que es mi familia por su amor y apoyo incondicional.





## Resumen

La pila de combustible de baja temperatura es una tecnología limpia y ecológica que permite la conversión directa de la energía química contenida en combustibles, como el hidrógeno o los bioalcoholes, en energía eléctrica. Las aplicaciones de esta tecnología son muy diversas y se están implementando en distintos sectores como automoción, industria naval, aeronaves no tripuladas, ordenadores, juguetes, etc. Ahora bien, para el uso masivo de esta tecnología son necesarias mejoras importantes, tanto en el diseño del electrolito, como en el de la monocelda y el *stack*, lo que constituye el objetivo principal de este proyecto.

Las membranas que constituyen el electrolito requieren unas condiciones muy específicas, como una buena estabilidad mecánica, dimensional y química en un ambiente de alta humedad. En este sentido, las que actualmente se encuentran en el mercado presentan algunos inconvenientes tecnológicos como el *crossover* (flujo cruzado de combustible) y su coste relativamente alto. Para superar estas desventajas, en este trabajo se ha desarrollado y aplicado una metodología que permite establecer un procedimiento para diseñar membranas con propiedades específicas optimizadas. Así, uno de los objetivos del presente estudio es correlacionar las propiedades dieléctricas, la dinámica molecular y la conductividad con la composición de la membrana para predecir su comportamiento.

Por esta razón, se han preparado y caracterizado varias series de membranas compuestas de alcohol polivinílico (PVA) con masas moleculares distintas, entrecruzadas con ácido sulfosuccínico (SSA), a las que se les ha añadido partículas de óxido de grafeno (GO) en distintas proporciones. Una vez analizada su estructura química final por medio de espectroscopia infrarroja (FTIR), su morfología superficial mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y sus propiedades y estabilidad térmica por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), se estudió y modelizó su comportamiento eléctrico. Para ello, se determinaron las corrientes de polarización/despolarización y los espectros de relajaciones dieléctricas con el fin de obtener la capacidad de transferencia iónica, la movilidad molecular, la conductividad eléctrica y protónica y con ello establecer el mecanismo que gobierna la movilidad de los protones a través del electrolito.

Las monoceldas de H-Tec, modelo F-107, se equiparon con las membranas compuestas entrecruzadas descritas y se ensayaron en un banco de ensayo de pila de combustible funcionando con hidrógeno y oxígeno producidos in situ por electrólisis de agua. Asimismo, estas mismas membranas se evaluaron en otro banco de ensayos metanol/oxígeno de la ETS Ingeniería Aeronáutica y del Espacio de la Universidad Politécnica de Madrid, en el marco de los proyectos del Ministerio de Economía y Competitividad DOMEPOL (ENE2011-28735-C02-01) y POLYCELL (ENE2014-53734-C2-1-R). De este modo, se fijó la concentración óptima de metanol, se obtuvie-

ron las curvas características de voltaje, potencia, y los valores de máxima potencia para cada electrolito. Al mismo tiempo, se ensayó una membrana comercial de Nafión®117, que se tomó como referencia. Las curvas de voltaje-intensidad se modelizaron, en primer lugar, aplicando un modelo 0D, teniendo en cuenta los mecanismos dominantes de pérdidas de voltaje y aplicando la simplificación de Tafel. En segundo lugar, se utilizó un modelo de gradiente reducido generalizado (GRG). Los parámetros más significativos se relacionaron con la estructura y propiedades del electrolito.

Basándose en los resultados obtenidos para el electrolito y la monocelda, se ha diseñado un sistema de *stack* con las prestaciones necesarias para alimentar un motor *brushless*, que sustituye a un motor de combustión interna en una maqueta de camión teledirigido. Para ello, se diseñó una celda unitaria con el *software* de diseño Solidworks. Los patrones de flujo de la placa bipolar, se evaluaron mediante las pérdidas de carga que se obtuvieron por simulaciones, realizadas con el *software* Flow Simulation, complemento del *software* Solidworks. También se llevó a cabo la selección de materiales más adecuados para la construcción de la celda, que se elaboró en placas de grafito laminado. Además, se determinó su potencia máxima para el sistema metanol/oxígeno. Con estos resultados se calculó el tamaño y número de celdas del *stack* y se seleccionaron los elementos auxiliares a partir de los caudales de fluido necesarios. Con todo ello, se ha contribuido a optimizar el diseño de los electrolitos, monoceldas y *stacks* para pilas de combustible de intercambio protónico con el fin de impulsar de forma generalizada esta tecnología.

## Resum

La pila de combustible de baixa temperatura és una tecnologia neta i ecològica que permet la conversió directa de l'energia química continguda en combustibles, com l'hidrogen o els bioalcohols, en energia elèctrica. Les aplicacions d'aquesta tecnologia són molt diverses i s'estan implementant en diferents sectors com automoció, indústria naval, aeronaus no tripulades, ordinadors, joguines, etc. Ara bé, per a l'ús massiu d'aquesta tecnologia són necessàries millores importants, tant en el disseny de l'electròlit, com en el de la monocel·la i el *stack*, el que constitueix l'objectiu principal d'aquest projecte.

Les membranes que constitueixen l'electròlit requereixen unes condicions molt específiques, com una bona estabilitat mecànica, dimensional i química en un ambient d'alta humitat. En aquest sentit, les que actualment es troben al mercat presenten alguns inconvenients tecnològics com el *crossover* (flux creuat) i el seu cost relativament alt. Per superar aquestes desavantatges, en aquest treball s'ha desenvolupat i aplicat una metodologia que permet establir un procediment per dissenyar membranes amb propietats específiques optimitzades. Així, un dels objectius d'aquest estudi és correlacionar les propietats dielèctriques, la dinàmica molecular i la conductivitat amb la composició de la membrana per predir el seu comportament.

Per aquesta raó, s'han preparat i caracteritzat diverses sèries de membranes compostes d'alcohol polivinílic (PVA) amb masses moleculars diferents, entrecreuades amb àcid sulfosuccínic (SSA), a les quals se'ls ha afegit partícules d'òxid de grafè (GO) en diferents proporcions. Un cop analitzada la seva estructura química final per mitjà d'espectroscòpia infraroja (FTIR), la seva morfologia superficial mitjançant microscòpia electrònica de transmissió (TEM) i les seves propietats i estabilitat tèrmica per calorimetria diferencial d'escombrament (DSC) i anàlisi termogravimètrica (TGA), es va estudiar i modelitzar el seu comportament elèctric. Per això, es van determinar els corrents de polarització/despolarització i els espectres de relaxacions dielèctriques per tal d'obtenir la capacitat de transferència iònica, la mobilitat molecular, la conductivitat elèctrica i protònica per establir el mecanisme que governa la mobilitat dels protons a través l'electròlit.

Les monocel·les H-Tec, model F-107, es van equipar amb les membranes compostes entrecreuades descrites i es van assajar en un banc d'assaig de pila de combustible funcionant amb hidrogen i oxigen produïts in situ per electròlisi d'aigua. Així mateix, aquestes mateixes membranes es van avaluar en un altre banc d'assajos metanol/oxigen de l'ETS Enginyeria Aeronàutica i de l'Espai de la Universitat Politècnica de Madrid, en el marc dels projectes del Ministeri d'Economia i Competitivitat DOMEPOL (ENE2011-28735-C02-01) i POLYCELL (ENE2014-53734-C2-1-R). D'aquesta manera, es va fixar la concentració òptima de metanol, es van obtenir les corbes característiques de voltatge, potència, i els valors de màxima potència per a cada electròlit. Tam-

bé, es va assajar una membrana comercial de Nafion®117, que es va prendre com a referència. Les corbes de voltatge-intensitat es modelitzaren, en primer lloc, aplicant un model OD, tenint en compte els mecanismes dominants de pèrdues de voltatge i aplicant la simplificació de Tafel. En segon lloc, es va utilitzar un model de gradient reduït generalitzat (GRG). Els paràmetres més significatius es van relacionar amb l'estructura i propietats de l'electròlit.

Basant-se en els resultats obtinguts per l'electròlit i la monocel·la, s'ha dissenyat un sistema de *stack* amb les prestacions necessàries per alimentar un motor *brushless*, que substitueix un motor de combustió interna en una maqueta de camió teledirigit. Per això, es va dissenyar una cel·la unitària amb el *software* de disseny Solidworks. Els patrons de flux de la placa bipolar, es van avaluar mitjançant les pèrdues de càrrega que es van obtenir per simulacions, realitzades amb el *software* Flow Simulation, complement del *software* Solidworks. També es va dur a terme la selecció de materials més adequats per a la construcció de la cel·la, que es va elaborar en plaques de grafit laminat. A més, es va determinar la seva potència màxima per al sistema metanol/oxigen. Amb aquests resultats es va calcular la mida i nombre de cel·les del *stack* i es van seleccionar els elements auxiliars a partir dels cabals de fluid necessaris. Amb tot això, s'ha contribuït a optimitzar el disseny dels electròlits, monocel·les i *stacks* per a piles de combustible d'intercanvi protònic per tal d'impulsar de forma generalitzada aquesta tecnologia.

## Abstract

The low temperature fuel cell is a clean and ecological technology that allows the direct conversion of the chemical energy contained in fuels, such as hydrogen or bioalcohols, into electrical energy. The applications of this technology are very diverse and are being implemented in different sectors such as automotive, naval industry, unmanned aircraft, computers, toys, etc. However, for the massive use of this technology, important improvements are needed, both in the design of the electrolyte, as in the monocoil and stack, which is the main objective of this project.

The membranes which the electrolyte is made of require very specific conditions, such as good mechanical, dimensional and chemical stability in a high humidity environment. In this sense, those currently on the market present some technological disadvantages such as crossover and its relatively high cost. To overcome these disadvantages, in this work a methodology has been developed and applied to establish a procedure to design membranes with specific optimized properties. Thus, one of the objectives of the present study is to correlate dielectric properties, molecular dynamics and conductivity with the composition of the membrane to predict its behavior.

For this reason, several series of membranes composed of polyvinyl alcohol (PVA) with different molecular masses, cross-linked with sulfosuccinic acid (SSA), have been prepared and characterized, to which graphene oxide (GO) particles have been added in different proportions. Once analyzed its final chemical structure by means of infrared spectroscopy (FTIR), its surface morphology by transmission electron microscopy (TEM) and its properties and thermal stability by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), its electrical behavior was studied and modeled. To do this, polarization/depolarization currents and dielectric relaxation spectra were determined in order to obtain the ion transfer capacity, molecular mobility, electrical and proton conductivity to establish the mechanism that governs the mobility of protons through of the electrolyte.

The H-Tec monocells, model F-107, were equipped with the cross-linked composite membranes described and tested on a fuel cell test bench running on hydrogen and oxygen produced in situ by water electrolysis. Likewise, these same membranes were evaluated in another methanol/oxygen test bank of the ETS Aeronautical and Space Engineering of the Polytechnic University of Madrid, within the framework of the projects of the Ministry of Economy and Competitiveness DOMEPOL (ENE2011-28735-C02-01) and POLYCELL (ENE2014-53734-C2-1-R). In this way, the optimum concentration of methanol was fixed, the characteristic curves of voltage, power, and the maximum power values for each electrolyte were obtained. At the same time, a commercial membrane of Nafion®117 was tested, which was taken as a reference. The voltage-intensity curves were modeled, firstly, by applying a 0D model, taking into account the dominant mechanisms of voltage losses and applying the simplification of

Tafel. Second, a generalized reduced gradient (GRG) model was used. The most significant parameters were related to the structure and properties of the electrolyte.

Based on the results obtained for the electrolyte and the single cell, a stack system has been designed with the necessary features to power a brushless motor, which replaces an internal combustion engine in a remote controlled truck model. To do this, a unit cell was designed with Solidworks design software. The flow patterns of the bipolar plate were evaluated by the flow losses that were obtained by simulations, carried out with the Flow Simulation software, complement of the Solidworks software. The selection of the most suitable materials for the construction of the cell was also carried out, which was elaborated in laminated graphite plates. In addition, its maximum power for the methanol/oxygen system was determined. With these results, the size and number of cells in the stack were calculated and the auxiliary elements were selected from the necessary fluid flow rates. All this has helped to optimize the design of electrolytes, single cells and stacks for proton exchange fuel cells in order to boost this technology in a generalized manner.

## **Glosario**

### ***Abreviaturas:***

AC	Corriente alterna (Alternating Current)
BEV	Coche de baterías eléctricas (Battery Electric Vehicle)
CL	Capa de catalizador (Catalyst Layer)
CNC	Control numérico por ordenador (Computer Numerical Control)
DAFC	Pila de combustible de alcohol directo (Direct Alcohol Fuel Cell)
DC	Corriente continua (Direct Current)
DEA	Análisis dieléctrico (Dielectric Analysis)
DEFC	Pila de combustible de etanol directo (Direct Ethanol Fuel Cell)
DME	Dimetiléter
DMFC	Pila de combustible de metanol directo (Direct Methanol Fuel Cell)
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (Differential Scan Calorimetry)
DTG	Derivada del termograma (Derivated Thermogram)
EIS	Espectroscopia de la impedancia eléctrica (Electrical Impedance Spectroscopy)
ESE	Electrón dispersado elásticamente (Elastically Scattered Electron)
EW	Peso equivalente (Equivalent Weight)
FC	Pilas de combustible (Fuel Cells)
FECV	Vehículo eléctrico de pila de combustible (Fuel Cell Electric Vehicle)
FTIR	Infrarrojos por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared)
GDE	Electrodo difusor de gas (Gas Diffusion Electrode)
GDL	Capa difusora de gas (Gas Diffusion Layer)
GO	Óxido de Grafeno (Graphene Oxide)
GRG	Gradiente generalizado reducido (Generalized Reduced Gradient)
IEC	Capacidad de intercambio iónico (Ion Exchange Capacity)

ISE	Electrón dispersado por choque no elástico (Inelastically Scattered Electron)
MCI	Motor de Combustión Interna
MEA	Montaje membrana-electrodo (Membrane Electrode Assembly)
MOR	Reacción de oxidación del metanol (Methanol Oxydation Reaction)
MPL	Capa microporosa (Microporous Layer)
MPP	Punto de máxima potencia (Maximum Power Point)
MTBE	Metil Terc-Butil Éter
MTO	Metanol a olefinas (Methanol To Olefins)
MTP	Metanol a propileno (Methanol to Propylene)
OR	Ratio abierta (Open Ratio)
ORR	Reacción de reducción del oxígeno (Oxygen Reduction Reaction)
PAA	Ácido poliacrílico (Polyacrylic Acid)
PEA	Polieterarileno (PolyEtherArylene)
PEEK	Polieter eter cetona (PolyEther Ether Ketone)
PEK	Polieter cetona (PolyEther Ketone)
PEMFC	Pila de combustible de membrana polimérica o permeable a protones (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)
PES	Polisulfona (PolySulphone)
PFSA	Ácido perfluorosulfoalquílico (PerFluoroSulfoAlkylic Acid)
PI	Poliimida (PolyImide)
PPO	Polióxido de (2,6 dimetil-1,4 fenileno) (Poly(2,6-dimethyl-1,4-Phenylene Oxide))
PS	Poliestireno (PolyStyrene)
PTFE	Politetrafluoroetileno (PolyTetraFluoroEthylene, Teflón®)
PVA	Alcohol polivinílico (PolyVinyl Alcohol)
SAA	Ácido sulfoacético (SulfoAcetic Acid)
SEM	Microscopía electrónica por barrido (Scan Electron Microscopy)
SSA	Ácido sulfosuccínico (Sulfosuccinic Acid)



TACC	Tasa anual de Crecimiento Compuesto
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electronic Microscopy)
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis)

**Símbolos:**

A	Área, Amperios
$\alpha$	Grado de conversión térmica
b	Pendiente de Tafel
C	Capacitancia
$C_0$	Capacitancia del condensador en el vacío
CV	Caballos de vapor
D	Constante de pila
Da	Dalton
$\epsilon$	Permitividad dieléctrica compleja
$\epsilon'$	Parte real de la permitividad dieléctrica compleja
$\epsilon''$	Parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja
$\epsilon_r$	Permitividad relativa
$E_{OC}$	Voltaje en circuito abierto
$\epsilon_0$	Permitividad del vacío
Ea	Energía de activación
eV	Electrón-voltio
$\Phi$	Ángulo de desfase
F	Constante de Faraday, Faradio
f	Frecuencia
G	Energía libre de Gibbs
H	Entalpía
i	Densidad de corriente
I	Corriente
$I_0$	Corriente inicial
$i_0$	Densidad de corriente de equilibrio
$I_{inf}$	Corriente final o de fugas
K	Kelvin
$\lambda$	Coefficiente estequiométrico
l	Espesor
$M^*$	Módulo eléctrico complejo
$M'$	Parte real del módulo eléctrico

$M''$	Parte imaginaria de la módulo eléctrico complejo
MW	Peso molecular (Molecular Weight)
n	Número de moles
Na	Número de Avogadro
Pa	Pascales
q	Carga eléctrica
Q	Calor
$\rho$	Resistividad
R	Resistencia
S	Entropía
$\sigma$	Conductividad
$\sigma_{DC}$	Conductividad eléctrica en corriente continua
$\sigma_{H^+}$	Conductividad protónica
T	Temperatura
t <sub>ion</sub>	Número de transferencia iónica
tan $\delta$	Tangente de delta
U	Energía interna
V	Voltios
$\zeta$	Coefficiente de transferencia de carga
W	Trabajo, Vatios
$\Omega$	Ohmios
$\omega$	Frecuencia angular
Z	Impedancia



# Índice

## Modelización del electrolito, monocelda y stack en pilas de combustible poliméricas

Capítulo 1 Antecedentes, justificación y objetivos	5
Capítulo 2 Aspectos generales, síntesis y preparación de las membranas	33
Capítulo 3 Metodología experimental para la caracterización del electrolito	63
Capítulo 4 Resultados experimentales y modelización del electrolito	87
Capítulo 5 Modelización de la monocelda	155
Capítulo 6 Diseño del stack	205
Capítulo 7 Conclusiones y proyectos futuros	253
Índice de tablas y figuras	261

### **Capítulo 1 Antecedentes, justificación y objetivos.**

1.1.	La energía y las pilas de combustible.	7
1.2.	La economía del metanol y etanol.	9
1.3.	Breve cronología de la tecnología DAFC.	12
1.4.	Aplicaciones DAFC de laboratorio y comerciales.	13
1.5.	Justificación y objetivos	25
1.6.	Referencias bibliográficas	29

### **Capítulo 2 Aspectos generales, síntesis y preparación de las membranas**

2.1.	Aspectos generales en el desarrollo de las membranas que constituirán los electrolitos poliméricos.	35
2.2.	Procedimiento experimental para la preparación de los electrolitos	37
2.3.	Referencias bibliográficas	56

### **Capítulo 3 Metodología experimental para la caracterización del electrolito**

3.1	Introducción	65
3.2	Microscopía electrónica de transmisión.	65
3.3	Análisis termogravimétrico.	67
3.4	Calorimetría diferencial de barrido	70
3.5	Análisis dieléctrico.	72
3.6	Referencias bibliográficas	85

#### **Capítulo 4 Resultados experimentales y modelización del electrolito**

4.1.	Introducción	89
4.2.	Estudio de las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO.	90
4.3.	Nafion®117	104
4.4.	Estudio de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO.	110
4.5.	Caracterización del espectro de relajaciones dieléctricas de las membranas compuestas de 67kDa PVA/SSA/GO.	122
4.6.	Resultados más relevantes y discusión	140
4.7.	Referencias bibliográficas	152

#### **Capítulo 5 Modelización de la monocelda**

5.1.	Ensayo en monocelda.	157
5.2.	Termodinámica de la pila de hidrógeno y metanol directo.	172
5.3.	Modelización matemática.	176
5.4.	Resumen de los resultados más relevantes.	198
5.5.	Referencias bibliográficas.	200

#### **Capítulo 6 Diseño del stack**

6.1.	Componentes de la pila de combustible.	207
6.2.	Implementación del stack.	211
6.3.	Dimensionado y construcción de la monocelda.	214
6.4.	Diseño y selección de los elementos físicos del sistema.	243
6.5.	Referencias bibliográficas.	250

**Capítulo 7 Conclusiones y proyectos futuros**

7.1.	Conclusiones.	255
7.2.	Proyectos futuros.	259

**Índice de tablas y figuras**

Listado de tablas	262
Listado de figuras	265



# Capítulo 1

## Antecedentes, justificación y objetivos

1.1.	La energía y las pilas de combustible.....	7
1.2.	La economía de los bioalcoholes: hidrógeno y metanol.....	9
1.3.	Breve cronología de las pilas de alcohol directo. ....	12
1.4.	Desarrollo actual y aplicaciones de las pilas de metanol y etanol directo. ....	13
1.5.	Justificación y objetivos .....	25
1.6.	Referencias bibliográficas .....	29



### **1.1. La energía y las pilas de combustible.**

Uno de los mayores retos a los que se enfrenta el mundo con referencia al abastecimiento energético es encontrar sustitutos adecuados, renovables y limpios a los combustibles fósiles. La dependencia de este recurso energético, útil pero finito [1], [2], conlleva serios problemas económicos, políticos y medioambientales [3]–[14]. Existen otros recursos alternativos [15] como la energía solar, eólica, hidráulica, geotérmica, mareomotriz, biomasa, etc. Entre ellas cabe mencionar la tecnología de pilas de combustible [16], que utilizan hidrógeno o bioalcoholes como combustibles y resultan más sostenibles y menos agresivas con el medio ambiente.

La tecnología de pilas de combustible presenta una serie de ventajas:

- Usa combustibles renovables o puede ser un buen complemento a las energías renovables. Existen pilas reversibles que pueden almacenar la energía sobrante en forma de hidrógeno, lo que convierte a este combustible en un vector energético, que posteriormente puede ser usado en otras pilas de combustible, según las necesidades.
- Las emisiones durante su funcionamiento normal no contienen ni partículas en suspensión ni gases nocivos para la atmósfera. El producto final de una pila de combustible que trabaja con hidrógeno es agua y la emisión de óxidos de nitrógeno, de azufre o partículas es prácticamente nula. Aunque es cierto que algunos tipos de pilas de combustible como las de alcohol directo, carbonato fundido y las de óxido sólido producen CO<sub>2</sub> durante su funcionamiento, en el caso de las pilas de combustible que funcionan con bioalcoholes, que proviene de fuentes renovables, el CO<sub>2</sub> producido se puede compensar. Claramente se puede considerar que el balance neto de gases efecto invernadero, en este sistema de producción de energía, es nulo.
- A diferencia de las tecnologías de los motores de combustión interna (MCI), las pilas de combustible no están limitadas por la eficiencia del ciclo de Carnot al no producirse una transformación de calor en trabajo, sino que de manera directa se transforma la energía química en energía eléctrica. Su eficiencia se puede considerar que está alrededor del 60%, sobre todo en aquellas pilas de combustible que funcionan a altas temperaturas.
- A diferencia de las baterías recargables, las pilas de combustible funcionan de forma continua en tanto que el combustible esté disponible, por lo tanto, el tiempo de funcionamiento sólo está limitado por la capacidad del depósito de almacenamiento del correspondiente combustible.
- Su funcionamiento es silencioso, al no contener partes móviles.

- Su tamaño es adaptable según necesidades: desde la batería de un móvil hasta una central de producción eléctrica.

Pero también presentan algún que otro inconveniente, puesto que no existe la fuente de energía perfecta y las pilas de combustible no son una excepción.

- La densidad de energía por unidad de potencia es mayor en las pilas de combustible (FC) que en otro tipo de sistemas (baterías, motores de combustión interna, turbinas, etc.), tal como muestra la Figura 1. 1. Sin embargo, la densidad de potencia por unidad de volumen es más baja, si se consideran las pilas de combustible que trabajan con hidrógeno.
- Los costes de producción de los módulos, concretamente los de fabricación de componentes, son aún elevados, porque necesita catalizadores como platino para su funcionamiento.
- Algunas son sensibles a la contaminación y a la temperatura por lo que se cuestiona su fiabilidad y robustez.
- La disponibilidad, almacenamiento y logística del hidrógeno como combustible aún está muy limitada y en desarrollo. La industria del hidrógeno es pequeña. Además, hay que tener en cuenta aspectos como la seguridad en el manejo y almacenamiento del hidrógeno, puesto que es altamente explosivo. Algunos de estos problemas se superarían si se utilizara como combustible los bioalcoholes.

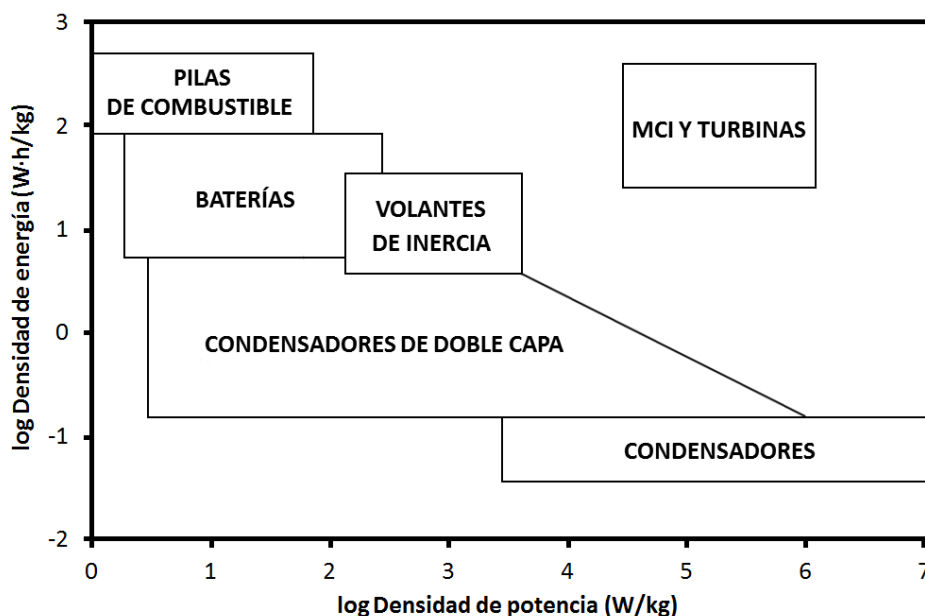


Figura 1. 1 Diagrama Ragone para diversas tecnologías energéticas. Adaptado de [17].

## 1.2. La economía de los bioalcoholes: hidrógeno y metanol.

Una de las propuestas para un futuro energético limpio se basa en la llamada economía del hidrógeno, en la que se considera que éste es el mejor de los combustibles. Si bien es cierto que se quema de manera limpia y es el elemento más abundante del universo, el concepto como combustible resulta ser erróneo, ya que, en la Tierra no se encuentra libre, como molécula de hidrógeno. Por lo tanto, se ha de consumir energía para su obtención, es por esto que es más correcto considerarlo, como la electricidad, un vector energético, una forma sencilla y eficiente que permite transferir la energía desde el punto de producción al punto de consumo.

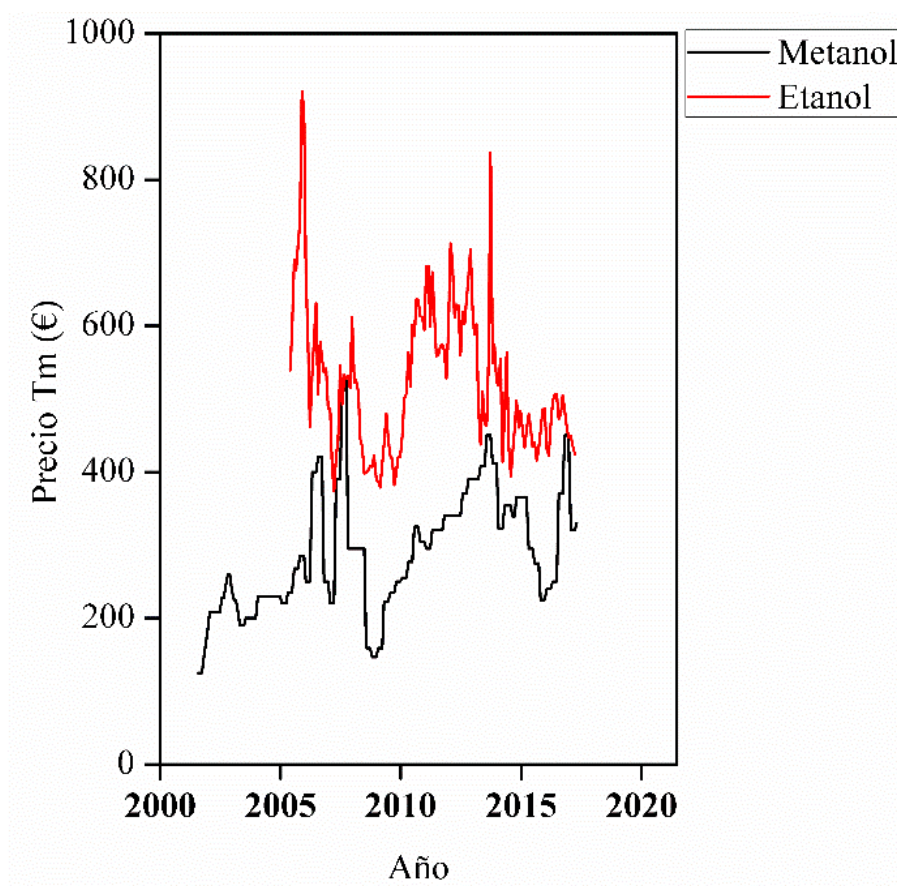
La producción de hidrógeno se puede diferenciar en dos grandes grupos según el proceso utilizado. Los conocidos como procesos verdes utilizan energía eléctrica de fuentes renovables para alimentar electrolizadores de agua. Los procesos negros se basan en el reformado de reservas fósiles o biomasa, siendo el gas natural el más barato y preferido. En este sentido sólo se podrá considerar el hidrógeno como un combustible barato y limpio cuando las tecnologías de hidrógeno verde resulten competitivas frente al proceso de reformado. A este balance no sólo hay que añadir los desafíos tecnológicos que se presentan en los generadores y electrolizadores, sino que también entran en juego otras cuestiones de carácter político y medioambiental, debido a la fuerte depen-

dencia de los países industrializados de los combustibles fósiles. Por este motivo Olah y sus colaboradores proponen en 2006 un paso previo para alcanzar una solución factible; la economía del metanol [18].

El metanol, es el alcohol más sencillo, cuya molécula contiene un solo átomo de carbono ( $\text{CH}_3\text{-OH}$ ). Se trata de una forma segura, fácil de almacenar y transportar hidrógeno en forma líquida. La síntesis del metanol se realiza a partir de gas de síntesis ( $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ ) obtenido del gas natural o carbón, recursos abundantes en la Tierra. El metanol es un reactivo químico que actualmente se usa en la industria química como precursor de muchos reactivos para la producción de uso cotidiano. Ejemplo de ello son la producción de productos químicos como el formaldehído, ácido acético, dimetil éter (DME), el metil-ter-butyl éter (MTBE, aditivo anti *knock-off* en gasolinas), para fabricar biodiesel mediante la transesterificación de triglicéridos y, notablemente por la alta demanda del propileno, para la síntesis mediante los procesos petroquímicos “Methanol to Propylene” y “Methanol to Olefins” (MTP/MTO).

Históricamente, el alcohol se comenzó a utilizar como combustible a finales del siglo XIX en aquellas aplicaciones en las que se requería potencia: en maquinaria agrícola y locomotoras. Durante la primera década de 1900 la competición entre la gasolina y el alcohol la acabó ganando la gasolina. Sin embargo, el metanol es un combustible más eficiente, puesto que su combustión es más completa y se puede comprimir mucho más la mezcla antes de la ignición. La única contraprestación que se le puede encontrar es su menor densidad de energía. Por estos motivos, el metanol se ha estado utilizando como aditivo de gasolinas durante los periodos de carestía energética.

Como combustible, recibe mucha más atención el bioetanol, alcohol obtenido por la fermentación de recursos naturales (biomasa) como los desechos de cosechas de maíz, caña de azúcar y trigo. La ventaja de usar fuentes biológicas para producirlo es que se puede reducir la cantidad total de dióxido de carbono emitido por un combustible, dado que las plantas absorben  $\text{CO}_2$ , esas mismas plantas se pueden usar para producir el combustible, cerrando el ciclo. A parte, es menos tóxico que el metanol y la infraestructura para producir y distribuir etanol (bioetanol) ya existe. Prueba de la viabilidad de este sistema es que en países como en EE.UU. [19] y Brasil [20] se lleva utilizando durante unos años como sustituto de la gasolina.



**Figura 1. 2 Evolución del precio del metanol (Fuente: Methanex) y etanol (Fuente: Ethanol Futures).**

En la Figura 1. 2 se muestra la evolución anual que ha tenido el precio del metanol obtenido por gas de síntesis y del etanol. Sin embargo, la tendencia global del precio del etanol ha sido descender. Actualmente los valores son muy cercanos.

### 1.3. Breve cronología de las pilas de alcohol directo.

El camino del progreso de las pilas de combustible se encuentra plagado de desarrollos esporádicos y de descubrimientos distribuidos heterogéneamente a lo largo de la historia. Contrariamente a la creencia popular, la tecnología de pilas de combustible no procede de la era espacial sino de mucho antes, Figura 1. 3.

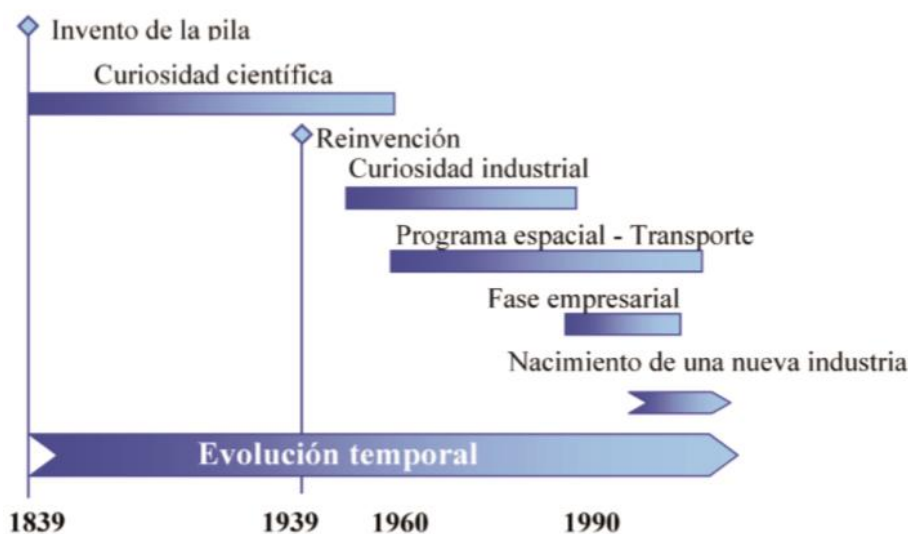


Figura 1. 3 Cronograma aproximado del desarrollo de las pilas de combustible.

A principios del siglo XX, la investigación en pilas de combustible y particularmente las de alcohol, decae al aparecer una tecnología energética más barata y potente, los MCI. No es hasta una década después cuando Taitelbaum utiliza varios combustibles (petróleo, ácido esteárico y almidón) para demostrar que se puede obtener electricidad mediante la tecnología de pilas de combustible [21]; si bien la investigación con metanol no comienza hasta 1922 cuando Muller demuestra su electroxidación en una pila [22]. Al igual que hizo W. Grove, el descubridor de la FC, en sus experimentos se utilizaron electrodos de platino, pero se sustituyó el electrolito por un medio alcalino. A finales de la década de los años 20, Tanaka amplía esta investigación utilizando varios electrodos de metales nobles [23] y fundamenta el desarrollo de las pilas de metanol tal como muestran los trabajos de Kordesch y Marko, [24]. La fabricación de prototipos prácticos con electrolitos ácidos y alcalinos se extiende hasta bien entrados los años 60, [25]–[31], época en la que las pilas de combustible alcalinas alcanzan su madurez. Desafortunadamente, en la tecnología de electrolito alcalino se da un problema



crítico difícil de resolver, la carbonatación del electrolito al oxidarse el metanol a  $\text{CO}_2$ , lo que lleva a tener que regenerar el electrolito y cambiar los electrodos. A pesar de la intensa actividad desarrollada, a finales de la década de 1960, las necesidades del mercado no se habían llegado a satisfacer, por lo que se volvió complicado mantener el interés de la investigación de pilas de combustible en general y se abandonó el uso del metanol para utilizar como combustible el hidrógeno, como ocurrió en el proyecto Apolo en el que se utilizó una pila de combustible alcalina, funcionando con hidrógeno, para producir energía y agua para los astronautas durante su viaje a la luna.

El descubrimiento de las membranas de Nafión® en los años 1960 y la posterior crisis energética de 1973 produjo un fuerte impulso en el desarrollo y evolución de las pilas de combustible de electrolito polimérico, PEMFC. Sin embargo, una vez la industria del petróleo se recuperó, el interés en el desarrollo de las pilas de combustible se vio desplazado hacia aplicaciones militares específicas. Finalmente, a finales de los años 80 con el aumento de la preocupación por reducir la contaminación atmosférica, se incentivó el estudio y la mejora de las pilas de combustible.

#### **1.4. Desarrollo actual y aplicaciones de las pilas de metanol y etanol directo.**

En este apartado se desarrollan las aplicaciones que se han encontrado de pilas de combustible de electrolito polimérico, tanto las que usan como combustible directamente metanol como etanol.

En el ámbito académico, tal y como se muestra en la Figura 1. 4, se da un incremento gradual de publicaciones sobre pilas de metanol entre 1995 y 2010, y en los años 2002, 2004 y 2007 se dan aparentemente unos saltos fuertes en el número de publicaciones. En 2002, se publicaron 137 artículos científicos con respecto a los 84 de 2001; en 2005, 299 artículos respecto a los 232 de 2004 y en 2008, 492 frente a los 409 de 2007. La tendencia se detiene en el año 2010, alcanzando los 570 artículos, muy posiblemente a causa de las repercusiones que tuvo la crisis económica en la investigación científica global. Según los últimos años, parece que la productividad tiende a una media alrededor de los 400 artículos anuales.

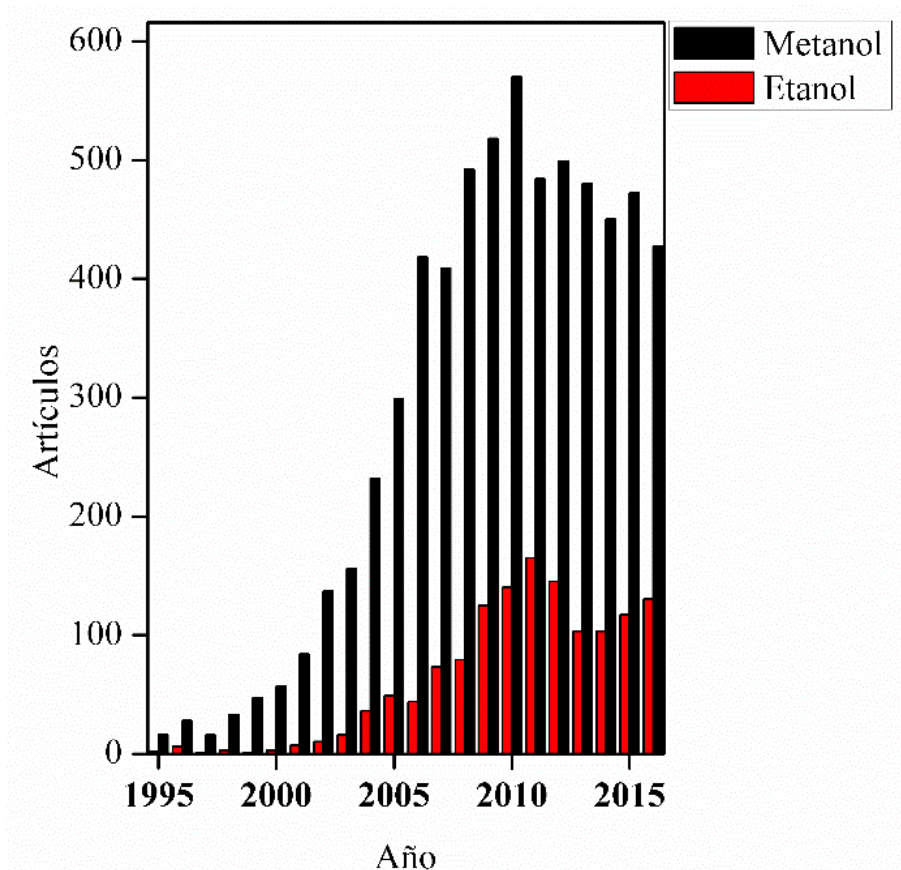


Figura 1. 4 Resumen del número de documentos publicados desde 1995 extraídos de Scopus para una búsqueda de pilas de combustible de metanol y etanol.

En un primer lugar, hay que destacar que los sistemas de pilas de combustible se pueden clasificar en activos, si utilizan elementos auxiliares para aumentar el rendimiento total de la pila, o pasivos, si carecen de ellos. Aunque a primera vista no parezca una buena idea prescindir de estos elementos, los *stacks* de pilas pasivas son más sencillos y resultan más compactos y seguros.

Además, los esfuerzos científico-tecnológicos se pueden dividir en dos grandes bloques: reducir las pérdidas por crossover y aumentar la densidad de potencia. Una de las estrategias científicas para disminuir el efecto de crossover es buscar nuevas membranas distintas a las de Nafion® que consigan evitar este fenómeno. Asimismo, otra opción es modificar la concentración de metanol en las monoceldas. Es interesante remarcar que, si bien el *crossover* del alcohol es una de las principales causas de las

pérdidas irreversibles, también es el motivo por el que las DMFC o DEFC tienen en el encendido en frío una respuesta rápida.

Cuando se trabaja en configuraciones pasivas, la concentración de alcohol no suele sobrepasar una concentración del 5 Molar. Para aumentar la densidad de energía hay que utilizar metanol puro en el depósito, pero entonces se tiene que hacer una adecuada gestión del combustible y del agua producida. En los diseños para aplicaciones que requieren alta densidad de energía se utilizan pilas activas; mientras que en aplicaciones portátiles se prefiere utilizar las pasivas. La gran mayoría de estos prototipos aún no han superado la etapa de laboratorio.

Dada la investigación en pilas de combustible de metanol directo, DMFC, en la Tabla 1. 1 se resumen algunas de las aplicaciones más significativas en el campo del desarrollo tecnológico.

**Tabla 1. 1 Aplicaciones DMFC en academias de investigación.**

Institución	MEA			M (kg)	STACK		SISTEMA		
	A act (cm <sup>2</sup> )	$\rho P$ (mW/cm <sup>2</sup> )	V (L)		$\rho$ vol. P (W/L)	$\rho P$ esp. (W/kg)	$\rho P$ esp. (W/kg)	E. esp. (Wh/kg)	Ap.
U. Inha [32]	88	213	2.77	3.49	90.58	72.02	53.60	267.90	UAV
KIST[33]	106	85	0.83	-	65.22	-	-	-	TV
KIST[34]	138	69	3.46	-	115.70	-	-	-	-
KIST[35]	138	70	-	-	-	-	33.75	-	robot
PolyFuel[36]	-	-	0.11	-	504.50	-	-	-	-
U. Dalian [37]	4	16.90	0.26	-	2.08	-	-	-	sensor
U.Gunma [38]	8.25	30	-	-	9.40	-	-	-	-

Las pilas de combustible de etanol directo poseen una estructura y modo de funcionar muy parecidos a las DMFC. La molécula de etanol es más grande que la de metanol, por lo que estas pilas no sufren corrientes de crossover en el mismo grado que las DMFC, lo que implica que pueden conseguir mayores voltajes y más potencia. Los mayores problemas que se presentan en las pilas de combustible de etanol directo DEFC son el elevado precio del catalizador y el riesgo de envenenamiento del mismo por monóxido de carbono. Por este motivo, la inversión que se está realizando en investigación está siendo menor que en DMFC por lo que estos sistemas tienden a estar por detrás en la curva en términos de tecnología. Algunas de las aplicaciones en investigación se pueden ver en la Tabla 1. 2.

**Tabla 1. 2 Aplicaciones DEFC en investigación.**

Institución	T (°C)	$\rho P$ (mW/cm <sup>2</sup> )	Electrolito
Universidad Nacional de Colombia [39]	50	4.8	Nafión® 117
Newcastle University [40]	90	21	Nafión® 117
Istituto de química de Sao Carlos [41]	110	32	Nafión® 115
UMR-CNRS [42]	80	50	Nafión® 117
Dalian Institute of chemical physics [43]	90	52	Nafión® 115
AIST [44]	20	58	AAEM
Dalian Institute of chemical physics [45]	90	61	PBI(KOH)
Dalian Institute of chemical physics [46]	90	110	Nafión® 115

En el mercado energético global hay una demanda por energía limpia y se están poniendo en marcha nuevas iniciativas energéticas. El mercado de la zona Asia-Pacífico representa una porción importante del mercado de tecnologías verdes del mundo. Este crecimiento se debe, entre otros, a la fuerte inversión en tecnologías de pilas de combustible en países como Corea del Sur y Japón. En las economías emergentes de la región, como China e India, también se están adoptando estas tecnologías ecológicas para satisfacer sus demandas energéticas. En el año 2017, el mercado DMFC se haya dominado por las compañías occidentales SFC Energy AG (Alemania) y Oorja Protonics (EE.UU.). Se pronostica que para el año 2018 la cuota de mercado de las DMFC sea de 110 millones USD y de acuerdo con la consultoría Markets and Markets se espera un crecimiento con una TACC del 15.3%, hasta los 188.82 millones en 2020 [47]. Para el final del periodo pronosticado, las DMFC contarán con un 85 % del mercado de pilas de combustible.

El tamaño y tipo de pila viene determinado por la aplicación en la que se utilizarán. Además, otras características de funcionamiento, como la temperatura, el tipo de combustible y las emisiones, juegan un papel muy importante. Si se tienen en cuenta todas las pilas de combustible que utilizan alcohol, las de metanol son las más adecuadas para alcanzar el mercado global de manera masiva en un futuro cercano. Las aplicaciones de DMFC se concentran en micro-generadores, energía portátil y transporte.

### **Microenergía**

El mercado de la electrónica de consumo puede ser uno de los más prometedores para las DMFC y podrían revolucionar los dispositivos electrónicos personales. Los precios son ya de por sí competitivos, con baterías recargables en muchas aplicaciones y el coste por Vatio puede ser hasta un 80% más barato. A igual peso, las pilas de combustible, pueden funcionar de 5 a 10 veces más que una batería avanzada. Sin embargo, su principal ventaja es la recarga instantánea mediante cartuchos de combustible líquido.

El desarrollo de DMFC portátiles está incentivado por su rápida recarga, encendido en frío y gran reserva de potencia.

En varias compañías se han llegado a construir dispositivos funcionales con fines demostrativos (cargador de móvil, batería de ordenador portátil y juguetes educativos), aunque no se han llegado a comercializar. En las corporaciones Toshiba, MTI, Sony y Samsung se ha estado construyendo pequeños sistemas de electrónica de consumo y algunas de estas compañías han mostrado sus prototipos en varias exposiciones. También se ha demostrado que las pilas de combustible pueden hacer funcionar teléfonos móviles durante un mes y ordenadores portátiles por más de 20 horas. Muchas de estas pilas de combustible pueden funcionar con metanol puro.

Los esfuerzos actuales de mejora tecnológica se centran en la reducción del tamaño del sistema y el aumento de la densidad de potencia. Algunos de los intentos para mejorar incluyen simplificar o eliminar los componentes para la circulación de líquidos, gestión térmica y de gases. Esto se consigue o bien usando un flujo difusivo del reactivo de metanol, o teniendo componentes multifuncionales en el balance de planta. Muchas de estas modificaciones para reducir el tamaño de la DMFC limitan la potencia final. Otro objetivo que se busca es la reducción de peso en el stack. Una de las soluciones que se propone es el uso de configuraciones monopolares que eliminan el uso de las pesadas placas bipolares. La densidad de potencia del stack se puede incrementar al menos tres veces con este método. Al tratarse de un desarrollo comercial, los diseños de estos stack están protegidos por patentes y no son fáciles de encontrar, Tabla 1. 3.

**Tabla 1. 3 Aplicaciones comerciales DMFC.**

Empresa	MEA			STACK			SISTEMA		
	A act (cm <sup>2</sup> )	$\rho P$ (mW/cm <sup>2</sup> )	V (L)	M (kg)	$\rho P$ (W/L)	$\rho P$ (W/kg)	$\rho P$ (W/kg)	$\rho E$ (Wh/kg)	Ap.
Toshiba(19)	-	-	0.8	0.9	14.5	13.3	-	66.7	PC portátil
NEC [48] [49]	-	50.0	-	0.9	-	15.6	11.7	58.3	“”
Toshiba [50]	-	-	-	-	-	-	76.9	615.4	“”
Matsushita Batt. ind.[51]	-	-	-	-	-	-	28.9	577.8	“”
INER [52]	25.0	73.3	0.3	0.7	47.1	101.2	5.0	362.0	“”
Motorola Labs [53]	110.0	60.0	0.1	0.2	77.0	37.0	3.8	490.0	-
Smart Fuel cell co.[54]	-	-	-	1.4	-	-	17.9	100.0	Cargador
Samsung advanced institute of technology [53]	-	-	-	-	-	-	11.1	88.9	“”
Smart fuel cell Company [55]	-	-	-	-	-	-	-	1350.0	Vehículo eléctrico

Una de las soluciones más directas para incrementar la densidad de potencia se basa en combinar un sistema de pila de combustible con una batería de Li-Ion de alta potencia. En este caso la batería se dimensiona para encargarse de los picos de potencia y la pila de combustible se encarga de la carga base y la recarga de baterías durante el periodo valle.

El número de PEMFC comercializadas ha ido creciendo de menos de 3000 unidades en 2005 a casi 10000 unidades en 2009 y casi un cuarto son DMFC. La principal ventaja de las DMFC sobre las baterías de litio es que tienen una densidad energética unas 80 veces superior, reduciendo significativamente el peso transportado. Por otro lado, un teléfono móvil de 3G necesitan casi 3.79 Ah al día (con 5 h de carga por día usado) y la tecnología DMFC puede adaptarse para satisfacer esta necesidad. Un hecho adicional para el uso de DAFC portátiles es la regulación en aviones para transportar líquidos orgánicos inflamables. La organización internacional de aviación civil (ICAO) ha aprobado el transporte de ciertos tipos de pilas de combustible. En concreto se permite el transporte de dispositivos (dispositivos móviles, ordenadores portátiles, etc.) que utilicen metanol, ácido fórmico o butano como fuente de energía y dos depósitos con un volumen máximo de 200 cm<sup>3</sup>.

### ***Energía portátil***

Los generadores portátiles basados en sistemas de DMFC presentan las ventajas de ser más ligeros y silenciosos que las tecnologías convencionales y producen menos emisiones gaseosas. Se pueden encontrar en aplicaciones militares, campings y puntos de suministro eléctrico deslocalizados.

Dado el grado en el que se está integrando la tecnología en el ejército, en la armada estadounidense se están desarrollando programas de innovación, como el *Future Force Warrior* y el *Future Combat System* que necesitan una revolución en las fuentes de alimentación, y las pilas de combustible se ven como una tecnología que puede satisfacer muchas de esas necesidades. Una de las principales diferencias con los sistemas de baterías es que para misiones de larga duración el sistema de pila de combustible permanece igual y sólo se necesita llevar cartuchos de recarga adicionales.

En el mercado se pueden encontrar *stacks* sueltos como los que ofrecen las compañías Fuel Cell Store, de 4 y 50 W, y Baltic Fuel Cells, de 50 y 250 W. La compañía alemana Smart Fuel Cell (SFC) lidera el desarrollo de sistemas compactos DMFC en el rango de los 50 a 1500 W. Varias unidades de la compañía se pueden encontrar ya en vehículos recreativos, barcos y zonas vacacionales. Las líneas de producción de SFC se dividen en dos rangos, 25 W y 65 W, tipificados como Jenny tactical y Efoy 1600, Figura 1. 5.



**Figura 1. 5 Sistema híbrido de DMFC y baterías, Modelo Efoy Pro, 25 W, 2 cartuchos de metanol puro de 28 litros permiten su uso por 15 semanas seguidas.**

Una comparación de acuerdo con la fuente de energía y el depósito de combustible se muestran en la Tabla 1. 4. La energía específica de una Jenny con un cartucho de combustible es de 290 Wh/kg. La energía específica de un Efoy 1600 con los depósitos de 5 y 28 L es de 388 y 805 Wh/kg respectivamente. Estas energías específicas superan con creces los valores de las baterías Li-Ion.

**Tabla 1. 4 Sistemas autónomos comerciales de pilas de alcohol.**

Sistema	Fuente de alimentación			Combustible				Especificaciones			
	P (W)	V (L)	M (kg)	Depósito (L)	M (kg)	E (kWhr)	Autonomía (h)	P esp. (W/kg)	$\rho$ P (W/L)	$\rho$ E (kWhr/kg)	$\rho$ E (kWhr/L)
Oorja modelo T1	1500.0	133.5	68.0	208.0	164.7	250.5	168.0	0.2	4.4	1.1	0.7
Oorja modelo 3	1500.0	86.0	77.0	12.0	9.5	252.0	168.0	0.1	15.3	2.9	2.6
Efoy Pro 800	45.0	22.6	8.0	5.4	4.3	5.5	-	0.3	1.6	0.5	0.2
Efoy Pro 2400	110.0	22.6	9.0	5.4	4.3	5.5	-	0.1	3.9	0.4	0.2
Emily 3000	125.0	28.0	12.5	14.0	8.4	11.1	88.0	0.2	3.0	0.5	0.3
EmilyCube 2500	100.0	49.0	13.3	14.0	8.4	11.1	100.0	0.2	1.6	0.5	0.2
Jenny 1200	50.0	5.4	3.3	5.0	4.3	5.0	100.0	0.2	4.8	0.7	0.5
Jenny 600S	25.0	3.4	1.7	2.5	2.2	2.8	100.0	0.2	4.2	0.7	0.5
Jenny ND Terra	25.0	47.0	10.5	2.5	2.3	1.7	110.0	0.5	0.5	0.1	0.03

Hay que mencionar que se pueden alcanzar valores mayores cuando se aumenta la fracción másica de combustible del sistema de empaquetamiento. Por lo tanto, la energía específica y la potencia específica que se indica en los sistemas portátiles de energía se deben clasificar por el nivel de potencia y la fracción de la carga. Este tipo de descripción es principalmente diferente en las pilas recargables, donde los valores de la energía específica y potencia específica no cambian drásticamente con el contenido de la energía. Otro sistema que se puede encontrar en el mercado es el que fabrica Ooja Protonics. Los modelos Oorja T1 y T3 son fuentes de 1 kW diseñadas para ser un cargador de baterías a bordo en vehículos logísticos. La unidad se monta dentro del compartimento de la batería del vehículo y la pila de combustible se carga de manera continua. Un sólo sistema posee 10 W/kg y 15 W/L. En el OorjaPac, 23 litros de metanol pueden producir 20 kWh de energía, suficientes para un día de trabajo.

### ***Transporte***

La gran mayoría de fabricantes de automóviles del mundo están invirtiendo en tecnología PEMFC o híbridos de PEMFC/batería. Los vehículos eléctricos se pueden dividir en tres tipos. Los más comunes a día de hoy son los híbridos, en los que se integra un sistema de baterías y motor eléctrico al ya conocido motor de combustión interna. Aunque más eficientes que un MCI por sí sólo, en última instancia toda su energía la obtienen de recursos no renovables. Los coches eléctricos “puros” (BEV) como el Nissan Leaf y el Tesla modelo S son vehículos en los que se prescinde del MCI y tanque de combustible para sustituirlos por un motor eléctrico y una batería eléctrica, Figura 1.6. La huella de carbono de este tipo de vehículos es menor pero no inexistente.



**Figura 1. 6 Ejemplo de coches eléctricos 100% actualmente en el mercado. Nissan Leaf (Izda.) y Tesla S (Dcha.).**

El último tipo que integra este grupo de nuevos vehículos es el de los coches de pila de combustible (FCEV) como el Hyundai Tucson ix35SUV o el Toyota Mirai. Éstos son



por ahora los menos comunes, pero la tendencia es que acaben siendo la principal opción para el consumidor medio.



**Figura 1. 7 Coches equipados con pilas de hidrógeno como fuente de energía, Hyundai Tucson Fuel cell (Izda.) y Toyota Mirai (Dcha.)**

La principal diferencia entre los BEV y los FCEV se encuentra en la fuente de energía, el tiempo que se necesita para recargarlos, la distancia que se puede recorrer con una carga y la capacidad de aumentar el tamaño del vehículo.

La energía eléctrica que se utiliza en un BEV se ha producido en un lugar distinto al de consumo coche para luego ser transportada y almacenada en forma de energía química en las baterías, mientras que en los FCEV el combustible se transforma in situ en electricidad. Los FCEV también se equipan con una batería para suministrar corriente durante el arranque y para recuperar la energía mediante un freno regenerativo, pero es sensiblemente menos voluminosa que en un coche a baterías.

La distancia que se puede recorrer con un BEV depende mucho del modelo, la carga de refrigeración y calefacción, velocidad media y el uso de accesorios eléctricos. Sin embargo, se puede considerar aceptable definirlo en el rango de 65 a 320 km. Los vehículos FCEV y de MCI se encuentran en un rango distinto, de los 480 a 640 km.

Por su propia estructura de vehículo ligero, los BEV se están aplicando principalmente para servicios de logística de alcance modesto. Se da la paradoja de que si se quiere aumentar el volumen de reparto y el radio de acción se debe aumentar el número de baterías, lo que conlleva poner una suspensión más grande para un motor más grande y mejores frenos. Todo esto hace que se aumente aún más el número de baterías lo que se acaba traduciendo en más peso, y se entra en un bucle del que es difícil salir de manera satisfactoria. Por el contrario, las pilas de combustible son mucho más flexibles en este aspecto y se pueden amoldar prácticamente en cualquier tipo de plataforma.

Todo esto no significa que los BEV y FCEV compitan por el mismo nicho, si no que más bien, se complementan diversificando el mercado. Existe una serie de personas que no necesitan un coche grande, que puede viajar largas distancias sin parar para repostar o que no les importa dejarlo por la noche cargando.

Como ejemplo notable de esta diferencia en la capacidad se puede mencionar el caso del tráiler Nikola One, Figura 1. 8, de la compañía Nikola Motor. Se diseñó inicialmente como un camión de baterías, pero después de varios cambios, se optó por utilizar una pila de combustible como fuente de energía.



**Figura 1. 8 Camión Nikola One capaz de recorrer 1200 km con sólo un tanque de hidrógeno.**

Con esto se soluciona el problema de potencia pero se aumenta el peso total, lo que reduce el rendimiento del coche. Con un *stack* DMFC se evita el uso de un reformador de hidrógeno y además se permite reutilizar la infraestructura existente de distribución de combustible.

Las principales desventajas que se suelen argumentar en contra de los FCEV son la preocupación por utilizar un gas inflamable como el hidrógeno y la falta de una estructura de distribución de combustible. Frente a estas cuestiones sobre el hidrógeno como combustible se tiene la posibilidad de utilizar las DAFC. El alcohol se trata de un combustible con unos códigos y estándares apropiados de manipulación y uso. El hecho de que sea líquido lo vuelve más fácil de almacenar que el hidrógeno. Además, resulta más práctico adaptar las actuales estaciones de servicio de gasolina con surtidores de alcohol que invertir en toda una nueva estructura de costosas hidrogeneras. Por otra parte, se puede conseguir un suministro estable de alcohol por medios renovables para producir bioalcohol.

Se han llegado a dar varios proyectos de colaboración entre empresas y consorcios por fabricar un coche DMFC, Tabla 1. 5, a fecha de hoy la única opción comercial plenamente implementada es en carretillas elevadoras [56]. Antes de que se usaran las pilas de combustible en este tipo de vehículos se utilizaban baterías, pero dado su precio y el elevado coste de mantenimiento hicieron que se abriera este nicho de mercado a las pilas de alcohol directo. Las condiciones de operación implican muchas veces trabajar en lugares cerrados, por lo que no se pueden producir altas emisiones de gases. Para que esta tecnología resulte competitiva es esencial conseguir mayores densidades de potencia, aumentar los rendimientos y reducir los costes.

**Tabla 1. 5 Proyectos de coches FC.**

Empresa	P stack (kW)	A (cm <sup>2</sup> /celda)
LANL[57]	0.05	45
Proyecto Nemececel [58]	0.15	225
Siemens AG/IRF/JMTC [59]	0.85	550
BPSI/Daimler Chrysler [60]	3-6	-
Proyecto Dreamcar [61]	5	300

La tecnología DEFC se encuentra menos desarrollada. La comercialización de un equipo aún está un poco lejos de realizarse ya que hay varios obstáculos para las DEFC que se tienen que superar. Hasta ahora sólo se han construido unos pocos *stacks* y sistemas basados en DEFC o sistemas con reformador de etanol. Las potencias de estos equipos van de unos pocos vatios hasta los kW.

Se tiene también que mencionar que en estos equipos que funcionan por debajo de los 373 K, el etanol no se llega a oxidar completamente a dióxido de carbono, ya que es muy complicado romper el enlace C-C por vía electroquímica, con la consecuente pérdida de eficiencia electroquímica. El primer prototipo de aplicación DEFC en un vehículo se vio en la competición europea Shell Ecomarathon en mayo del 2007. La universidad alemana de Offenburg presentó un stack de 2 kW con un área activa de 18 x 18 cm<sup>2</sup>. De acuerdo con el fabricante del electrocatalizador sin platino, a 353 K se pueden dar picos de potencia de 250 mW·cm<sup>-2</sup>. En la compañía NDC Power se han desarrollado catalizadores sin platino para DEFC y se comercializan *stacks* para aplicaciones portátiles en el rango de 3 a 250 W[62]. La vida útil de estos productos está alrededor de las 3700h. La compañía se encuentra desarrollando un prototipo de 10 kW para utilizarlo en una instalación de fabricación de armamento [63].



## 1.5. Justificación y objetivos

Las aplicaciones de pilas de combustible se encuentran en pleno proceso de desarrollo, especialmente en la industria automovilística. Por ahora, los materiales que se está utilizando más extensa e intensamente en pilas de baja temperatura son los perfluoro-sulfonados, entre los que destaca el Nafión®, pero se trata de materiales caros y cuyo proceso de producción no puede considerarse respetuoso con el medio ambiente.

En el caso de pilas de combustible que utilizan bioalcoholes, este tipo de membranas no tienen buenas propiedades barrera a diferencia de lo que ocurre con el hidrógeno, lo que produce bajos rendimientos. Se han propuesto otros materiales alternativos más económicos y ecológicos para modificar su permeabilidad al metanol o etanol e incrementar la conductividad protónica del material.

No obstante, para diseñar de forma sistemática nuevos electrolitos con propiedades optimizadas es necesario llevar a cabo una exhaustiva caracterización de las membranas y diseñar una correcta metodología que permita modelizar, desde la propia membrana polimérica con propiedades barrera mejoradas para evitar el fenómeno del *cross-over*, pasando por la monocelda, hasta llegar al *stack*.

Así, el objetivo principal de esta tesis doctoral consiste en modelización del electrolito y la monocelda, para diseñar un *stack* adaptable a una determinada aplicación, con los parámetros de funcionamiento requeridos. Para alcanzar este objetivo, el trabajo se ha desarrollado en tres etapas.

En primer lugar, se preparan y caracterizan varias series de membranas compuestas de alcohol polivinílico (PVA) con masas moleculares distintas, entrecruzadas con ácido sulfosuccínico (SSA), a las que se les ha añadido partículas de óxido de grafeno (GO) en distintas proporciones. Dado que en muchas ocasiones el comportamiento del electrolito es compuesto y complejo, se refrenda una metodología experimental que conduce a la caracterización físico-química de estas membranas y que permita establecer los parámetros característicos. Como parte de esta caracterización, se estudia la estructura química final, la morfología superficial, las propiedades térmicas y la estabilidad térmica. También se estudia y modeliza el comportamiento eléctrico, mediante la corriente de polarización/despolarización y el espectro de relajación dieléctrico, para establecer el mecanismo que gobierna la movilidad de los protones a través del electrolito.

La segunda etapa consiste en la caracterización de monoceldas de hidrógeno y metanol formadas a partir de las membranas. De este modo, se obtienen las curvas características, los valores de máxima potencia y la concentración óptima de metanol para cada electrolito. Teniendo en cuenta los mecanismos dominantes de pérdidas de voltaje y aplicando la simplificación de Tafel, se pretende obtener un modelo matemático a partir de las curvas de voltaje-intensidad y relacionar los parámetros más significativos con la estructura y propiedades del electrolito.

La última etapa se basa en la aplicación de los resultados obtenidos para el diseño de un sistema de *stack*, con las prestaciones necesarias para alimentar un motor eléctrico *brushless* en una maqueta de camión teledirigido, y la selección de los materiales más adecuados para la construcción del *stack*. Para ello, se obtiene mediante *software* el diseño de una celda unitaria y la evaluación de las pérdidas de carga de varios patrones de flujo en la placa bipolar. A partir de estos valores se calcula el tamaño y número de celdas del *stack* y, en base al caudal necesario, se realiza la selección de los elementos auxiliares.

Con todo esto, se pretende contribuir a la optimización del diseño de los electrolitos, monoceldas y *stacks* para pilas de combustible de intercambio protónico e impulsar de forma generalizada esta tecnología. Los objetivos parciales que se han desarrollado para alcanzar el objetivo final se han esquematizado en la Figura 1. 9:

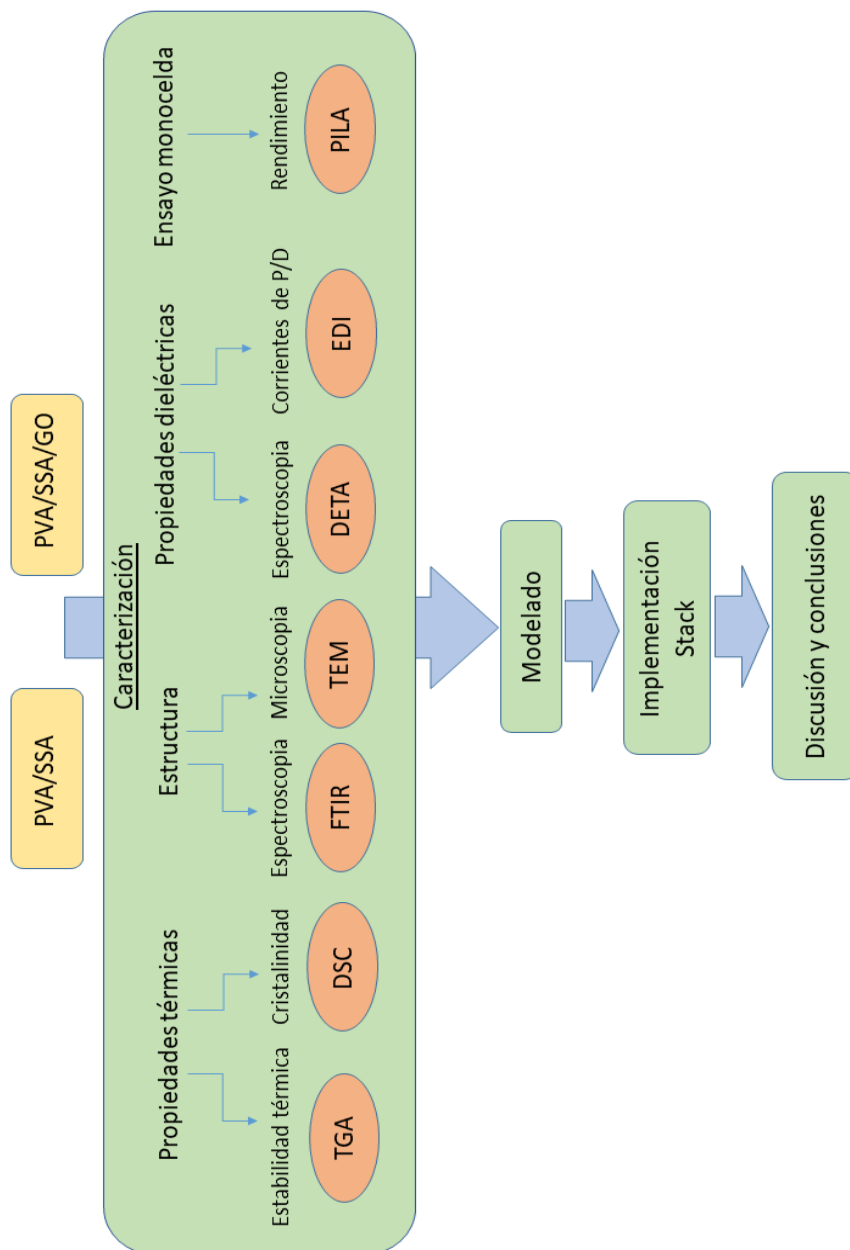


Figura 1. 9 Esquema resumen de la metodología aplicada para el diseño del *stack* a través de la caracterización de membranas.

La memoria de esta tesis se ha organizado del siguiente modo:

*Capítulo 1. Antecedentes, justificación y objetivos.* En este capítulo se explica el estado del arte, a partir de una revisión bibliográfica y del mercado, de las pilas de combustible y en especial las de metanol y etanol directo. También se definen los objetivos que se plantean en la tesis.

*Capítulo 2. Aspectos generales, síntesis y preparación del electrolito.* Se presentan las características y situación actual en la que se encuentran las distintas opciones que hay de electrolito sólido polimérico para pilas de combustible de alcohol directo. En esta tesis se han seleccionado dos tipos de alcohol polivinílico (PVA) con distinto peso molecular (67kDa y 130 kDa) entrecruzado con ácido sulfosuccínico (SSA) para formar parte del estudio de las membranas. En estos polímeros en concreto, se estudió la influencia de la adición de óxido de grafeno y la sulfonación de la cadena principal para mejorar su conductividad protónica. Se ha considerado el Nafión® como material de referencia en los ensayos de monocelda ya que, de entre los materiales perfluorosulfonados, es el material comercial de mejores propiedades, a pesar de presentar el problema del crossover.

*Capítulo 3. Metodología experimental para la caracterización del electrolito.* En este capítulo se describen los fundamentos de las distintas técnicas experimentales utilizadas para determinar las propiedades fisicoquímicas de las membranas y parametrizar su comportamiento.

*Capítulo 4. Resultados experimentales y modelización del electrolito.* En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de la membrana y se describen los principales parámetros que definen su modelización.

*Capítulo 5. Modelización de la monocelda DMFC.* Una vez seleccionada la membrana óptima, ésta se caracterizará en una monocelda para analizar su comportamiento, determinar su curva de potencia y establecer los parámetros adecuados para diseñar el stack.

*Capítulo 6. Modelización del stack.* En este capítulo se explica el desarrollo seguido para pasar de la monocelda al stack, considerando como condiciones los requisitos energéticos para el adecuado funcionamiento de una maqueta de camión teledirigido.

*Capítulo 7. Conclusiones y propuestas futuras.* En este último capítulo de la memoria se resumen los resultados más relevantes y se proponen nuevas líneas de estudio basadas en los resultados obtenidos.



## 1.6. Referencias bibliográficas

- [1] E. Hemmingsen, "At the base of Hubbert's Peak: Grounding the debate on petroleum scarcity," *Geoforum*, vol. 41, no. 4, pp. 531–540, 2010.
- [2] S. Shafiee and E. Topal, "When will fossil fuel reserves be diminished?," *Energy Policy*, vol. 37, no. 1, pp. 181–189, 2009.
- [3] B. R. Gurjar, A. Jain, A. Sharma, A. Agarwal, P. Gupta, A. S. Nagpure, and J. Lelieveld, "Human health risks in megacities due to air pollution," *Atmos. Environ.*, vol. 44, no. 36, pp. 4606–4613, 2010.
- [4] D. Mage, G. Ozolins, P. Peterson, A. Webster, R. Orthofer, V. Vandeweerd, and M. Gwynne, "Urban air pollution in megacities of the world," *Atmos. Environ.*, vol. 30, no. 5, pp. 681–686, 1996.
- [5] B. Brunekreef, "Air pollution and human health: From local to global issues," *Procedia - Soc. Behav. Sci.*, vol. 2, no. 5, pp. 6661–6669, 2010.
- [6] K. Mukhopadhyay and O. Forssell, "An empirical investigation of air pollution from fossil fuel combustion and its impact on health in India during 1973-1974 to 1996-1997," *Ecol. Econ.*, vol. 55, no. 2, pp. 235–250, 2005.
- [7] D. J. Wuebbles and A. K. Jain, "Concerns about climate change and the role of fossil fuel use," *Fuel Process. Technol.*, vol. 71, no. 1–3, pp. 99–119, 2001.
- [8] L. M. W. Leggett and D. A. Ball, "The implication for climate change and peak fossil fuel of the continuation of the current trend in wind and solar energy production," *Energy Policy*, vol. 41, pp. 610–617, 2012.
- [9] A. Zecca and L. Chiari, "Fossil-fuel constraints on global warming," *Energy Policy*, vol. 38, no. 1, pp. 1–3, 2010.
- [10] O. Kaarstad, "Fossil fuels and responses to global warming," *Energy Convers. Manag.*, vol. 36, no. 6, pp. 869–872, 1995.
- [11] W. P. Nel and C. J. Cooper, "Implications of fossil fuel constraints on economic growth and global warming," *Energy Policy*, vol. 37, no. 1, pp. 166–180, 2009.
- [12] S. K. Michael Hoel, "Depletion of fossil fuels and the impacts of global warming," *Resour. Energy Econ.*, vol. 18, no. 928, pp. 115–136, 1996.
- [13] M. Höök and X. Tang, "Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review," *Energy Policy*, vol. 52, pp. 797–809, 2013.
- [14] L. Chiari and A. Zecca, "Constraints of fossil fuels depletion on global warming projections," *Energy Policy*, vol. 39, no. 9, pp. 5026–5034, 2011.
- [15] M. Gross, "Looking for alternative energy sources," *Curr. Biol.*, vol. 22, no. 4, pp. R103–R106, 2012.
- [16] S. M. M. Ehteshami and S. H. Chan, "The role of hydrogen and fuel cells to store renewable energy in the future energy network - potentials and challenges," *Energy*

- Policy*, vol. 73, pp. 103–109, 2014.
- [17] M. Winter and R. J. Brodd, “What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–4269, 2004.
- [18] G. A. Olah, A. Goeppert, and G. K. S. Prakash, “Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy: Second Edition,” *Beyond Oil Gas Methanol Econ. Second Ed.*, pp. 1–334, 2009.
- [19] M. S. Luchansky and J. Monks, “Supply and demand elasticities in the U.S. ethanol fuel market,” *Energy Econ.*, vol. 31, no. 3, pp. 403–410, 2009.
- [20] M. L. Lopes, S. C. de L. Paulillo, A. Godoy, R. A. Cherubin, M. S. Lorenzi, F. H. C. Giometti, C. D. Bernardino, H. B. de Amorim Neto, and H. V. de Amorim, “Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry,” *Brazilian J. Microbiol.*, vol. 47, pp. 64–76, 2016.
- [21] I. Taitelbaum, “Studien über Brennstoffketten,” *Angew. Phys. Chem.*, no. 16, p. 286, 1910.
- [22] Muller E . Z, “Die elektrochemische oxydation organischer verbindungen,” *Z. Elektrochem*, no. 28, pp. 101–106, 1922.
- [23] Tanaka S, “.,” *Z Elektrochem*, no. 35, pp. 38–42, 1929.
- [24] K. Kordesch y A. Marko, “.,” *Oesterr. Chem.*, no. 52, p. 125, 1961.
- [25] W. Vielstich, “Brennstoffelemente,” *Verlag Chemie*, 1965.
- [26] A. W. W. E. W. Justi, “Kalte Verbrennung,” *Franz Steiner Verlag*, 1962.
- [27] H. Krupp, G. Rabenhorst, G. Sandstede, G. Walter, and R. McJones, “.,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 109, no. 553, 1962.
- [28] O. Bloch, M. Prigent, and J. C. Balaceanu, “.,” in *The Electrochemical Society, Presented at the Indianapolis 119th Meeting*, 1961.
- [29] M. J. Schlatter, “Fuel Cell Intermediates and Products,” in *Symposium of the ACS, Chicago*, 1963, p. Vol II, 190–215.
- [30] C. W. F. y W. J. Sweeney, “Carbonaceous fuels,” *Fuel Cells*, pp. 371–388, 1963.
- [31] J. C. and N. Sifer, “Test and evaluation of the smart fuel cell c20-mp direct methanol hybrid fuel cell system as a soldier power source,” *U.S. Army Res. Dev. Eng. Command. Commun. – Electron. Res. Dev. Eng. Center; Command Control Dir. Army Power Div.*, 1989.
- [32] K. Kang, S. Park, S. O. Cho, K. Choi, and H. Ju, “Development of Lightweight 200-W Direct Methanol Fuel Cell System for Unmanned Aerial Vehicle Applications and Flight Demonstration,” *Fuel Cells*, vol. 14, no. 5, pp. 694–700, 2014.
- [33] X. Li and A. Faghri, “Development of a direct methanol fuel cell stack fed with pure methanol,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 19, pp. 14549–14556, 2012.

- 
- [34] D. Kim, J. Lee, T.-H. Lim, I.-H. Oh, and H. Y. Ha, "Operational characteristics of a 50W DMFC stack," *J. Power Sources*, vol. 155, no. 2, pp. 203–212, 2006.
- [35] H.-I. Joh, T. J. Ha, S. Y. Hwang, J.-H. Kim, S.-H. Chae, J. H. Cho, J. Prabhuram, S.-K. Kim, T.-H. Lim, B.-K. Cho, J.-H. Oh, S. H. Moon, and H. Y. Ha, "A direct methanol fuel cell system to power a humanoid robot," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 1, pp. 293–298, 2010.
- [36] "US moves to approve use of fuel cells on board aircraft," *Fuel Cells Bull.*, vol. 2007, no. 11, p. 8, 2007.
- [37] T. Tsujiguchi, M. A. Abdelkareem, T. Kudo, N. Nakagawa, T. Shimizu, and M. Matsuda, "Development of a passive direct methanol fuel cell stack for high methanol concentration," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 18, pp. 5975–5979, 2010.
- [38] H. Ahmad, S. K. Kamarudin, U. A. Hasran, and W. R. W. Daud, "Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 5, pp. 2160–2175, 2010.
- [39] E. Ribadeneira and B. A. Hoyos, "Evaluation of Pt-Ru-Ni and Pt-Sn-Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 180, no. 1, pp. 238–242, 2008.
- [40] R. Chetty and K. Scott, "Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anodes," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 12, pp. 4073–4081, 2007.
- [41] E. Antolini, F. Colmati, and E. R. Gonzalez, "Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts," *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 3, pp. 398–404, 2007.
- [42] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, and J. M. Léger, "Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes," *J. Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 18–24, 2006.
- [43] W. J. Zhou, B. Zhou, W. Z. Li, Z. H. Zhou, S. Q. Song, G. Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, and P. Tsiakaras, "Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts," *J. Power Sources*, vol. 126, no. 1–2, pp. 16–22, 2004.
- [44] N. Fujiwara, Z. Siroma, S.-I. Yamazaki, T. Ioroi, H. Senoh, and K. Yasuda, "Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane," *J. Power Sources*, vol. 185, pp. 621–626, 2008.
- [45] H. Hou, G. Sun, R. He, Z. Wu, and B. Sun, "Alkali doped polybenzimidazole membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 182, no. 1, pp. 95–99, 2008.
- [46] S. Q. Song, W. J. Zhou, Z. H. Zhou, L. H. Jiang, G. Q. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou, and P. Tsiakaras, "Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 9, pp. 995–1001, 2005.

- [47] Marketsandmarkets.com, “Direct Methanol Fuel Cells Market (DMFC) by Application (Portable, Stationary, & Transportation), by Component (Electrode, Membrane, Balance of System, & Balance of Stack), & by Region -Global Forecast to 2020,” *Rep. Code EP 1022*, 2016.
- [48] “NEC unveils fully integrated fuel cell notebook PC Mitsubishi Motors,” no. August 2003, p. 2859, 2004.
- [49] “Greenlight wins repeat NEC improves notebook fuel cell,” *Can. Greenlight Power Technol.*, no. November, p. 5000, 2003.
- [50] S. Barrett and L. Lucas, “Partner on fuel cells for Latest DMFC prototypes from Toshiba , Hitachi Conference reveals gold,” no. December, p. 2233, 2003.
- [51] “Matsushita Battery develops micro DMFC,” *Fuel Cells Bull.*, vol. 2006, no. 3, p. 4, 2006.
- [52] C. Y. Chen, D. H. Liu, C. L. Huang, and C. L. Chang, “Portable DMFC system with methanol sensor-less control,” *J. Power Sources*, vol. 167, no. 2, pp. 442–449, 2007.
- [53] C. Xie, J. Bostaph, and J. Pavio, “Development of a 2W direct methanol fuel cell power source,” *J. Power Sources*, vol. 136, no. 1, pp. 55–65, 2004.
- [54] E. Bostic, N. Sifer, C. Bolton, U. Ritter, and T. Dubois, “The US Army Foreign Comparative Test fuel cell program,” *J. Power Sources*, vol. 137, no. 1, pp. 76–79, 2004.
- [55] “BASF acquires PEMEAS,” no. February, p. 2007, 2007.
- [56] A. Mayyas, M. Wei, S. H. Chan, T. Lipman, E. S. Division, and L. Berkeley, “Fuel Cell Forklift Deployment in the U . S .,” pp. 1–7.
- [57] S. Wilson, M.S., Sringer, T.E., Davey, J.R. and Gottesfeld, “,” *Prot. Conduct. Membr. Fuel Cells I, Electrochem. Soc.*, vol. 95, no. 23, p. 115, 1995.
- [58] J. P. Buttin, D., Dupont, M., Straumann, M., Gille, R., Dubois, J.C., Ornelas, R., Fleba, G.P., Ramunni, E., Antonucci, V., Arico, V., Creti, P., Modica, E., Pham-Thi, M. and Ganne, “,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 31, no. 3, pp. 275–279, 2001.
- [59] W. Baldauf, M. and Preidel, “Status of the development of a Direct methanol fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 84, no. 2, pp. 161–166, 1999.
- [60] D. Harris, “,” *Ballard Power Syst. Inc. News Release*, 2000.
- [61] “Complete Direct Methanol Fuel Cell System – DREaMCAR,” *Membr. Electrode*, pp. 60–61.
- [62] “<http://www.ndcpower.com/portable-power.php>. Febrero 2018.” .
- [63] “<https://fuelcellsworks.com/archives/2013/06/11/u-s-army-forms-partnership-to-develop-ethanol-fuel-cell/> .Febrero 2018.” .

# Capítulo 2

## Aspectos generales, síntesis y preparación del electrolito

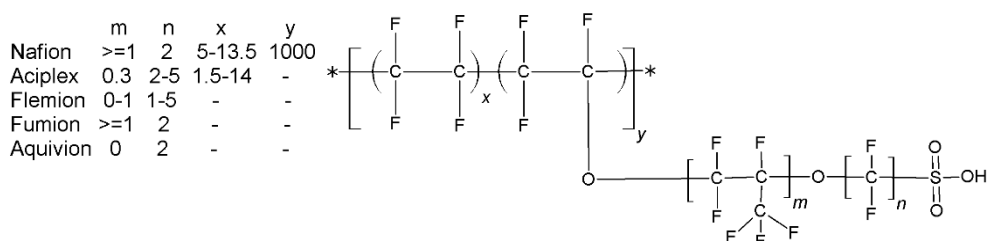
2.1.	Aspectos generales en el desarrollo de las membranas que constituirán los electrolitos poliméricos.....	35
2.2.	Procedimiento experimental para la preparación de los electrolitos.....	37
2.3.	Referencias bibliográficas.....	56



## 2.1. Aspectos generales en el desarrollo de las membranas que constituirán los electrolitos poliméricos.

El desarrollo tecnológico de las pilas de combustible está ligado al diseño de membranas poliméricas capaces de conducir protones con una alta eficacia. De su composición y estructura dependen la velocidad de permeación del combustible y el tipo de catalizador que se debe usar y con ello la velocidad a la que se produce la reacción electroquímica.

Las primeras membranas comerciales usadas como electrolito, por sus buenas propiedades fisicoquímicas en PEMFC, fueron los derivados del ácido perfluoro-3,6-dioxa-4-metil-7-octeno-sulfónico (ácidos perfluoroalquílicos, PFSA) debido a su gran estabilidad química y elevada conductividad iónica en condiciones muy húmedas. Los PFSA se conocen, dependiendo de la compañía, bajo varios nombres comerciales como Nafión® (DuPont), Aquivion (Solvay), Fumion® (FumaTech), Aciplex® (Asahi Kasei), Flemion® y Selemion® (Asahi Glass). La principal diferencia entre este tipo de materiales es la longitud de la cadena lateral que lleva el grupo sulfónico (el grupo responsable de la conductividad protónica) y el número de cadenas laterales, Figura 2. 1, que se definen por el peso equivalente (EW) o la capacidad de intercambio iónico (IEC).



**Figura 2. 1 Estructura general de los comonomeros funcionales usados para la producción de PFSA.**

Debido al complicado proceso de síntesis y a las medidas de seguridad que se deben tomar durante el proceso de producción de monómeros y polímeros, el precio de estos materiales fluorados es elevado. Otros problemas son la deshidratación al aumentar la temperatura y la permeabilidad al combustible [1]. Así, la temperatura máxima de operación se encuentra por debajo de 373 K [2] en una membrana tipo como el Nafión®. Mediante la disminución del peso molecular (acortando la cadena lateral concretamente), como se ha hecho en las membranas Aquivion, se consigue que sus propiedades mecánicas sean más parecidas a las del Politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón®) y se puede conseguir aumentar la temperatura de operación de la pila [3].

El transporte de combustible a través de las membranas fluoradas no se trata de un hecho trivial; ya que se transporta rápidamente y se oxida catalíticamente en el cátodo sin producir electricidad, lo que disminuye la eficiencia del combustible y el potencial del cátodo [4]. Es más, dado que la oxidación se trata de un proceso catalizado por la temperatura, si el combustible es un alcohol, a una temperatura de reacción relativamente baja se da una oxidación parcial, con subproductos que envenenan el catalizador de la pila y reducen la eficiencia de la pila [5], [6]. Estos problemas se suelen corregir aumentando el espesor de la membrana, diluyendo el alcohol o bajando la temperatura de operación. Sin embargo, estas soluciones reducen la potencia total de la celda [7].

La demanda de materiales para aplicaciones de pilas de combustible más económicos y con mejores propiedades ha iniciado toda una serie de actividades de investigación a escala global. Los principales intereses se centran en mejorar el rendimiento de la pila mediante la modificación de la conductividad iónica, reducir la permeación del combustible en la membrana y la degradación del catalizador. Otros aspectos no menos importantes son el aumento de la estabilidad química y electroquímica, la reducción de la toma de agua e hinchado, el aumento del rango de la temperatura de operación [8]–[11] y, finalmente, reducir el precio para poder alcanzar una cuota de mercado.

Las estrategias que se siguen para producir materiales alternativos consisten en obtener polímeros a partir de hidrocarburos no fluorados y/o materiales compuestos con nanopartículas inorgánicas. Las membranas que se obtienen a partir de hidrocarburos presentan la ventaja de ser más económicas que sus análogas fluoradas. Además, se pueden modificar sus propiedades al añadir o modificar grupos secundarios de la estructura química. En la última década se han realizado considerables esfuerzos en la preparación de membranas compuestas, entre ellos destacan: las polieter-cetonas (PEK), polieter-eter-cetonas (PEEK), polieter-sulfona (PES), polimidias (PI), polieter-arilenos (PEA), poliestirenos (PS) y poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno oxido) (PPO) [12]–[16], que además se suelen combinar y sulfonar para reducir la permeación y adecuar los niveles de conductividad. En este aspecto se tiene que mencionar el programa europeo Nemeceel [17]. Sin embargo, el mecanismo de conducción en estos sistemas no se diferencia mucho de las membranas perfluoradas, por lo que presentan las mismas desventajas.

Los compuestos ácido-base [18]–[23], producidos al reaccionar un polímero básico (aceptador de protones) con uno ácido (donante de protones) han atraído mucho la atención porque los protones se pueden transportar sin necesidad de agua, por lo que se corrige la pérdida de conductividad con la temperatura. En este grupo destacan sobre todo, los compuestos de polibenzimidazol dopado con  $H_3PO_4$  para aplicaciones de alta temperatura [24]–[26].



Las membranas de alcohol polivinílico (PVA), que se usan en los procesos de pervaporación en la separación de azeótropos de alcohol/agua, pueden en principio evitar el fenómeno del *crossover* de los alcoholes en la pila [27]–[29]. Sin embargo, se trata de un material que carece de conductividad protónica, por lo que para su uso como electrolito se necesita someterlo a una serie de cambios estructurales. Uno de ellos es el entrecruzamiento, que se usa para obtener un entramado tridimensional en la estructura molecular del PVA y mejorar las propiedades térmicas y mecánicas [30], [31]. Para producir el entrecruzamiento de las cadenas se utilizan diversos reactivos como el ácido poliacrílico (PAA), ácido sulfo-acético (SAA) [32], glutaraldehído (GA) [33], ácido sulfosuccínico (SSA) [34]–[36] o copolímeros como el poliestireno-ácido sulfomaleico [37]. Una ventaja adicional al utilizar agentes entrecruzantes sulfonados es que se logra introducir en la matriz grupos portadores de protones.

Complementariamente, las propiedades de la membrana se pueden modificar incorporando cargas orgánicas o inorgánicas. En este caso las propiedades de la membrana dependen del tamaño, forma y tipo de partículas incorporadas y sus interacciones con la matriz polimérica. En este grupo se incluyen membranas modificadas por dispersión de partículas tanto de tipo iónico [38]–[45] como no iónico [46], [47]. De esta manera se puede llegar a reducir el *crossover* y mejorar la estabilidad mecánica y termo-oxidativa [9], [37].

El óxido de grafeno (GO) es uno de los aditivos que se usa para mejorar este tipo de membranas [48]–[50] debido a su gran área superficial, estabilidad química y efecto barrera a la permeación del combustible. Se trata de un material con una estructura laminar bidimensional. En el plano basal se pueden encontrar grupos hidroxilo y ácido carboxílico. Son estos grupos funcionales los que mejoran la conductividad protónica y la hidratación de la membrana [51], [52].

## 2.2. Procedimiento experimental para la preparación de los electrolitos

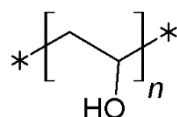
En los siguientes subapartados se describen los materiales y la obtención de membranas para su uso en pilas PEM. Se utilizaron sustratos poliméricos de alcohol polivinilo, PVA, de pesos moleculares de 67kDa y 130kDa. Como material entrecruzante se eligió el ácido sulfosuccínico, SSA, con un porcentaje en peso del 15 y 30 % en SSA respecto al peso total de PVA. Asimismo, se añadió una proporción variable de óxido de grafeno, GO, del 0 al 1%.

De este modo se prepararon membranas que han permitido estudiar el efecto del peso molecular del PVA, la concentración de agente entrecruzante y el porcentaje de GO en las propiedades finales de dichas membranas. Se ha comprobado mediante

espectroscopía infrarroja FTIR que tanto en los reactivos de partida como en las membranas se tienen los grupos funcionales esperados.

### 2.2.1 Materiales

El polímero base para todas las membranas es alcohol polivinílico PVA (Mowiol® 8-88, 86.7-88.7 % de grado de hidrólisis,  $M_w \cong 67$  kDa; y 130 kDa, Aldrich). En la Figura 2. 2 se representa la estructura molecular del PVA.



**Figura 2. 2 Estructura del PVA.**

El espectro FTIR del PVA (Figura 2. 3) presenta un pico ancho entre los 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a los grupos hidroxilo del PVA [53]–[60]. Próximo a los 2939  $\text{cm}^{-1}$  se observan dos bandas correspondientes cada una a los estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos  $\text{CH}_2$  [53], [54], [59], [60]. También se encuentran las bandas de vibración del  $\text{CH}_2$  ( $\sim 1426$   $\text{cm}^{-1}$ ) [53], [59], [60] y las dos bandas asociadas a la deformación ( $\sim 1374$   $\text{cm}^{-1}$ ) y estiramiento ( $\sim 1253$   $\text{cm}^{-1}$ ) del grupo acetil [53], [55], [56], [58], [60]–[62]. La banda que aparece a 1092  $\text{cm}^{-1}$  se puede relacionar con el estiramiento de los grupos alcohol unidos a átomos de carbón [54], [60], [63].

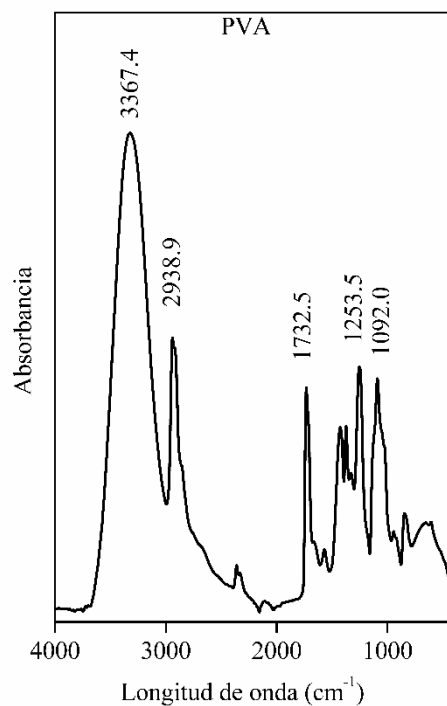


Figura 2. 3 Espectro de infrarrojos del PVA.

En la Tabla 2. 1 se muestran los valores de pico más representativos que se han encontrado en las muestras de PVA.

Tabla 2. 1 Bandas de absorción IR de los compuestos PVA.

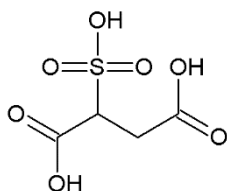
Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración	Referencia
3600-3000	v(OH)	[53]–[60]
2910-2950	v <sub>as</sub> (CH <sub>2</sub> ), v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	[53], [54], [59], [60]
1790-1660	v(CO)	[53], [55], [56], [58], [60]–[62], [64]
1426	v(CH <sub>2</sub> )	
1374	v <sub>s</sub> (CH)	

1220-1253	$\nu(\text{CO})$	[54], [60], [63]
1092	$\nu(\text{COH})$	

---

v: estiramiento,  $\delta$ : doblado en el plano, s: simétrico, as: asimétrico.

Todas las disoluciones de PVA se mezclaron con una disolución de SSA (70% en peso,  $M_w=198$  g/mol, Aldrich), bien al 15 al 30 % en peso de PVA; que además de agente entrecruzante, se usó para introducir grupos sulfónicos en la matriz polimérica y de esta manera dotar a la estructura de grupos funcionales que modifiquen su conductividad protónica. Su estructura química se representa en la Figura 2. 4.



**Figura 2. 4 Estructura química del SSA.**

Entre los grupos alcohol del PVA y los grupos ácido del SSA se pueden establecer enlaces tipo éster. Al encontrarse en los extremos del SSA los grupos reactivos, se produce el entrecruzamiento de cadenas de PVA en las que el SSA actúe como eslabón de enlace.

En el espectro del SSA (Figura 2. 5) se muestra la banda ancha en el rango 3000- 3600  $\text{cm}^{-1}$  vinculada a los grupos carboxílicos ácidos y a las moléculas de agua. La presencia de agua en la disolución es evidente debido a la banda a 1705  $\text{cm}^{-1}$ , que se solapa con la banda del (-CO) [64]. La banda de absorción característica del enlace éster (-CO-O-) en el SSA se manifiesta a 1705  $\text{cm}^{-1}$ [65]. Cerca de los 1032  $\text{cm}^{-1}$  se puede distinguir un pico agudo con el que se confirma la existencia de los grupos sulfónicos [65]–[67].

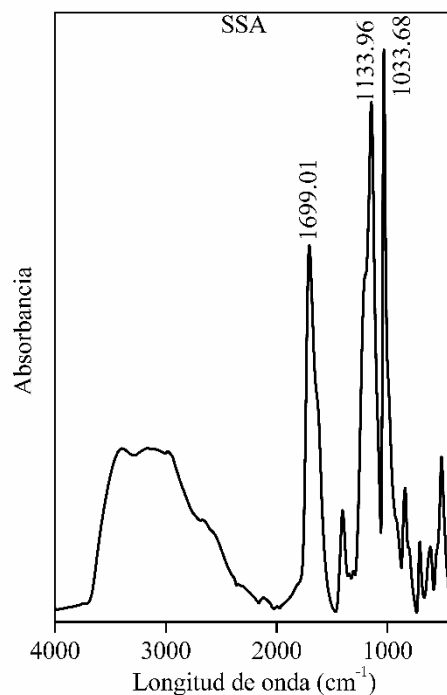


Figura 2. 5 Espectro de infrarrojos del SSA.

En la siguiente tabla (Tabla 2. 2), se muestran los picos que se han encontrado en el SSA.

Tabla 2. 2 Bandas de absorción IR de los compuestos SSA .

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración	Referencia
3600-3000	v(OH)	[53]–[60]
2910-2950	v <sub>as</sub> (CH <sub>2</sub> ), v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	[53], [54], [59], [60]
1790-1660	v(CO)	[53], [55], [56], [58], [60]–[62], [64]
1032	v <sub>s</sub> ( SO <sub>3</sub> ), v( COC)	[65]–[68]

v: estiramiento, δ: doblado en el plano, s: simétrico, as: asimétrico.

Las partículas de óxido de grafeno se obtuvieron en el laboratorio mediante el método de Hummers Modificado [69], esquematizado en la Figura 2. 6. Se siguieron los siguientes pasos de síntesis:

- Oxidación fuerte: se preparó una suspensión de polvo de grafito (2g, < 20  $\mu\text{m}$ , Aldrich) a la que se le añadió 1 g.  $\text{NaNO}_3$  y 46 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (95%, Scharlau). La disolución se mantuvo en un baño de agua helada y en agitación. Transcurridos 5 minutos, se añadió 6g de  $\text{KMnO}_4$  (Scharlau) y se tuvo especial cuidado en mantener la mezcla en agitación y por debajo de la temperatura ambiente durante 30 min. Se añadieron 92 ml de agua destilada y la mezcla obtenida se llevó a 371 K con agitación. Antes de pasar a la siguiente etapa se añadieron 280 ml de agua destilada más.
- Control de la reacción: Pasada media hora, la reacción de oxidación del grafito a óxido de grafito se finalizó añadiendo 30 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%, Scharlau) y se filtró el líquido.
- Lavado: El sólido resultante se lavó repetidas veces con  $\text{HCl}$  (37%, Scharlau) y etanol hasta alcanzar pH neutro.
- Estabilizado: El polvo de óxido de grafito se suspendió en agua destilada (2  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) y se introdujo por 3 h. en un baño ultrasónico, ATM40-2LCD de ATU, para estabilizar solución y mejorar su exfoliado. Pasado este tiempo se secó el óxido de grafeno en una estufa de vacío a 333 K durante 12 h.

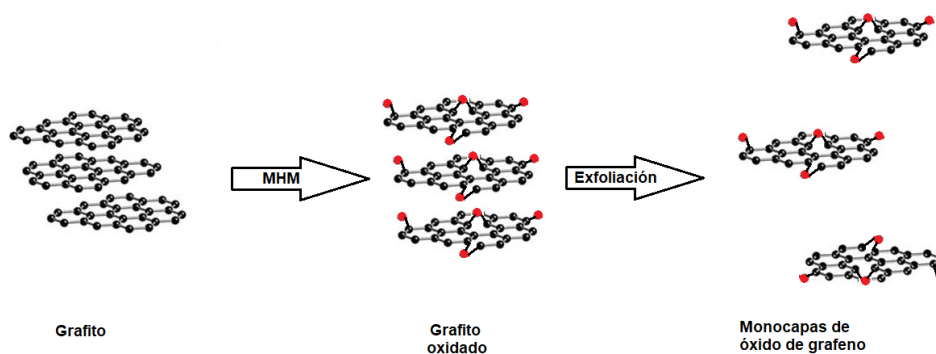


Figura 2. 6 Esquema de la obtención del óxido de grafeno.

En la Figura 2. 7 se muestra el espectro del GO, en el que se distinguen las bandas de H<sub>2</sub>O y (-OH) a longitudes de onda cercanas a 4000 cm<sup>-1</sup> por lo que se pueden asociar al agua intercalada. En el espectro se muestra la banda localizada a 1716 cm<sup>-1</sup> que se corresponde con grupos funcionales carbonilo (tanto -COOH como -C=O), que se ubican en los bordes de las láminas del grafeno. La banda a 1615 cm<sup>-1</sup> se corresponde con las vibraciones (C=C) en el esqueleto del grafeno. A 1221 cm<sup>-1</sup> se visualiza la banda asociada al doblado de los grupos hidroxilo (-C-OH) sobre el plano basal. La banda a 1040 cm<sup>-1</sup> se corresponde con el estiramiento del grupo epoxy (-C-O-C-) localizado sobre el plano basal del óxido de grafeno [68].

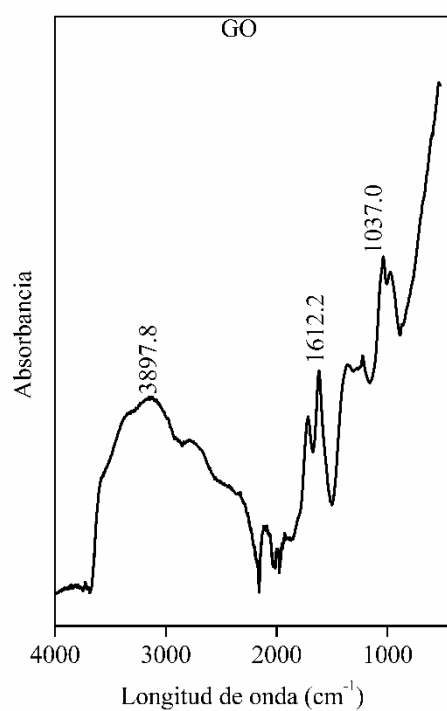


Figura 2. 7 Espectro de infrarrojos del GO.

En la Tabla 2. 3 se muestran los valores de las frecuencia de los picos característicos asociados al GO.

**Tabla 2. 3 Bandas de absorción IR de los compuestos GO.**

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración	Referencia
3600-3000	v(OH)	[53]–[60]
1615	v(C=C)	[53], [55], [56], [58], [60]–[62], [64]
1220-1253	v(CO)	[54], [60], [63]
1032	v(COC)	[65]–[68]

### 2.2.2 Preparación de las membranas

Para añadir el óxido de grafeno se ha utilizado el método de mezclado [70]–[72]. Las membranas se prepararon por vertido frío de la mezcla en moldes de Teflón® [62].

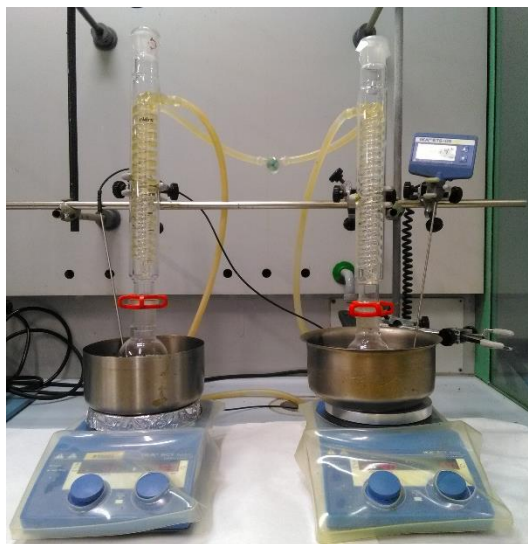
#### *Disolución y dispersión*

Se prepararon disoluciones al 5% en peso de PVA en agua destilada, agitando durante 6 h. a 363 K con reflujo hasta que se disolvió todo el polímero. La cantidad de agua necesaria se calculó de la siguiente forma:

$$m_{H_2O} = \frac{90}{10} \cdot m_{PVA}, [gr] \quad [\text{Ec. 2. 1}]$$

En la Figura 2. 8 se muestra el montaje utilizado para la disolución y mezclado de los componentes de las membranas.





**Figura 2. 8 Montaje experimental para la preparación de disoluciones de PVA/SSA.**

A la disolución de PVA, se añadió la correspondiente disolución de SSA y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 24 h. y manteniendo la refrigeración. La cantidad de disolución del 70% de SSA se ha calculado según la [Ec. 2. 2].

$$m_{SSA} = \frac{x}{100 - x} \cdot \frac{100}{70} \cdot m_{PVA}, [gr] \quad [\text{Ec. 2. 2}]$$

Se debe tener en cuenta que se han de recalcular las cantidades necesarias de SSA a partir de los gramos reales de PVA pesados:

$$m_{SSA} = \frac{30}{70} \cdot m_{PVA,real}, [gr] \quad [\text{Ec. 2. 3}]$$

En los casos en los que la membrana contenía GO, se prepararon suspensiones de partículas de GO en agua destilada con distintas composiciones (0.25, 0.5, 0.75, 1 y 3% en peso) en un baño de ultrasonidos (Figura 2. 9) y se mezcló con la disolución de PVA/SSA.

Según el porcentaje de GO deseado, la cantidad que se tiene que añadir es:

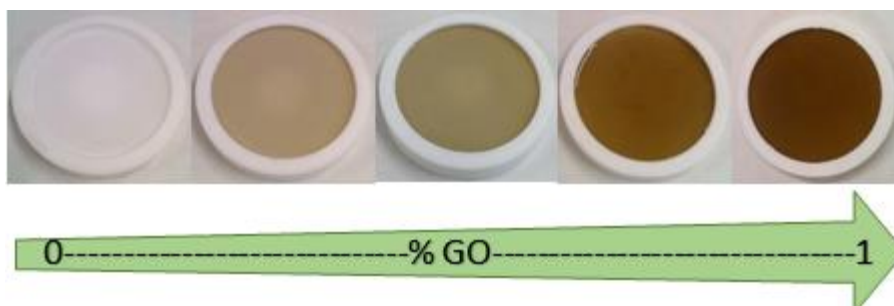
$$m_{GO} = \frac{z}{100} \cdot m_{PVA,real} [gr] \quad [\text{Ec. 2. 4}]$$



**Figura 2. 9 Preparación de la suspensión de GO mediante ultrasonidos.**

#### *Vertido y evaporación*

La mezcla obtenida se transfirió a moldes de Teflón® de 100 mm de diámetro y se dejó secar al aire hasta que no se observaron pérdidas de peso (Figura 2. 10). Las membranas se despegaron de los moldes con cuidado para no deformarlas y se recortaron cuando fue necesario.



**Figura 2. 10 Vertido en moldes de la suspensión de PVA/SSA/GO.**

#### *Entrecruzado térmico*

Para completar el proceso, las membranas se sometieron a un entrecruzamiento térmico (Figura 2. 11) en una estufa de convección, Heraeus UT6060, a 383 K durante 2 horas.



**Figura 2. 11 Membranas antes y después del proceso de entrecruzamiento.**

El espesor de las membranas se midió con un micrómetro Mitutoyo IP-45 (Figura 2. 12) con una precisión de 1  $\mu\text{m}$  tomando la medida en nueve puntos distintos.



Figura 2. 12 Toma de medidas del espesor de membrana como reloj comparador.

Las distintas etapas del proceso de obtención de membranas para esta tesis se esquematizan en la Figura 2. 13.

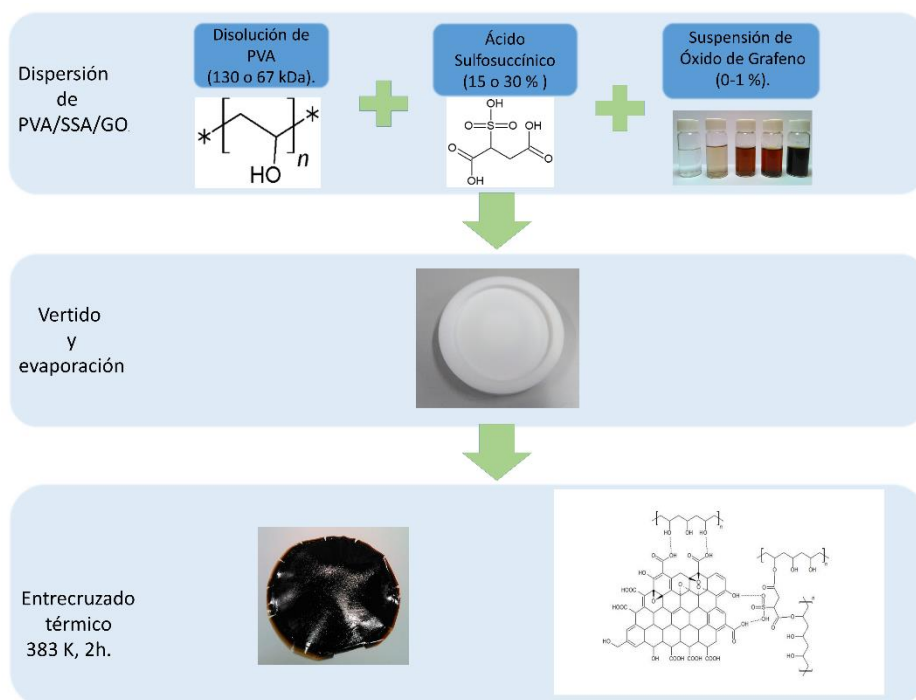


Figura 2. 13 Esquema del proceso de obtención de membranas.

Las cantidades de reactivos que se utilizaron en la preparación de las membranas se pueden ver en la Tabla 2. 4 y Tabla 2. 5.

**Tabla 2. 4 Cálculo de disoluciones para PVA con peso molecular 130kDa.**

Porcentaje másico en peso			Masa real (g)		
%PVA	%SSA	% GO	PVA	SSA	GO
130	15	0	2.010	0.420	0.000
	30		2.020	0.911	0.000
	15	1	2.040	0.460	0.025
	30		2.006	0.870	0.029

**Tabla 2. 5 Cálculo de disoluciones para PVA con peso molecular 67kDa y 30 % SSA.**

Porcentaje másico en peso	Masa real (g)		
% GO	PVA	SSA	GO
0.00	2.007	0.860	0.000
0.25	2.035	0.875	0.005
0.50	2.020	0.861	0.010
0.75	1.998	0.869	0.015
1.00	2.000	0.868	0.021
3.00	2.001	0.868	0.088

Las desviaciones que se experimentaron durante el pesado de los compuestos no representaron significativas diferencias en las propiedades que se ensayaron durante esta tesis. Por este motivo y para facilitar la identificación de las membranas ensayadas se ha utilizado una nomenclatura simplificada que se muestra en la Tabla 2. 6 y Tabla 2. 7.

**Tabla 2. 6 Denominación de las membranas de la serie de PVA con peso molecular 130kDa.**

Porcentaje másico en peso		Nomenclatura
% GO	%SSA	
0	15	130kDa PVA-85/SSA
	30	130kDa PVA-69/SSA
1	15	130kDa PVA-85/SSA/GO-1
	30	130kDa PVA-69/SSA/GO-1

**Tabla 2. 7 Denominación de la serie de membranas de PVA con peso molecular 67kDa y 30% de SSA.**

Porcentaje másico en peso (% GO)	Nomenclatura
0.00	67kDa PVA-69/SSA
0.25	67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25
0.50	67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5
0.75	67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75

1.00	67kDa PVA-69/SSA/GO-1
3	67kDa PVA-69/SSA/GO-3

Una vez se obtuvieron las membranas, se utilizó el análisis FTIR para comprobar la efectividad del entrecruzamiento, así como para determinar los grupos sulfónicos incorporados a la matriz polimérica.

En la Figura 2. 14 y Figura 2. 15 se muestran los espectros del PVA (130 y 67 kDa, respectivamente) entrecruzado con SSA y diferentes porcentajes de GO. En los espectros se muestran las bandas características de los compuestos constituyentes y su intensidad es proporcional a la composición de cada componente. La banda entre 3000 y 3400  $\text{cm}^{-1}$  representa el grupo hidroxilo a la que también contribuyen las moléculas de agua y del grupo carboxilo del GO. Las bandas entre 2950 y 2910  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente. El pico prominente a 1713  $\text{cm}^{-1}$  se asocia con los grupos éster formado durante el entrecruzamiento. Con la banda de 1033  $\text{cm}^{-1}$  se confirma la presencia de grupos sulfónicos procedentes del SSA.

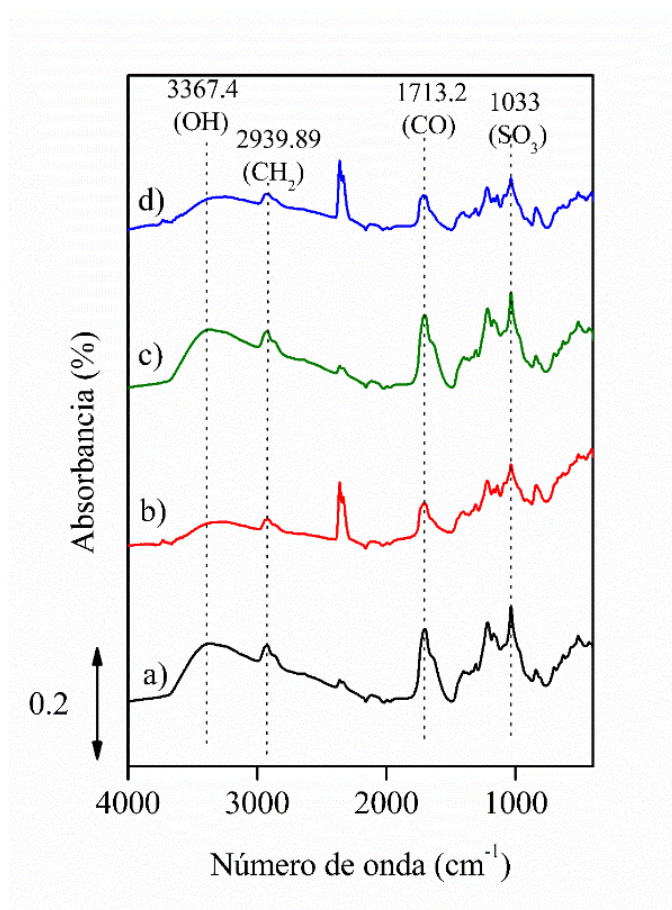
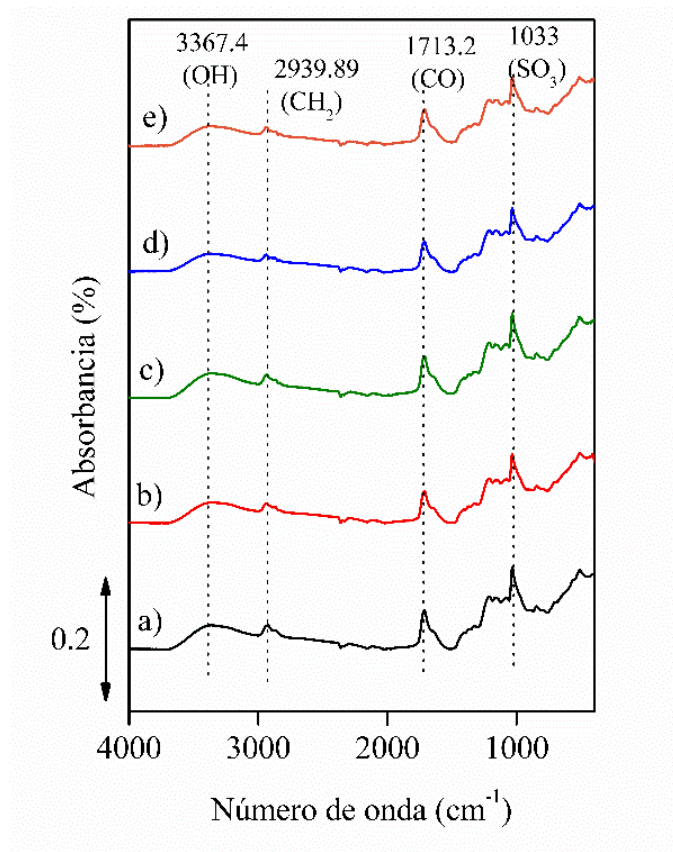


Figura 2. 14 Espectros IR de los composites de a) 130kDa PVA-69/SSA, b) 130kDa PVA-69/SSA/GO-1, c) 130kDa PVA-85/SSA y d) 130kDa PVA-85/SSA/GO-1.



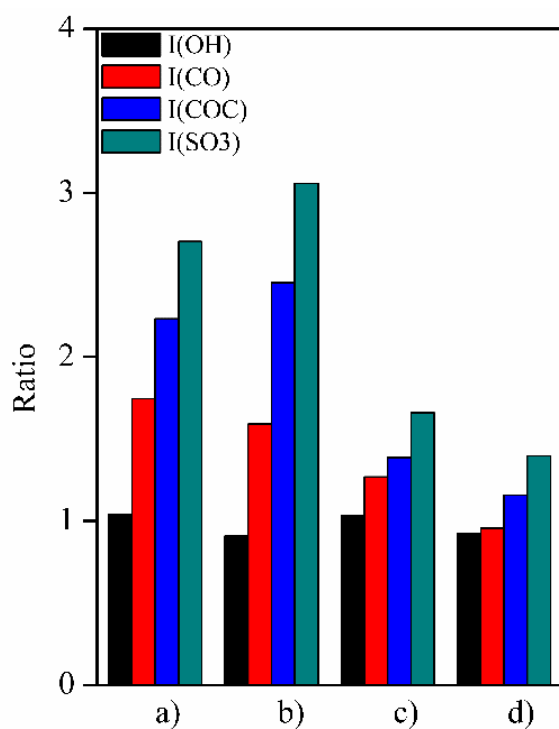


**Figura 2. 15** Espectros IR de los composites de a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.

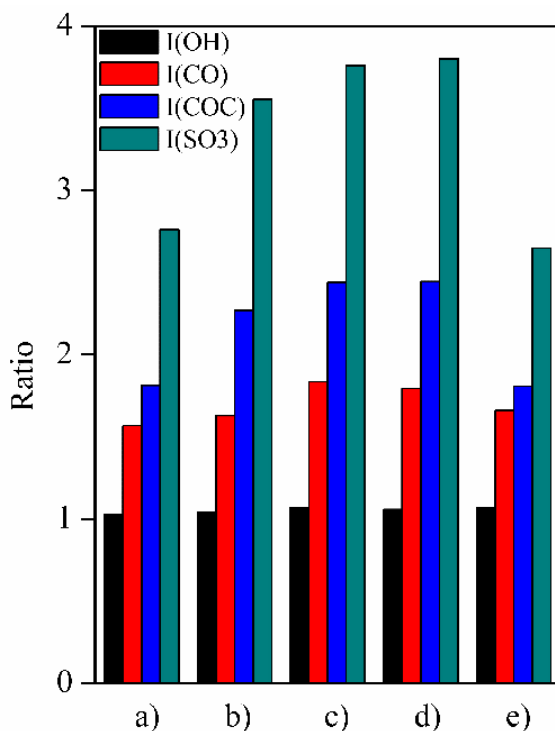
Para realizar un análisis cuantitativo de los espectros, se realizó el siguiente procedimiento:

- Se sustrajo una línea base polinómica a los datos iniciales.
- Se realizó un suavizado de las curvas para eliminar el ruido.
- Se determinaron los picos más característicos del material.
- Se calculó la relación de intensidades de los picos del (-OH), (-COC), (-CO-) y (-SO<sub>3</sub>) normalizando en función del pico de (-CH<sub>2</sub>) ( $\nu \sim 2940 \text{ cm}^{-1}$ ).

En las Figura 2. 16 y Figura 2. 17 se muestran las ratios calculadas de los picos de intensidad.



**Figura 2. 16** Relación de intensidades de las bandas FTIR correspondientes a los grupos funcionales más característicos para: a) 130kDa PVA-85/SSA, b) 130kDa PVA-85/SSA/GO-1, c) 130kDa PVA-69/SSA y d) 130kDa PVA-69/SSA/GO-1.



**Figura 2. 17** Relación de intensidades de las bandas FTIR correspondientes a los grupos funcionales más característicos para a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.

La reducción de intensidad de la banda del (-OH), ( $I_{OH}$ ), en los composites se debe a la reacción de entrecruzamiento del SSA. Los grupos hidroxilo del polímero reaccionan con los grupos carboxilo de las unidades de SSA. Asimismo, se produce un incremento de las interacciones interfaciales con el GO. También se observa un aumento de los valores de absorbancia de las bandas de (-CO-) y (-COC-) ( $I_{CO}$  y  $I_{COC}$ , respectivamente) debido a la creación de nuevos enlaces éster. La intensidad de la banda del (-SO<sub>3</sub>) se incrementa a causa del entrecruzamiento con el SSA y a los grupos epoxy del GO.

### 2.3. Referencias bibliográficas

- [1] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, "Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs)," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4587–4611, 2004.
- [2] C. Wieser, "Novel polymer electrolyte membranes for automotive applications - Requirements and benefits," *Fuel Cells*, vol. 4, no. 4, pp. 245–250, 2004.
- [3] K. D. Kreuer, M. Schuster, B. Obliers, O. Diat, U. Traub, A. Fuchs, U. Klock, S. J. Paddison, and J. Maier, "Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 178, no. 2, pp. 499–509, Apr. 2008.
- [4] S. and Cleghorn, S., Ren, X., Thomas and S. Gottesfeld, "Book of Extended Abstracts, ISE-ECS Joint Symposium," in *Abstract n. 182*, 1997, pp. 218–219.
- [5] T. Seiler, E. R. Savinova, K. A. Friedrich, and U. Stimming, "Poisoning of PtRu/C catalysts in the anode of a direct methanol fuel cell: A DEMS study," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 22–23 SPEC. ISS., pp. 3927–3936, 2004.
- [6] J. P. Buttin, D., Dupont, M., Straumann, M., Gille, R., Dubois, J.C., Ornelas, R., Fleba, G.P., Ramunni, E., Antonucci, V., Arico, V., Creti, P., Modica, E., Pham-Thi, M. and Ganne, ".,," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 31, no. 3, pp. 275–279, 2001.
- [7] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, and J. Zhang, "A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells," vol. 169, pp. 221–238, 2007.
- [8] C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, "Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 103, no. 1, pp. 1–9, 2001.
- [9] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, "Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 26, pp. 4896–4915, 2003.
- [10] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. P. Wilkinson, Z. S. Liu, and S. Holdcroft, "High temperature PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 160, no. 2 SPEC. ISS., pp. 872–891, 2006.
- [11] M. Oszcipok, M. Zedda, D. Riemann, and D. Geckeler, "Low temperature operation and influence parameters on the cold start ability of portable PEMFCs," *J. Power Sources*, vol. 154, no. 2, pp. 404–411, 2006.
- [12] M. Rikukawa and K. Sanui, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers.pdf," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, pp. 1463–1502, 2000.
- [13] M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. E. Hampsey, and Y. Lu, "Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 234, no. 1–2, pp. 75–81, 2004.

- [14] T. Xu, D. Wu, and L. Wu, "Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)-A versatile starting polymer for proton conductive membranes (PCMs)," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 9, pp. 894–915, 2008.
- [15] H. Ahmad, S. K. Kamarudin, U. A. Hasran, and W. R. W. Daud, "Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 5, pp. 2160–2175, 2010.
- [16] C. H. Park, C. H. Lee, M. D. Guiver, and Y. M. Lee, "Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 11, pp. 1443–1498, 2011.
- [17] J. Buttin, D; Dupont, M; Straumann, M; Gille, R; Dubois, JC; Ornelas, R; Fleba, GP; Ramunni, E; Antonucci, V; Arico, AS; Creti, P; Modica, E; Pham-Thi, M; Ganne, "Development and operation of a 150 W air-feed direct methanol fuel cell stack," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 31, no. 3, pp. 275–279, 2001.
- [18] S. Pasupathi, S. Ji, B. Jan Bladergroen, and V. Linkov, "High DMFC performance output using modified acid-base polymer blend," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 12, pp. 3132–3136, 2008.
- [19] D. Wu, T. Xu, L. Wu, and Y. Wu, "Hybrid acid-base polymer membranes prepared for application in fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 186, no. 2, pp. 286–292, 2009.
- [20] J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier, and T. Haring, "Synthesis and characterization of novel acid–base polymer blends for application in membrane fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 125, pp. 243–249, 1999.
- [21] J. Kerres, A. Ullrich, and T. Haring, "Preparation, characterization, and fuel cell application of new acid-base blend membranes," *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 3, pp. 229–239, 2000.
- [22] K. D. Kreuer, "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells," *J. Memb. Sci.*, vol. 185, pp. 29–39, 2000.
- [23] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - A review," *J. Memb. Sci.*, vol. 259, no. 1–2, pp. 10–26, 2005.
- [24] Deborah J. Jones and J. Rozière, "Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 185, pp. 41–58, 2001.
- [25] Q. F. Li, H. C. Rudbeck, A. Chromik, J. O. Jensen, C. Pan, T. Steenberg, M. Calverley, N. J. Bjerrum, and J. Kerres, "Properties, degradation and high temperature fuel cell test of different types of PBI and PBI blend membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 347, no. 1–2, pp. 260–270, 2010.
- [26] L. Qingfeng, H. A. Hjuler, and N. J. Bjerrum, "Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: Physiochemical characterization and fuel cell applications," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 31, no. 7, pp. 773–779, 2001.

- [27] C. K. Yeom and K. H. Lee, "Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde," *J. Memb. Sci.*, vol. 109, no. 2, pp. 257–265, 1996.
- [28] J. Rhim, C. Yeom, and S. Kim, "Modification of Poly (vinyl alcohol ) Membranes Using Sulfur-succinic Acid and Its Application to Pervaporation Separation of Water -Alcohol Mixtures," *J.App.Pol.Science*, vol. 68, pp. 1717–1723, 1998.
- [29] B. S. Pivovar, Y. X. Wang, and E. L. Cussler, "Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells," *J. Memb. Sci.*, vol. 154, no. 2, pp. 155–162, 1999.
- [30] A. L. Ahmad, N. M. Yusuf, and B. S. Ooi, "Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane: Effect of crosslinking time towards its morphology," *Desalination*, vol. 287, pp. 35–40, 2012.
- [31] B. Bolto, T. Tran, M. Hoang, and Z. Xie, "Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 9, pp. 969–981, 2009.
- [32] N. Seeponkai and J. Wootthikanokkhan, "Proton conductivity and methanol permeability of sulfonated Poly(vinyl alcohol) membranes modified by using sulfoacetic acid and poly(acrylic acid)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, no. ., pp. 838–845, 2007.
- [33] R. Rudra, V. Kumar, and P. P. Kundu, "Acid catalysed cross-linking of poly vinyl alcohol (PVA) by glutaraldehyde: effect of crosslink density on the characteristics of PVA membranes used in single chambered microbial fuel cells," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 101, pp. 83436–83447, 2015.
- [34] A. Martinez-Felipe, C. Moliner-Estopiñan, C. T. Imrie, and A. Ribes-Greus, "Characterization of Crosslinked Poly(vinyl alcohol)-Based Membranes with Different Hydrolysis Degrees for Their Use as Electrolytes in Direct Methanol Fuel Cells," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 124, pp. 1000–1011, 2012.
- [35] J. W. Rhim, H. B. Park, C. S. Lee, J. H. Jun, D. S. Kim, and Y. M. Lee, "Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: Proton and methanol transport through membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 238, no. 1–2, pp. 143–151, 2004.
- [36] S. Zhong, X. Cui, Y. Gao, W. Liu, and S. Dou, "Fabrication and properties of poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 31, pp. 17857–17864, 2014.
- [37] J. Maiti, N. Kakati, S. H. Lee, S. H. Jee, B. Viswanathan, and Y. S. Yoon, "Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion® for direct methanol fuel cell applications?," *J. Power Sources*, vol. 216, pp. 48–66, 2012.
- [38] M. Hema, S. Selvasekerapandian, G. Hirankumar, A. Sakunthala, D. Arunkumar, and H. Nithya, "Structural and thermal studies of PVA:NH4I," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 70, no. 7, pp. 1098–1103, 2009.

- [39] P. Taylor, P. B. Bhargav, B. A. Sarada, A. K. Sharma, and V. V. R. N. Rao, "Electrical Conduction and Dielectric Relaxation Phenomena of PVA Based Polymer Electrolyte Films Electrical Conduction and Dielectric Relaxation Phenomena of PVA Based Polymer Electrolyte Films," *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 47:2, no. September 2012, pp. 131–137, 2009.
- [40] A. Awadhia, S. K. Patel, and S. L. Agrawal, "Dielectric investigations in PVA based gel electrolytes," *Prog. Cristal growth Charact. Mater.*, vol. 52, pp. 61–68, 2006.
- [41] O. G. Abdullah, S. A. Hussien, and A. Alani, "Electrical Characterization of Polyvinyl Alcohol Films Doped with Sodium Iodide," *Asian Trans. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 4, pp. 1–4, 2011.
- [42] T. A. Hanafy, "Dielectric relaxation and alternating current conductivity of lanthanum , gadolinium , and erbium-polyvinyl alcohol doped films Dielectric relaxation and alternating current conductivity of lanthanum , gadolinium , and erbium-polyvinyl alcohol doped films," *J. Appl. Phys.*, vol. 34102, no. 112, 2012.
- [43] A. Fattoum, M. Arous, R. Pedicini, A. Carbone, and C. Charnay, "Conductivity and Dielectric Relaxation in Crosslinked PVA by Oxalic and Citric Acids," *Polym. Sci.*, vol. 57, no. 3, pp. 321–329, 2015.
- [44] A. Fattoum and M. Arous, "Conductivity and Dielectric Relaxation in Various Polyvinyl Alcohol / Ammonium Salt Composites," *Polym. Sci.*, vol. 56, no. 6, pp. 907–916, 2014.
- [45] C. V. S. Reddy, A. K. Sharma, and V. V. R. N. Rao, "Conductivity and discharge characteristics of polyblend ( PVP+PVA+KIO 3 ) electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 114, pp. 338–345, 2003.
- [46] R. J. Sengwa and S. Choudhary, "Investigation of correlation between dielectric parameters and nanostructures in aqueous solution grown poly ( vinyl alcohol ) - montmorillonite clay nanocomposites by dielectric," *eXPRESS Polym. Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 559–569, 2010.
- [47] A. Nigrawal and N. Chand, "Electrical and Dynamic Mechanical Analysis of Nano Alumina Addition on Polyvinyl Alcohol ( PVA ) Composites," *Prog. Nanotechnol. Nanomater.*, vol. 2, pp. 25–33, 2013.
- [48] H. C. Chien, L. D. Tsai, C. P. Huang, C. Y. Kang, J. N. Lin, and F. C. Chang, "Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high-performance direct methanol fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 31, pp. 13792–13801, 2013.
- [49] T. Bayer, S. R. Bishop, M. Nishihara, K. Sasaki, and S. M. Lyth, "Characterization of a graphene oxide membrane fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 272, pp. 239–247, 2014.
- [50] S. J. Lue, Y. L. Pai, C. M. Shih, M. C. Wu, and S. M. Lai, "Novel bilayer well-

- aligned Nafion/graphene oxide composite membranes prepared using spin coating method for direct liquid fuel cells,” *J. Memb. Sci.*, vol. 493, pp. 212–223, 2015.
- [51] H. Beydagi, M. Javanbakht, and E. Kowsari, “Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)/Sulfonated graphene oxide nanocomposite membranes for use in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs),” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 43, pp. 16621–16632, 2014.
- [52] R. P. Pandey, G. Shukla, M. Manohar, and V. K. Shahi, “Graphene oxide based nanohybrid proton exchange membranes for fuel cell applications: An overview,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 240, pp. 15–30, 2016.
- [53] E. R. Blout and R. Karplus, “The Infrared Spectrum of Polyvinyl Alcohol,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 70, no. 2, pp. 862–864, 1948.
- [54] E. F. dos Reis, F. S. Campos, A. P. Lage, R. C. Leite, L. G. Heneine, W. L. Vasconcelos, Z. I. P. Lobato, and H. S. Mansur, “Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogels and hybrids for rMPB70 protein adsorption,” *Mater. Res.*, vol. 9, no. 2, pp. 185–191, 2006.
- [55] K.-J. Kim, S.-B. Lee, and N. W. Han, “Effects of the Degree of Crosslinking on Properties of Poly(vinyl alcohol) Membranes,” *Polymer Journal*, vol. 25, no. 12, pp. 1295–1302, 1993.
- [56] J. M. Gohil, A. Bhattacharya, and P. Ray, “Studies on the cross-linking of poly (vinyl alcohol),” *J. Polym. Res.*, vol. 13, no. 2, pp. 161–169, 2006.
- [57] A. M. Shehap, “Thermal and Spectroscopic Studies of Polyvinyl Alcohol/Sodium Carboxy Methyl Cellulose Blends,” *Egypt. J. Solids*, vol. 31, no. 31, pp. 75–91, 2008.
- [58] H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza, and A. A. P. Mansur, “FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 28, no. 4, pp. 539–548, 2008.
- [59] S. Sangngern, S. Sahasithiwat, A. Kaewvilai, N. Koonsaeng, and A. Laobuthee, “Preparation of chemical vapor sensing materials from composites of esterified poly(vinyl alcohol) and carbon black,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 156, no. 2, pp. 961–968, 2011.
- [60] Z. I. Ali, F. A. Ali, and A. M. Hosam, “Effect of electron beam irradiation on the structural properties of PVA/V2O5 xerogel,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 72, no. 4, pp. 868–875, 2009.
- [61] B. J. Liang, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, and Y. Chen, “Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly (vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites,” *Adv.Funct.Mater*, vol. 19, pp. 2297–2302, 2009.
- [62] K. Pourzare, Y. Mansourpanah, and S. Farhadi, “Advanced nanocomposite



- membranes for fuel cell applications: a comprehensive review,” *Biofuel Res. J.*, vol. 3, no. 4, pp. 496–513, 2016.
- [63] J. Ding, C. Chuy, and S. Holdcroft, “A self-organized network of nanochannels enhances ion conductivity through polymer films,” *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 7, pp. 2231–2233, 2001.
- [64] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Groups Frequencies*. 2004.
- [65] D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim, and Y. M. Lee, “Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO<sub>2</sub> hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications,” *J. Memb. Sci.*, vol. 240, no. 1–2, pp. 37–48, 2004.
- [66] Y. W. Kim, J. K. Choi, J. T. Park, and J. H. Kim, “Proton conducting poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) graft copolymer electrolyte membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 313, no. 1–2, pp. 315–322, 2008.
- [67] Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, “Fabrication and characterization of heteropolyacid (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications,” *J. Memb. Sci.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 263–282, 2003.
- [68] D. S. and M. A. M.-M. E. Fuente, J. A. Menendez, M. A. Diez, “Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 6350–6359, 2003.
- [69] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339, 1958.
- [70] B. P. Tripathi and V. K. Shahi, “Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 7, pp. 945–979, 2011.
- [71] C. W. Lin, Y. F. Huang, and A. M. Kannan, “Semi-interpenetrating network based on cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride) as proton exchange fuel cell membranes,” *J. Power Sources*, vol. 164, no. 2, pp. 449–456, 2007.
- [72] Y. Li, G. He, S. Wang, S. Yu, F. Pan, H. Wu, and Z. Jiang, “Recent advances in the fabrication of advanced composite membranes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 35, p. 10058, 2013.



# Capítulo 3

## Metodología experimental para la caracterización del electrolito

3.1	Introducción .....	65
3.2	Microscopía electrónica de transmisión. ....	65
3.3	Análisis termogravimétrico. ....	67
3.4	Calorimetría diferencial de barrido .....	70
3.5	Análisis dieléctrico. ....	72
3.6	Referencias bibliográficas .....	85



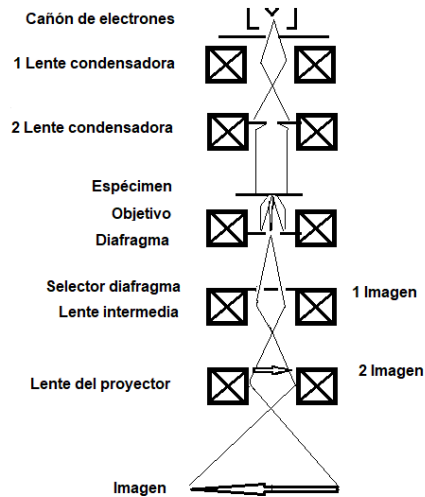
### **3.1 Introducción**

En este capítulo se describen las técnicas experimentales que se han considerado más oportunas para la correcta caracterización de los electrolitos poliméricos que se han preparado para su uso en pilas de combustible de baja temperatura. Se ha profundizado en la teoría relacionada con cada una de ellas y se detallan las condiciones experimentales en las que se obtuvieron los resultados. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizó para la caracterización morfológica superficial de las membranas nanocomposite y evaluar la dispersión de las partículas de GO. La estabilidad térmica, grado de entrecruzamiento y cristalinidad de las membranas se comprobó mediante ensayos de termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). El análisis del espectro de las relajaciones dieléctricas y las corrientes de polarización aportaron los parámetros necesarios para predecir el comportamiento de las membranas funcionando como electrolitos en las pilas de combustible de baja temperatura.

### **3.2 Microscopía electrónica de transmisión.**

#### **3.2.1 Fundamentos**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utiliza cuando se quiere conseguir mayores aumentos a los que proporciona la microscopía óptica convencional. La principal diferencia entre estos dos métodos reside en el uso del espectro visible o irradiar la muestra con electrones. La energía de estos electrones se encuentra en el rango de los 60 a 150 keV, de manera que se proyecta un haz de densidad de corriente uniforme. Los electrones se emiten mediante un cañón de electrones (Figura 3. 1) por emisión termoiónica de un cátodo de tungsteno o cilindro de LaB<sub>6</sub>. Mediante un sistema bietapa de lentes magnéticas condensadoras se puede variar el foco y la zona de espécimen iluminada. A diferencia de la microscopía electrónica de barrido (SEM), se tiene que reenfocar el haz, ya que en el espécimen se generan las partículas portadoras de la señal. En el plano focal de las lentes objetivo se forma un patrón de difracción de la muestra y posteriormente se proyecta la imagen con un sistema de tres o cuatro lentes de aumento en una pantalla fluorescente. La dispersión elástica e inelástica de electrones no sólo se puede utilizar para obtener imágenes de alta resolución, también se pueden realizar microanálisis a partir de rayos X y por espectroscopía por pérdida de energía electrónica.



**Figura 3. 1 Esquema de un microscopio electrónico por transmisión**

Las interacciones que se producen entre el haz de electrones y los átomos del espécimen se pueden clasificar según la cantidad de energía que se transfiere durante el choque. Si se trata de un encuentro en el que muy poca energía se transfiere, se habla de electrones dispersados elásticamente (ESE). A su vez, los electrones producidos por choques inelásticos (ISE) se pueden clasificar como electrones secundarios si su energía se encuentra en el rango de 1 a 50 eV o electrones reflejados si se detectan portando mayores energías. Los electrones por choques inelásticos se producen con ángulos más pequeños que los electrones dispersados elásticamente. Cuando se forma la imagen por contraste de brillo, normalmente la mayoría de los ISE pasan a través del diafragma objetivo. Dado que la dispersión inelástica es menos localizada que la elástica, los ISE contribuyen a la mejora de la resolución de la imagen.

Para la preparación de las muestras se necesitan técnicas especiales ya que el espesor del espécimen para TEM debe ser muy fino, normalmente del orden de 5nm -0.5 $\mu$ m para haces de electrones de 100 keV, dependiendo de la resolución deseada y de la densidad y composición elemental del objeto. Con el fin de conseguir muestras del espesor requerido se necesitan técnicas especiales como el electropulido en superficies metálicas [1], [2] o ultramicrotomos para muestras biológicas [3], [4].

### 3.2.2 Parámetros experimentales

La morfología superficial de los especímenes se analizó con un microscopio de transmisión electrónica JEM-1010 (Jeol, Deben AMT), como se muestra en la Figura 3. 2. Las muestras se prepararon troquelando círculos de 2 mm de diámetro de puntos aleatorios de la membrana. La superficie de las muestras se preparó en un molino iónico marca Fischione 1010 (Fischione Instruments). En el molino iónico se orienta un chorro de gas ionizado a un mismo punto por ambos lados de la muestra. Con este bombardeo de plasma se genera un agujero de doble sección cónica. El borde del agujero es la zona que se enfoca con el haz de electrones.



Figura 3. 2 TEM (izq.) y molino iónico (dcha.) que se usaron para el análisis en esta tesis.

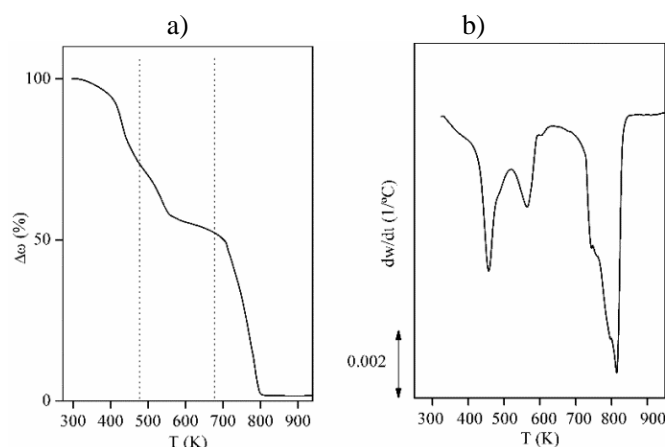
### 3.3 Análisis termogravimétrico.

#### 3.3.1 Fundamentos

La termogravimetría (TGA) es un análisis térmico que consiste en registrar la variación de la masa o la velocidad de pérdida de masa de una muestra a medida que aumenta la temperatura. La TGA juega un papel muy importante en la determinación de la estabilidad térmica de un material. El ensayo se puede realizar de dos formas, de forma dinámica, en cuyo caso la temperatura varía a velocidad constante, o de forma estática, cuando la temperatura se mantiene constante en el tiempo. La atmósfera del ensayo se puede mantener inerte, si se utilizan gases como el  $N_2$  o Ar, o puede ser oxidante si se usa  $O_2$ . Además de la estabilidad térmica (el punto de descomposición de productos termosensibles), se pueden obtener el contenido de humedad y la fracción de componentes volátiles de un compuesto.

La representación gráfica de los datos del análisis suelen tener forma de “S” con uno o varios tramos, Figura 3. 3, a). Con objeto de normalizar los resultados de distintas muestras, se representa el porcentaje en masa de la muestra respecto a la temperatura o el tiempo. De manera general, se pueden clasificar los fenómenos de pérdida de masa que se dan durante el ensayo una serie de rangos de temperatura:

- Por debajo de los 423 K: Se dan fenómenos de evaporación de agua, componentes orgánicos volátiles y gases absorbidos.
- De 423 hasta 523 K: Zona que se asocia a la evaporación de agua de cristalización, aditivos, plastificantes e incluso a la liberación de los primeros productos de termodescomposición.
- De 498 a 523 K: En el que aproximadamente se inicia la degradación térmica. A temperaturas superiores se da la descomposición de compuestos más termo-resistentes.
- Alrededor de los 773 K se da la formación de cenizas refractarias de los compuestos inorgánicos que no se han oxidado previamente.



**Figura 3. 3 Ejemplo de a) termograma de una muestra de polímero y b) su correspondiente derivada.**

Dado que de la curva termogravimétrica es difícil extraer información, frecuentemente se representa la derivada (DTG, Figura 3. 3 b) en la que se pueden diferenciar mejor los rangos de temperaturas de los procesos de descomposición. Cada pico de la DTG se corresponde con las pérdidas de pendiente en la TG.



Cada etapa se puede caracterizar por la temperatura a la que se inicia ( $T_{\text{onset}}$ ), a la que acaba ( $T_{\text{endset}}$ ) y la temperatura a la que la velocidad de descomposición es máxima ( $T_{\text{max}}$ ). El residuo de cenizas refractarias que queden al final del experimento también se puede utilizar con una característica del ensayo.

Durante el funcionamiento normal de una pila, se da la liberación de energía en forma de corriente eléctrica y calor. Esto hace que se produzca un gradiente de temperatura en la pila de combustible, Figura 3. 4, con un perfil creciente hacia el interior de la misma, alcanzado el máximo valor en el cátodo de la celda. El motivo de este perfil particular es porque en el cátodo se da la reacción de combinación de los protones con el oxígeno para dar agua. Este efecto se manifiesta de una manera más acusada en un stack, donde el perfil de temperatura es más complejo, ya que se trata de una estructura estratificada en la que cada lámina de electrolito funciona como un pequeño generador de calor y existe un flujo de entrada-salida de materia.

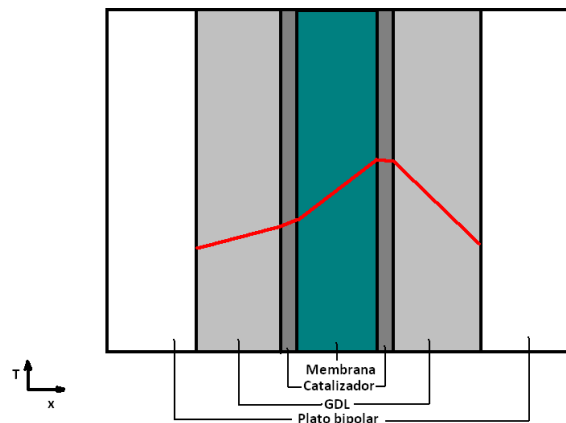


Figura 3. 4 Perfil de temperatura típico en una monocelda PEMFC.

Por lo general, el funcionamiento global de la pila se ve influenciado por la temperatura, en concreto, el calor afecta a la velocidad de oxidación y al grado de humedad del electrolito. Por este motivo, es interesante conocer la resistencia que tendrán las membranas a la temperatura de trabajo para conocer su durabilidad y estabilidad. Especialmente, si se puede dar una distribución irregular de temperatura.

### **3.3.2 Condiciones experimentales**

Los experimentos termogravimétricos se realizaron con un módulo Mettler Toledo TGA/SDTA 851 con una corriente de oxígeno a  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , velocidad de calentamiento  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  y de 298 a 1073 K. En la Figura 3. 5 se muestra el equipo usado en estos experimentos.



**Figura 3. 5 Módulo Mettler Toledo TGA/SDTA 851.**

## **3.4 Calorimetría diferencial de barrido**

### **3.4.1 Fundamentos**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es un análisis térmico que consiste en analizar los cambios de energía al someter una muestra y una referencia a un programa controlado de temperaturas. Cuando se da una reacción endotérmica (p.e. una fusión, una transición vítrea o una relajación estructural) o exotérmica (p.e. una cristalización) en la muestra, se detecta un cambio de temperatura y se ajusta el calor suministrado para cumplir con la simetría térmica. Normalmente los resultados del DSC se representan como el flujo de calor en función del tiempo o la temperatura. En la Figura 3. 6 se muestra la curva DSC de una muestra de PVA/SSA.

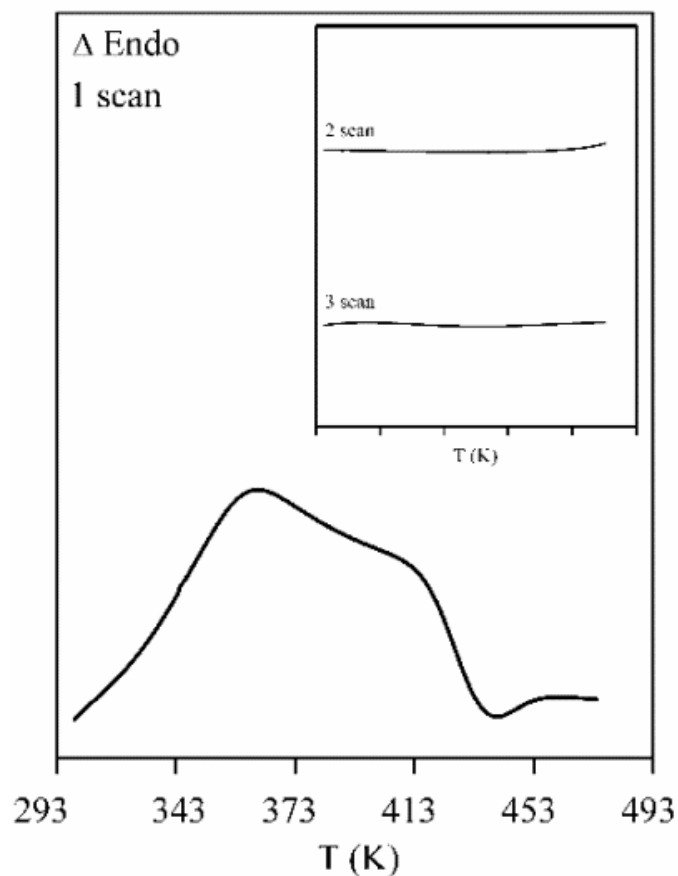


Figura 3. 6 DSC de PVA entrecruzado con SSA.

### 3.4.2 Condiciones experimentales

Los termogramas de DSC se obtuvieron con un instrumento Mettler Toledo DSC 822e, Figura 3. 7, calibrado con estándares de zinc e indio. Se colocaron muestras de aproximadamente 5 mg en cápsulas de 40  $\mu$ L de aluminio. Las cápsulas se sellaron mecánicamente por presión con tapas de aluminio previamente perforadas para permitir el escape de gases. Se utilizó un programa de calentamiento-enfriamiento-calentamiento con una velocidad de 10 K $\cdot$  min $^{-1}$  en el rango de temperatura de 298 a 493K.



Figura 3. 7 Imagen del analizador DSC usado en esta tesis.

### 3.5 Análisis dieléctrico.

#### 3.5.1 Fundamentos

Dentro del campo de estudio de los polímeros, el conjunto de técnicas que se utilizan para medir los cambios de las diferentes propiedades físicas de un material polar (polarización, permitividad, conductividad, etc.) en función de la frecuencia o temperatura se llama análisis dieléctrico (DEA). El análisis dieléctrico es un método muy sensible que se utiliza para detectar movimientos locales a lo largo de la cadena del polímero polar, ya que cada uno de los enlaces polares se ven afectados de manera diferente por los estímulos eléctricos. El análisis dieléctrico se puede aplicar a materiales con una conductividad específica de  $10^7$  a  $10^{-16}$  S/m [5]. En un caso simple, con el método dieléctrico se registran las señales asociadas a la rotación de pequeñas unidades polares ( $\beta$ ,  $\gamma$ , relajaciones o transiciones secundarias). La reorientación activada térmica o eléctricamente de los segmentos de la cadena, que implica el movimiento de unas docenas de átomos de carbono, es un proceso mucho más lento que los procesos cooperativos y es el responsable de las señales asociadas a las temperaturas de transición vítrea (relajaciones  $\alpha$ ). En la región de temperatura en que se da el aumento de las cargas eléctricas extrínsecas e intrínsecas, se producen las señales dieléctricas asociadas a la conductividad iónica y procesos más complejos de captura y liberación de cargas.

En la configuración más sencilla del ensayo dieléctrico, se caracteriza un material en un condensador formado por dos electrodos paralelos y se somete la muestra a un potencial eléctrico. La magnitud experimental en este tipo de experimento es la capacitancia,  $C$ ; en el caso de que se use corriente continua (DC):

$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{d}, [F] \quad [\text{Ec. 3.1}]$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \quad [\text{Ec. 3.2}]$$

donde A es el área que se superpone de los dos placas,  $\varepsilon_r$  es la permitividad relativa estática (constante dieléctrica),  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ , d la separación entre placas y  $\varepsilon$  es la permitividad eléctrica del material.

En el caso de que el campo eléctrico se encuentre oscilando a una frecuencia angular  $\omega$  (medidas en AC), a parte de la capacitancia (C), se puede definir la conductancia (G), mediante las siguientes fórmulas:

$$C(\omega) = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'(\omega) \cdot \frac{A}{d}, [F] \quad [\text{Ec. 3.3}]$$

$$G(\omega) = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon''(\omega) \cdot \frac{A}{d}, [S] \quad [\text{Ec. 3.4}]$$

donde  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$  (Hz). Con tales experimentos se averiguan los parámetros  $\varepsilon'(\omega)$  y  $\varepsilon''(\omega)$ , que son, respectivamente, las partes real e imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja,  $\varepsilon^*(\omega)$ , que se define como:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \cdot \varepsilon''(\omega) \quad [\text{Ec. 3.5}]$$

Con la parte real de la permitividad,  $\varepsilon'(\omega)$ , se expresa la habilidad del medio dieléctrico para almacenar energía. Por otra parte, con la componente imaginaria,  $\varepsilon''(\omega)$ , se describe la pérdida energética asociada puramente al material. Normalmente, la intensidad de la señal de la relajación dieléctrica se asocia a la población de grupos dipolares con capacidad de movimiento.

La primera ecuación que se usó para describir el movimiento molecular rotacional en sólidos y líquidos dipolares se obtuvo de la teoría de relajaciones dieléctricas enunciada por Debye [6]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad [\text{Ec. 3.6}]$$

Aunque este tipo de modelo resulta muy limitado para la interpretación de sistemas reales, ya que no se tienen en cuenta las interacciones moleculares ni considera la existencia de distintos tiempos de relajación. Por este motivo se han desarrollado otros tipos de modelos, tanto teóricos [7] como empíricos [8]–[13]. En la mayoría de los estudios por espectroscopia dieléctrica de materiales poliméricos, se observan múltiples picos de pérdidas dieléctricas en las gráficas  $\epsilon''(\omega)$  vs  $\log(f/\text{Hz})$  debidos al movimiento de los grupos dipolares como moléculas enteras o como segmentos de cadenas en las moléculas de los polímeros.

Entre los métodos experimentales, el análisis de las corrientes isotermas de despolarización es uno de los que menos complicaciones técnicas y tiempo de medida requieren. En este método se aplica un escalón de voltaje a la muestra y la corriente decreciente de carga se registra en función del tiempo, hasta que se alcanza un valor estacionario. Este valor se corresponde con la conductividad óhmica del material.

Con el análisis de las curvas de corrientes de polarización/despolarización se pueden medir relajaciones dieléctricas a muy bajas frecuencias y se pueden analizar los mecanismos de carga espacial que, de otra manera, se podrían solapar con fenómenos de naturaleza puramente conductiva. Los ensayos son, en esencia, la carga y descarga de un condensador con un campo continuo y constante. En esta técnica se mide la intensidad de la corriente en función del tiempo, con la ventaja adicional de que sólo se necesita un barrido para determinar todo el rango de frecuencias.

Para la caracterización de electrolitos sólidos para pilas de combustible mediante la parte compleja de la permitividad eléctrica, se diseñó una metodología basada en las propiedades de polarización y despolarización de las membranas en condiciones isotermas. Los polímeros que se analizaron presentan estructuras con cargas que se pueden alinear de forma natural. Los movimientos moleculares en un material asociados a fenómenos de disipación de energía se presentan como relajaciones dieléctricas, por lo tanto, analizar este tipo de procesos en el rango de temperatura de trabajo de una pila de combustible conlleva conocer los fenómenos que favorecen el movimiento de las cargas a través de la membrana conductora. Al conocer la dinámica de cargas en el seno del material se puede modificar su ordenación natural con el fin de mejorar el rendimiento del electrolito.

Cuando se aplica un campo eléctrico, se da una redistribución de cargas dentro del material en sentido opuesto al del campo eléctrico en un fenómeno que se conoce como apantallamiento eléctrico. Durante este proceso se induce un momento bipolar con una orientación preferencial de mínima energía. Este dipolo inducido puede tener diferentes fuentes según la naturaleza de la especie reorientada (electrónica, iónica, molecular o de carga espacial). Cuando en el material se presenta un momento dipolar distinto de 0, se dice que el material se encuentra polarizado. Una vez se desconecta la fuente de voltaje externa, en el material se genera una corriente similar pero de signo opuesto, la corriente de descarga del material. Dado que los dipolos se desplazan en la dirección al campo aplicado, en el material se acumula energía inducida. Esta energía se devuelve

en forma de polarización de reorientación de los dipolos o de la interfaz electrodo-muestra (efecto Maxwell-Wagner [14]) pero no de manera instantánea, dando origen a una respuesta desfasada o relajación. Estos hechos han despertado cierto interés por profundizar en la técnica [15],[16] aplicándola a distintos tipos de materiales [17]–[20].

En la Figura 3. 8 se muestran las secciones en las que se puede subdividir el proceso experimental de corrientes de polarización y despolarización:

- Una zona de corriente instantánea, en la que la corriente alcanza su máximo para ir gradualmente decayendo.
- Zona de corrientes de absorción, correspondiente con la respuesta dieléctrica.
- Zona de corriente de fugas o de conducción, debido a la conductividad que presenta en material.
- Zona de corrientes de despolarización.

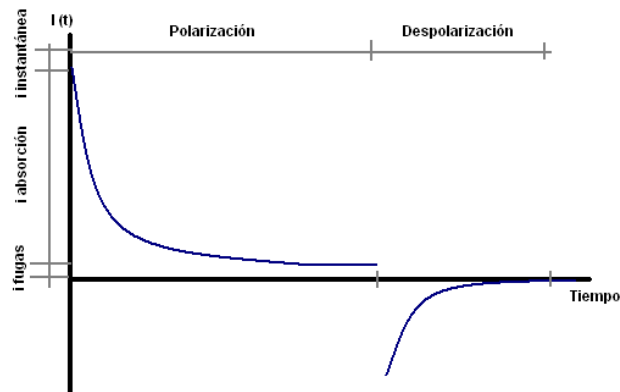


Figura 3. 8 Corrientes de polarización y despolarización de un condensador con el tiempo.

La corriente de polarización/despolarización,  $I(t)$ , se relaciona con la función exponencial descendente,  $\Phi(t)$ , tal que:

$$I(t) = C_0 \cdot V_0 \cdot \left( \frac{-d\Phi(t)}{dt} \right), [A] \quad [\text{Ec. 3. 7}]$$

Siendo  $V_0$  el voltaje de polarización,  $C_0$  la capacitancia del condensador en el vacío e  $I(t)$  la corriente transitoria. Para conseguir el espectro dieléctrico dependiente de la

frecuencia es necesario aplicar el caso particular de la transformada de Laplace de la corriente transitoria, la transformada discreta de Fourier,  $L[I(t)]$ :

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_r - \varepsilon_\infty} = L[I(t)] \quad [\text{Ec. 3. 8}]$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{C_0 \cdot V_0} \cdot \int_0^\infty I(t) \cdot e^{-i\omega t} \cdot dt \quad [\text{Ec. 3. 9}]$$

De esta manera se relaciona, en el dominio del tiempo, la polarización decreciente del material sometido a un campo eléctrico con la permitividad compleja, en el dominio de la frecuencia.

Entre los métodos simplificados que existen para realizar los cálculos, el método de Hamon [21], en el que se relaciona la frecuencia angular con el tiempo, es el que más se usa para pasar las pérdidas dieléctricas en el dominio del tiempo al de la frecuencia. La aproximación a la permitividad imaginaria se basa en la ley Curie-von Schweindler que supone que la curva de polarización/despolarización se puede aproximar mediante una serie de funciones de potencias:

$$f(t) = A \cdot t^{-n} \quad [\text{Ec.3.10}]$$

Siendo  $n$  una constante para un determinado rango de tiempo y  $A$  otra constante, ambas determinadas empíricamente. El error que se suele cometer se queda normalmente en el 5%. Cuando  $0.3 < n < 1.2$ , el error baja a menos del 3 % y en el peor de los casos el valor máximo es del 15%. Cuando  $0.1 < n < 1.2$ , se puede generalizar que  $\omega t = \pi/5$ , con lo que se puede simplificar la función tal que:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{0.63 \cdot t \cdot I(t)}{V_0 \cdot C \cdot \omega} \quad [\text{Ec.3.11}]$$

donde  $C$  es la capacitancia geométrica del condensador. Como las corrientes isotermales reversibles de carga o descarga se pueden medir fácilmente en polímeros por tiempos grandes ( $t > 0.1$  s), este método se adapta mejor para la evaluación de la permitividad a frecuencias por debajo de los 10 Hz, cuando no se pueden realizar mediante las técnicas dieléctricas de corriente alterna habituales, en las que se utiliza un analizador de respuesta en frecuencia, por resultar tedioso o, simplemente, imposible.



La aproximación de Hamon es significativa por dos motivos. Por un lado, se puede establecer una relación entre la respuesta dieléctrica en el dominio del tiempo ( $t$ ) y en el de la frecuencia ( $f = 0.1/t$ ). Por otra parte, se puede calcular  $\epsilon''(\omega)$  a partir de la corriente mediante una ecuación sencilla, [Ec.3.11]. Sin embargo, en el método se presentan una serie de limitaciones: (i) no se puede predecir un máximo para la permitividad imaginaria a bajas frecuencias ( $-0.5 < \log(\omega/\omega_{\max}) < 0$ ), algo que carece de sentido físico; (ii) la gran sensibilidad a las perturbaciones físicas, como el ruido eléctrico y las corrientes de fugas. A pesar de tener una exactitud moderada, el método se usa ampliamente, principalmente por ser un ensayo no destructivo (el voltaje de carga no llega a superar los 2kV DC), por su sencillez y por su relativamente bajo coste instrumental.

Un método complementario de medida fue propuesto por Brather, en el que se estima  $\epsilon''(\omega)$  para frecuencias angulares  $\omega = \omega_0 \cdot 2^{-l}$  con  $\omega_0 = 2/t_0$  y  $l = 1, 2, 3 \dots$  mediante un sumatorio de coeficientes y del error. Además, se puede calcular tanto  $\epsilon'(\omega)$  como  $\epsilon''(\omega)$ , al contrario de lo que sucede con la transformación de Hamon, con la que sólo se puede calcular  $\epsilon''(\omega)$ . La clave principal de este método es que amplía el rango del tiempo de medida, tanto para el valor superior como el inferior, pero a costa de complicar la toma de medidas y su posterior cálculo.

Dentro de las técnicas de espectroscopia dieléctrica, una técnica que se usa mucho en electroquímica es la EIS (Electrical Impedance Spectroscopy). La impedancia ( $Z$ ) es la medida de la habilidad de un circuito a resistirse al flujo de una corriente eléctrica (en su sentido más amplio) y su valor es dependiente de la frecuencia. Cuando se aplica una corriente continua a estos elementos, la corriente resultante se obtiene por la ley de Ohm.

$$\Delta V = I \cdot R, [V] \quad [\text{Ec. 3. 12}]$$

La impedancia se mide normalmente aplicando una perturbación de potencial en AC en una celda de medida. Suponiendo una pequeña señal de potencial sinusoidal de excitación, la corriente de respuesta de la celda tendrá también la misma frecuencia pero desfasada, Figura 3. 9. A esta corriente de respuesta se la puede realizar un análisis frecuencial mediante series de Fourier.

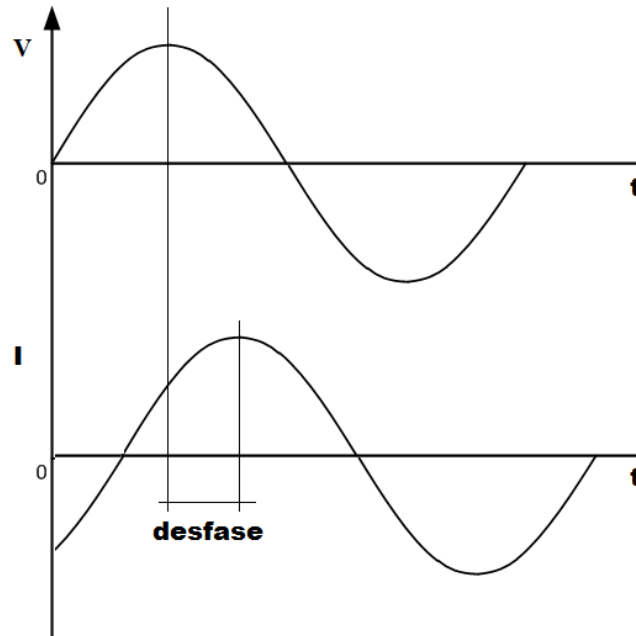


Figura 3. 9 Respuesta sinusoidal en corriente de un sistema lineal.

La señal de excitación, expresada en función de tiempo, se representa tal que:

$$V(t) = V_0 \cdot \text{sen}(\omega t), [V] \quad [\text{Ec.3.13}]$$

Donde  $V(t)$  es el potencial en el momento  $t$ ,  $V_0$  la amplitud de la señal y  $\omega$ , [rad/s] es la frecuencia angular. La relación entre  $\omega$  y la frecuencia  $f$  se define como:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f, [Hz] \quad [\text{Ec.3.14}]$$

En un sistema lineal, la respuesta  $I(t)$ , se presenta desfasada una cantidad  $\Phi$  y con una amplitud diferente a  $I_0$ .

$$I(t) = I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \Phi), [A] \quad [\text{Ec.3.15}]$$

La impedancia del sistema se puede calcular con una ecuación análoga a la ley de Ohm:

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cdot \text{sen}(\omega t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \Phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \Phi)}, [\Omega] \quad \text{[Ec.3.16]}$$

Por lo tanto, la impedancia se puede expresar en términos de una magnitud física,  $Z_0$ , y un ángulo de desfase,  $\Phi$ .

Gracias a las relaciones de Euler, la impedancia también se puede describir como una función compleja:

$$e^{-j\omega t} = \cos(\omega t) + j \cdot \text{sen}(\omega t) \quad \text{[Ec.3.17]}$$

Quedando como:

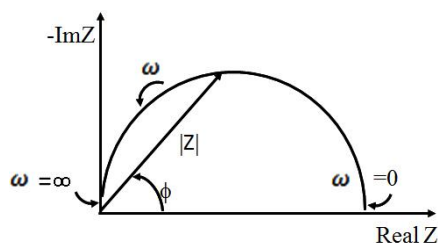
$$V(t) = V \cdot e^{j\omega t}, [V] \quad \text{[Ec.3.18]}$$

$$I(t) = I_0 \cdot e^{j\omega t - \phi}, [A] \quad \text{[Ec.3.19]}$$

Por lo que si se reajustan las ecuaciones, se llega a la expresión de un número complejo:

$$Z(\omega) = \frac{V}{I} = Z_0 \cdot e^{j\phi} = Z_0(\cos\phi + j \cdot \text{sen}\phi), [\Omega] \quad \text{[Ec.3.20]}$$

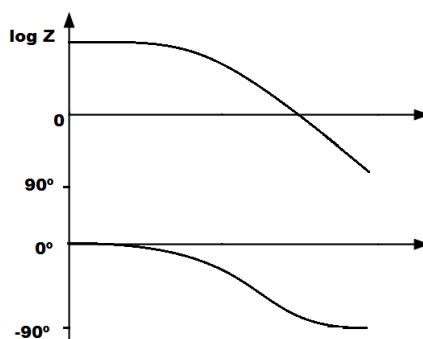
En el estudio de la impedancia resulta útil que se represente en el eje de abscisas la impedancia real y en el de ordenadas, la impedancia imaginaria (diagrama de Nyquist, Figura 3. 10). En el diagrama de Nyquist, la impedancia se puede representar como un vector de longitud  $|Z|$ . El ángulo que forman el vector y el eje de abscisas se corresponde con el ángulo de fase,  $\Phi$ . En este tipo de representación gráfica se presenta una desventaja y es que cuando las medidas son multifrecuenciales, no se puede saber a qué frecuencia se midió un punto.



**Figura 3. 10 Diagrama de Nyquist con vector impedancia.**

En los diagramas de impedancia es frecuente que se den varios semicírculos y/o que sólo se vea parte de él. El semicírculo es característico de un proceso con una constante de tiempo.

Otro método de representación gráfica muy común son los diagramas de Bode, donde en el eje de abscisas se representa el logaritmo de la frecuencia y en el de ordenadas el valor absoluto de la impedancia y el desfase. A diferencia del diagrama de Nyquist, el diagrama de Bode aporta información sobre la frecuencia de medida. En la Figura 3. 11 se muestra el diagrama de Bode correspondiente con el de la Figura 3. 10.



**Figura 3. 11 Diagrama de Bode con una sola constante de tiempo.**

Un ejemplo que se puede considerar es el modelización de la resistencia de los electrolitos. La resistencia de una disolución iónica depende de la concentración de iones, el tipo de iones, la temperatura y la superficie en la que se establece la corriente. Suponiendo que se establece una corriente uniforme en un área A de longitud l, la resistencia se define como:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A}, [\Omega] \quad [\text{Ec.3.21}]$$

Donde  $\rho$  es la resistividad de la disolución.

### 3.5.2 Corrientes de polarización y despolarización: Condiciones experimentales

La medida de la componente imaginaria de la permitividad se realizó en el rango de frecuencias de 0.1 a  $10^{-4}$  Hz. Se utilizó una celda de control de contacto fabricada en el laboratorio. La constante geométrica de la celda se determinó midiendo el área de contacto electrodo-electrolito y la distancia entre electrodos con la ayuda de un micrómetro Mitutoyo BS-10M ( $\pm 1\mu\text{m}$  de precisión). El espesor medio se determinó a partir de 9 medidas tomadas con el micrómetro.

La preparación de las muestras se realizó troquelando probetas circulares de algo más de 2 cm de diámetro. Posteriormente se colocaron entre dos electrodos de acero inoxidable de 2 cm de diámetro. Con este conjunto de material y electrodos se realizaron los ensayos de polarización y despolarización isoterma. El montaje del equipo experimental se compuso con un femtoamperímetro, marca Keithley 6430, controlado por un ordenador vía un puerto RS-232 con un programa de captura de datos experimentales escrito en Qt, un lenguaje de programación basado en C++. Este femtoamperímetro se encuentra conectado a la celda de medida por cables triaxiales. Se puede ver un esquema del montaje en la Figura 3. 12 y en la Figura 3. 13 el montaje experimental que se realizó.

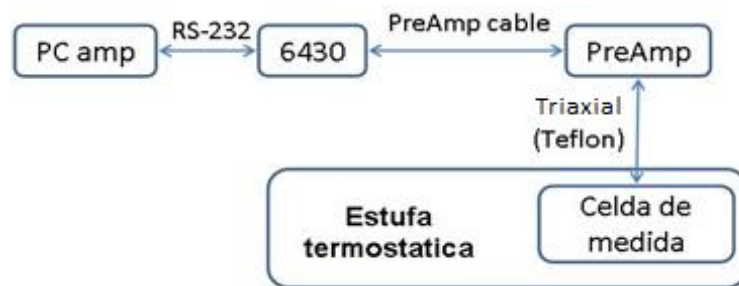


Figura 3. 12 Diagrama de bloques del equipo de polarización/despolarización isoterma.

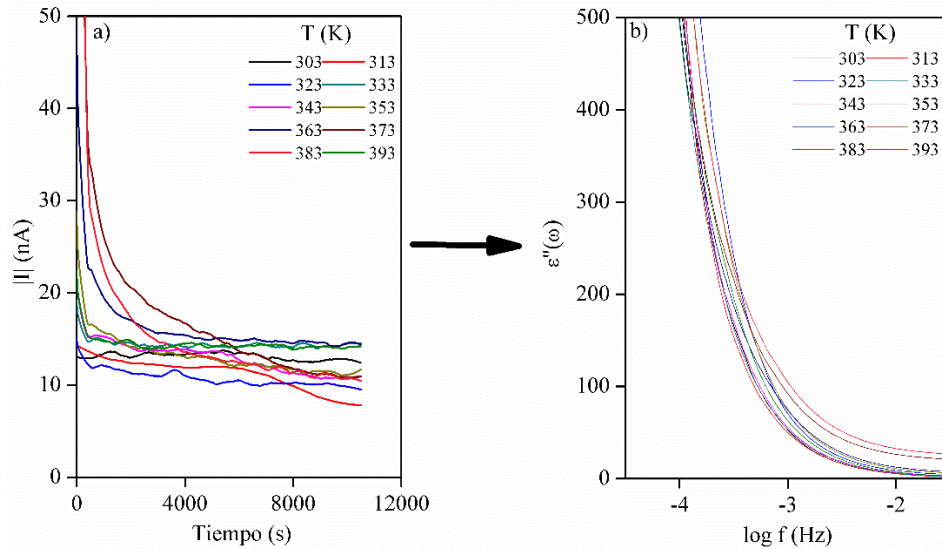


**Figura 3. 13 Montaje para ensayos de despolarización isoterma. De izquierda a derecha: PC para el control y captura de datos, estufa y femtoamperímetro.**

Una vez terminada la fase de calibración de los instrumentos de medida, la metodología experimental se dividió en las siguientes fases:

- Fase de polarización, en la que se aplica un campo eléctrico de  $300\text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$  de material durante un máximo de 3 horas.
- Fase de despolarización; en la que se elimina el campo eléctrico y se registra de forma continua durante las 3 horas siguientes la intensidad de la corriente de despolarización.
- Fase de análisis y modelización de los resultados experimentales.

En la Figura 3. 14 se puede ver un ejemplo del tratamiento al que se sometieron los datos obtenidos en los experimentos.



**Figura 3. 14** Ejemplo de la conversión de a) la intensidad de corriente de descarga de un composite PVA/SSA y b) la parte imaginaria de la permitividad compleja por la aproximación de Hamon.

### 3.5.3 Espectro de relajaciones dieléctrica: Condiciones experimentales

El espectro de relajaciones dieléctricas se determinó de 123 a 373 K en un equipo Novocontrol Concept 40 en el rango de frecuencias de  $10^{-2}$  tal  $10^7$  Hz. En la Figura 3. 15 se muestra el equipo utilizado.



**Figura 3. 15** Equipo DETA de Novocontrol.

Para analizar las relajaciones dieléctricas se deconvolucionaron cada una de ellas utilizando el método de Charlesworth [22]. Las relajaciones se ajustaron al modelo empírico de Havriliak-Negami (HN) [23], [24].

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})\cos(\beta\varphi)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)}\sin\frac{\alpha\pi}{2} + \omega\tau^{2(1-\alpha)}\right]^{\beta/2}} \quad [\text{Ec. 3. 22}]$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})\cos(\beta\varphi)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)}\sin\frac{\alpha\pi}{2} + \omega\tau^{2(1-\alpha)}\right]^{\beta/2}} \quad [\text{Ec. 3. 23}]$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{(\omega\tau_0)^{1-\alpha}\cos(\alpha\pi/2)}{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha}\sin(\alpha\pi/2)}\right) \quad [\text{Ec. 3. 24}]$$



### 3.6 Referencias bibliográficas

- [1] R. Niu and K. Han, “Cross-section metal sample preparations for transmission electron microscopy by electro-deposition and electropolishing,” *Microsc. Res. Tech.*, vol. 76, no. 5, pp. 476–480, 2013.
- [2] T. G. L. M.A.P. Dewey, “A holder for the rapid electrolytic preparation of thin metal foils for transmission electron microscopy,” *J.Sci.Instrum.*, vol. 40, p. 385, 1963.
- [3] K. M. Harris, E. Perry, J. Bourne, M. Feinberg, L. Ostroff, and J. Hurlburt, “Uniform Serial Sectioning for Transmission Electron Microscopy,” *J. Neurosci.*, vol. 26, no. 47, pp. 12101–12103, 2006.
- [4] S. M. Wilson and A. Bacic, “Preparation of plant cells for transmission electron microscopy to optimize immunogold labeling of carbohydrate and protein epitopes,” *Nat. Protoc.*, vol. 7, no. 9, pp. 1716–1727, 2012.
- [5] R. B. P. Joseph D.Menczel, “Dielectric Techniques,” in *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 2009.
- [6] P. J. W. Debye, *Collected papers of Peter J.W. Debye*. New York, 1954.
- [7] K. L. Ngai and C. T. White, “Frequency dependence of dielectric loss in condensed matter,” *Phys. Rev. B*, vol. 20, no. 6, pp. 2475–2486, 1979.
- [8] R. H. Cole, K. S.; Cole, “Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 4, p. 341, 1941.
- [9] D. W. Davidson and R. H. Cole, “Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol,” *J. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 12, pp. 1484–1490, 1951.
- [10] F. Kohlrausch, “Experimental-Untersuchungen über die elastische Nachwirkung bei der Torsion, Ausdehnung und Biegung,” *Ann. Phys.*, vol. 234, no. 7, pp. 337–375, 1876.
- [11] G. Williams and D. C. Watts, “Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 66, no. 1, p. 80, 1970.
- [12] E. Riande and R. Díaz-Calleja, *Electrical properties of polymers*, CRC Press. 2004.
- [13] E. Riande, R. Díaz-Calleja, M. Prolongo, R. Masedosa, and C. Salom, *Polymer viscoelasticity: stress and strain in practice*, CRC Press. 1999.
- [14] V. Daniel, *Dielectric relaxation*. 1967.
- [15] E. R. Neagu and R. M. Neagu, “New method for analysis of isothermal discharging current,” *Thin Solid Films*, vol. 358, no. 1, pp. 283–291, 2000.
- [16] J. Menegotto, P. Demont, A. Bernes, and C. Lacabanne, “Combined dielectric spectroscopy and thermally stimulated currents studies of the secondary relaxation

- process in amorphous poly(ethylene terephthalate),” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 37, no. 24, pp. 3494–3503, 1999.
- [17] I. Stavrakas, D. Triantis, and C. Anastasiadis, “The influence of externally applied uniaxial stress on Isothermal Depolarization Current mechanisms in rock samples,” *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 17, pp. 4593–4596, 2005.
- [18] C. Tsonos, I. Stavrakas, C. Anastasiadis, A. Kyriazopoulos, A. Kanapitsas, and D. Triantis, “Probing the microstructure of cement mortars through dielectric parameters’ variation,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 70, no. 3–4, pp. 576–583, 2009.
- [19] W. Osak and K. Tkacz-Smiech, “Isothermal depolarization currents in triglycine sulphate,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 65, no. 4–5, pp. 439–444, 1997.
- [20] L. Qingquan, T. Fuqiang, Y. Chun, H. Lijuan, and W. Yi, “Modified isothermal discharge current theory and its application in the determination of trap level distribution in polyimide films,” *J. Electrostat.*, vol. 68, no. 3, pp. 243–248, 2010.
- [21] B. V. Hamon, “An approximate method for deducing dielectric loss factor from direct-current measurements,” *Proc. IEE - Part IV Inst. Monogr.*, vol. 99, no. 3, pp. 151–155, 1952.
- [22] J. M. Charlesworth, “Deconvolution of overlapping relaxations in dynamic mechanical spectra,” *J. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 399–404, 1993.
- [23] S. Havriliak and S. Negami, “A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersions in some polymer systems,” *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 14, no. 1, pp. 99–117, 1966.
- [24] S. Havriliak and S. Negami, “A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 8, pp. 161–210, 1967.

# Capítulo 4

## Resultados experimentales y modelización del electrolito

4.1.	Introducción .....	89
4.2.	Estudio de las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO. ....	90
4.3.	Nafión®117 .....	104
4.4.	Estudio de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO. ....	110
4.5.	Caracterización del espectro de relajaciones dieléctricas de las membranas compuestas de 67kDa PVA/SSA/GO. ....	122
4.6.	Resultados más relevantes y discusión .....	140
4.7.	Referencias bibliográficas.....	152



#### **4.1.Introducción**

Las membranas elegidas como electrolitos para la pila de combustible y por tanto para realizar su modelización han sido:

- Membranas de alcohol polivinílico de peso molecular 130kDa dopado con y sin óxido de grafeno (1%), entrecruzado con ácido sulfosuccínico al 15% y 30% en peso.
- Membranas de alcohol polivinílico de peso molecular 67kDa entrecruzado con ácido sulfosuccínico al 30% en peso y dopado con óxido de grafeno de 0 al 1 %, en incrementos de peso de 0.25, y 3%.
- Membranas de Nafión® 117 protonado como membrana comercial de referencia.

Para comprobar la dispersión de las partículas en el seno de la matriz de alcohol polivinílico entrecruzada, se realizaron ensayos de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Asimismo, se analizó la morfología de las membranas y su estabilidad térmica mediante la calorimetría diferencial de barrido DSC y análisis termogravimétrico (TGA).

La modelización del electrolito se basa en la determinación de sus propiedades eléctricas, concretamente:

- Propiedades de polarización y despolarización al aplicar un campo eléctrico constante. A partir de ellas se parametriza el número de transferencia iónica total, la conductividad eléctrica y la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica utilizando la aproximación de Hamon [1].
- Propiedades dieléctricas en términos de la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja; mediante las cuales se analiza los movimientos moleculares en función de la temperatura a partir del módulo de almacenamiento, el ángulo de pérdidas y el módulo de pérdidas. Con ello se relaciona la estructura del polímero con la facilidad para transportar iones, así como los valores de su conductividad eléctrica y protónica.

## 4.2. Estudio de las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO.

Las membranas compuestas de base alcohol polivinílico 130kDa PVA/SSA/GO, entrecruzadas con ácido sulfosuccínico y a las que se añadió óxido de grafeno, se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2. Se caracterizó su morfología superficial mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y sus propiedades térmicas y su estabilidad térmica mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Asimismo, se analizaron sus propiedades eléctricas a partir de las curvas de polarización y despolarización, lo que permitió calcular entre otros parámetros su conductividad iónica.

### 4.2.1. Caracterización de la morfología superficial

La dispersión a nivel molecular de las partículas de GO en la matriz polimérica es uno de los retos clave en el desarrollo de mejores membranas PEM, porque las propiedades finales de un composite con óxido de grafeno dependen, en gran medida, de cómo se dispersan dichas partículas en la base polimérica. Es importante conseguir una dispersión uniforme del GO en el polímero y una buena adhesión interfacial entre el GO y la matriz polimérica. En la Figura 4. 1 se muestran las micrografías de las membranas de 130kDa y 30% SSA sin y con un 1 % de carga de GO. Como era de esperar, en la superficie de la muestra 130kDa PVA-69/SSA, sección 4.1 a, se observa una superficie lisa y homogénea, ya que en este material no se han añadido partículas. En la sección 4.1 b) de la micrografía, se puede apreciar una buena dispersión de las partículas de óxido de grafeno.

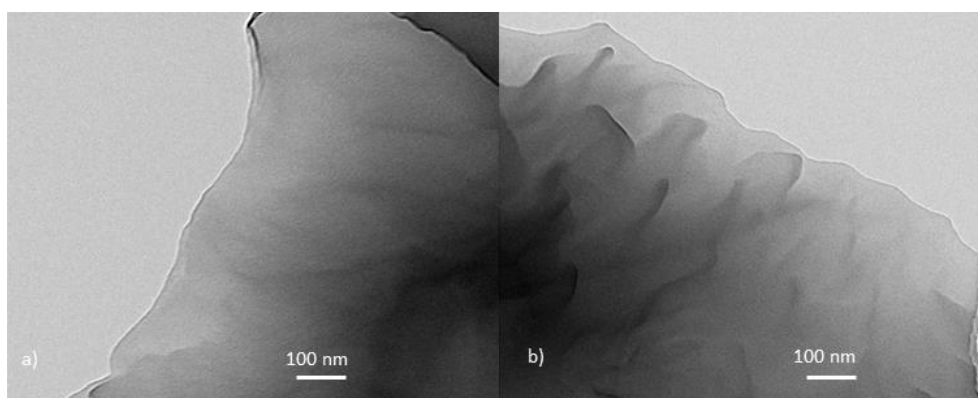
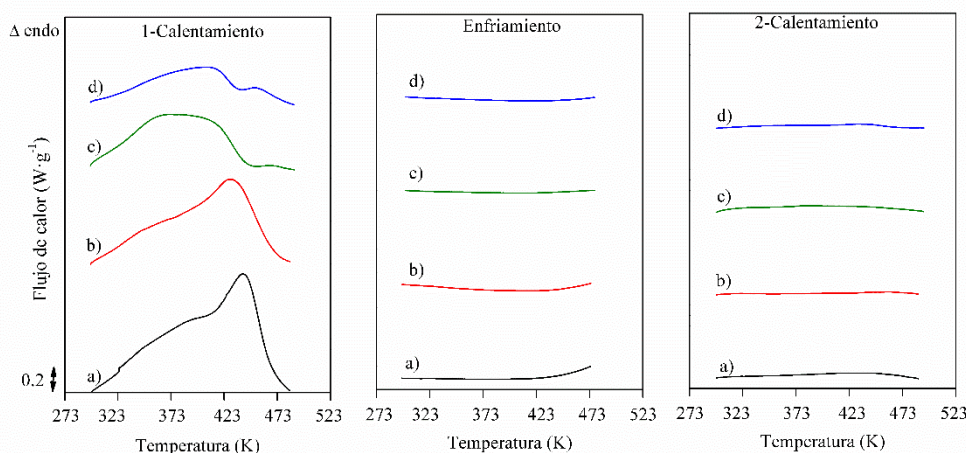


Figura 4. 1 Micrografía electrónica de a) 130kDa PVA-69/SSA y b) 130kDa PVA-69/SSA/GO-1.

#### 4.2.2. Caracterización de las propiedades térmicas y la estabilidad a la oxidación.

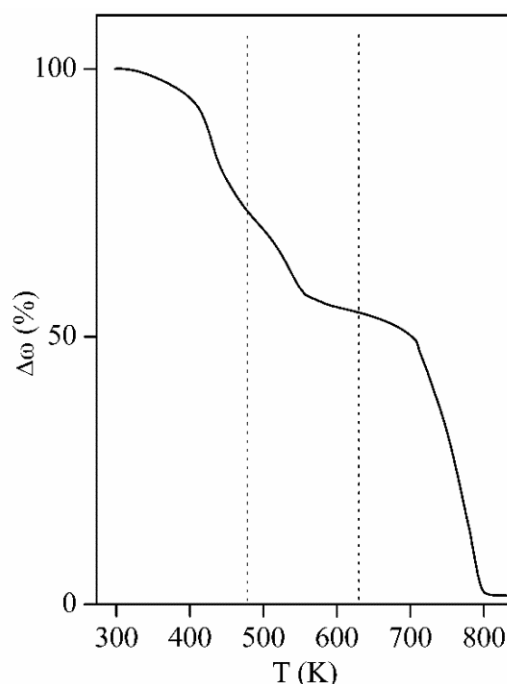
Para analizar las propiedades térmicas de las membranas se han determinado los diagramas calorimétricos según la secuencia calentamiento-enfriamiento-calentamiento. En la Figura 4. 2 se muestra el primer barrido de calentamiento en el que se aprecian dos picos que se solapan, probablemente relacionados con la evaporación del agua contenida en la matriz. Se pueden ver que la intensidad de los picos disminuye con la concentración de SSA. Esto se debe a que el entrecruzamiento disminuye el número de grupos que pueden formar puentes de hidrógeno con el agua y con ello la cantidad de agua retenida en la matriz polimérica. Con la adición de GO también disminuye la cantidad de agua retenida y disminuye su contenido total de humedad. El segundo y tercer barrido muestran que la temperatura de transición vítrea no es perceptible en el rango de temperaturas analizado, como tampoco lo es la cristalinidad.



**Figura 4. 2 DSC de las membranas a) 130kDa PVA-85/SSA, b) 130kDa PVA-85/SSA/GO-1, c) 130k PVA-69/SSA y d) 130k PVA-69/SSA/GO-1.**

La estabilidad a la oxidación de las membranas se ha estudiado a partir de los termogramas termogravimétricos. Las muestras se tomaron al finalizar cada uno de los ensayos isotermos de polarización y despolarización para evaluar la evolución de la muestra y determinar su posible degradación. En la Figura 4. 3 se muestra la curva de descomposición térmica de una membrana de 130kDa PVA entrecruzada con SSA a modo de ejemplo, en la que se distinguen tres procesos principales de degradación, sin incluir la pequeña pérdida de masa que se da por debajo de los 373 K que se asocia a la evaporación de agua adsorbida. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los reportados en

la bibliografía consultada [2], [3]. El primer proceso, en el rango de temperatura 373-473 K, se asocia con la descomposición de los grupos secundarios hidroxilo y a la desacetilación del PVA. El segundo proceso (473-623 K) se corresponde con la descomposición de los grupos secundarios sulfónicos que se han incorporado con el entrecruzante SSA. El último pico (623-873 K) se atribuye a la ruptura de la cadena polimérica principal.



**Figura 4. 3** Termograma de la membrana entrecruzada de 130kDa PVA con SSA. Las líneas de puntos delimitan las zonas de descomposición identificadas.

Con el fin de identificar mejor las pérdidas de masa, se calcularon las curvas derivadas de los termogramas termogravimétricos. En la Figura 4. 4 se aprecia el pico asociado a los grupos hidroxilos, el cual se reduce a medida que aumenta la temperatura del ensayo de despolarización isoterma. El pico del grupo sulfónico, como era de esperar, presenta mayor intensidad en los materiales con mayor proporción de SSA.



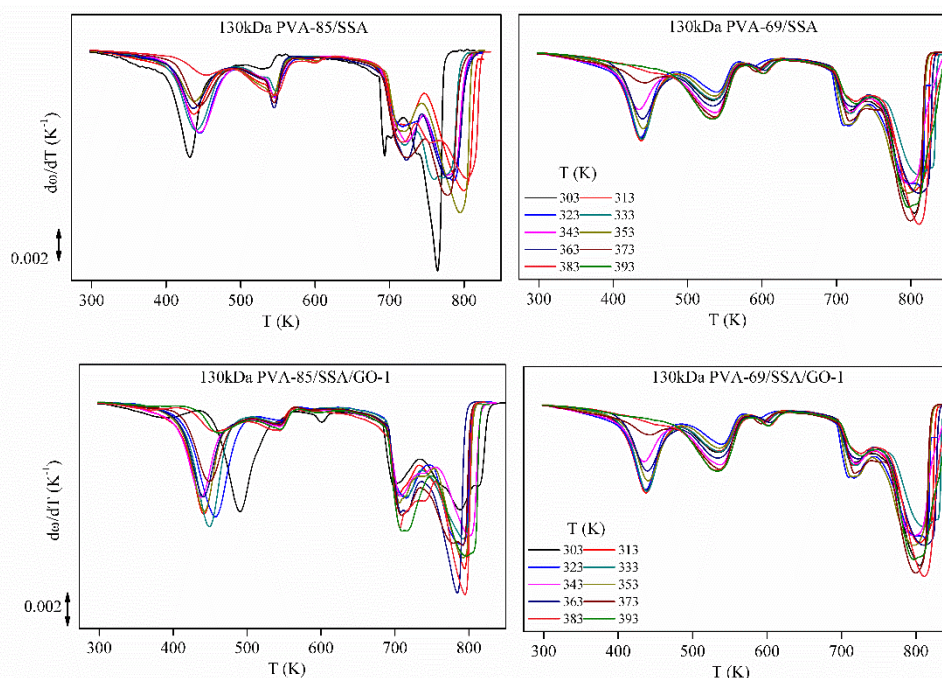


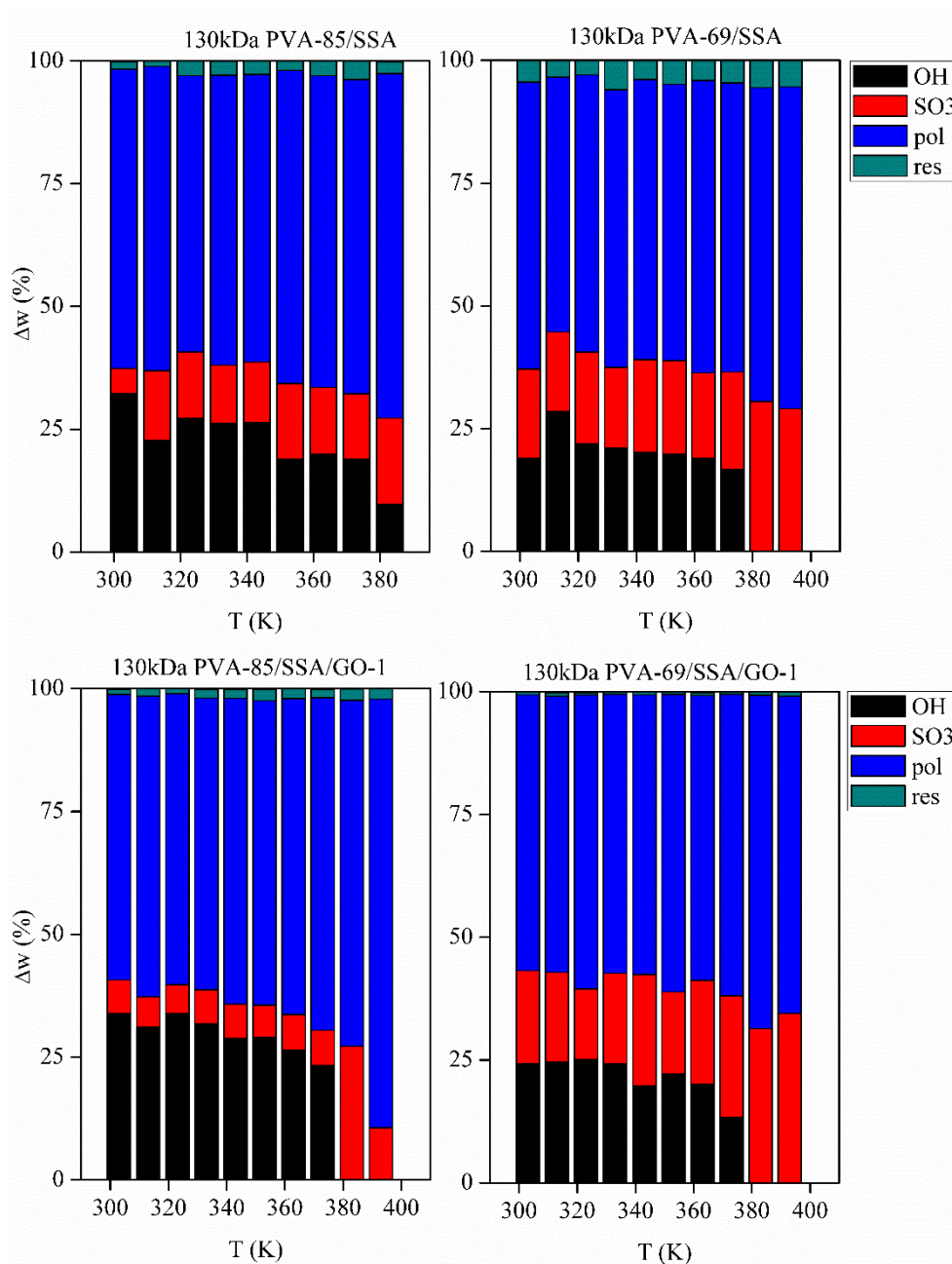
Figura 4. 4 Curvas DTGA de los materiales de 130kDa PVA/SSA/GO.

Asimismo, se ha calculado el grado de conversión de la degradación de las membranas,  $\alpha$ . En la Tabla 4. 1 se muestra junto con la temperatura de cada pico de degradación, para una membrana después de ser sometida a un ensayo dieléctrico realizado a 303 K.

Tabla 4. 1 Temperaturas de los picos de degradación de las muestras extraídas a 303 K y grado de conversión.

Membrana	Proceso 373-473 K		Proceso 473-623 K		Proceso 623-873 K		
	$T_{p1}$	$\alpha_{393}$	$T_{p2}$	$\alpha_{513}$	$T_{p3}$	$\alpha_{733}$	Residuo
	(K)	(%)	(K)	(%)	(K)	(%)	(%)
130kDa PVA-85/SSA	132.2	5.9	250.4	34.0	457.4	70.0	1.6
130kDa PVA-69/SSA	154.9	5.3	263.6	24.6	443.7	59.8	1.4
130kDa PVA-85/SSA/GO-1	113.6	4.1	217.6	29.8	428.5	61.1	1.00
130kDa PVA-69/SSA/GO-1	141.6	2.5	238.7	28.9	427.3	55.9	0.7

Se han representado las pérdidas porcentuales de masa asociadas a los procesos de descomposición para cada membrana que fue analizada en un ensayo de despolarización a distintas temperaturas en la Figura 4. 5. En general, se observa que la temperatura del ensayo modifica la estructura final de la membrana. Así, la temperatura del primer pico asociado a la eliminación del agua disminuye con la carga de GO [4], [5]. Lo que indicaría que la adición de óxido de grafeno disminuye la avidéz de la membrana por la absorción de agua. Por encima de los 383 K, los grupos hidroxilo disminuyen e incluso llegan a desaparecer a temperaturas superiores. También se constata que disminuye su estabilidad térmica, porque las temperaturas de los dos procesos relacionados con la descomposición de las cadenas laterales o la cadena principal disminuye. El residuo final es menor en las membranas de GO.



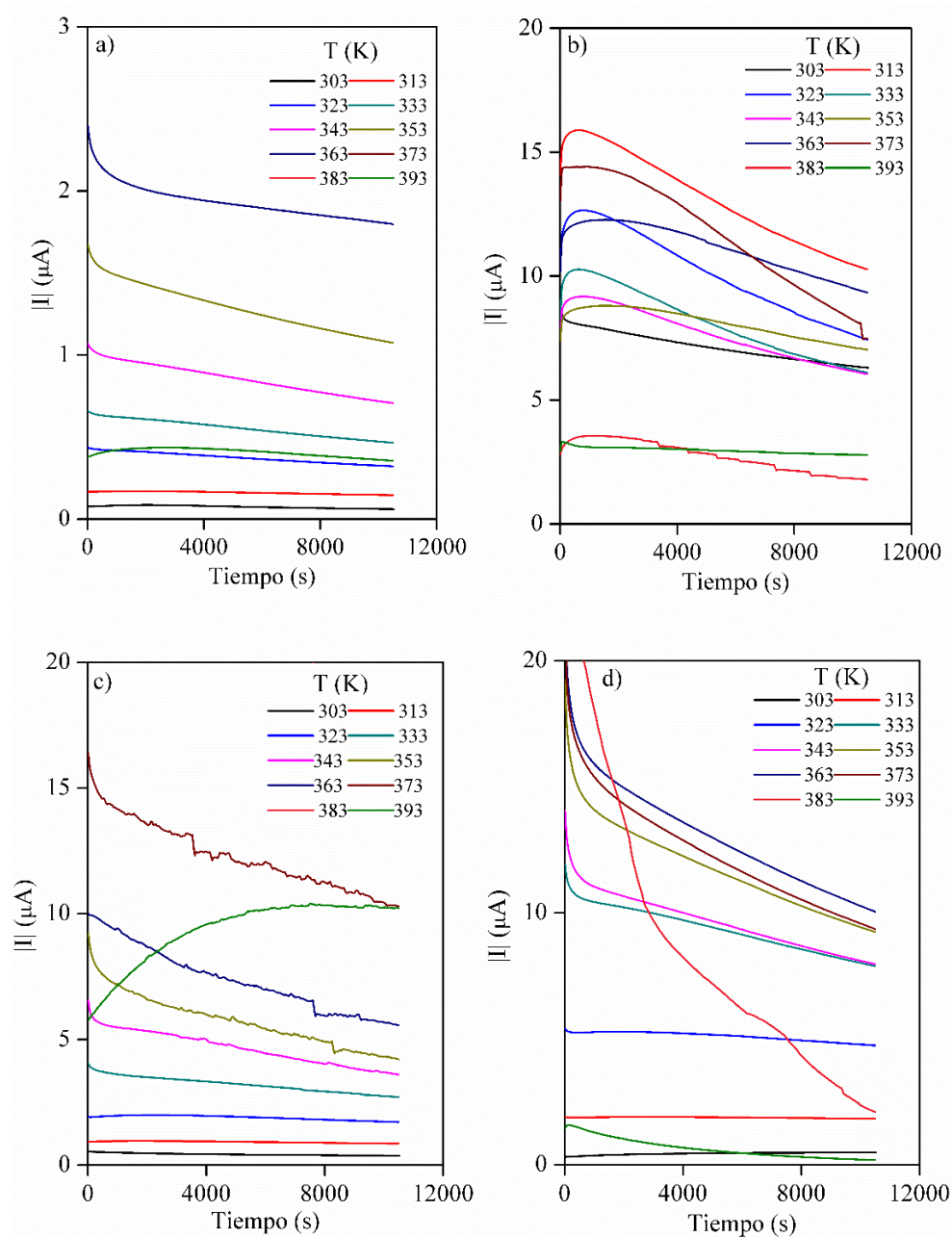
**Figura 4.5 Pérdidas porcentuales medias de masa en las membranas 130kDa PVA/SSA/GO por TGA.**

### **4.2.3. Evaluación de las corrientes de polarización y despolarización.**

#### *Corrientes de polarización*

Las membranas poliméricas por su propia naturaleza dieléctrica, presentan un desplazamiento de las cargas prácticamente instantáneo frente a la acción de un campo eléctrico y una orientación de los dipolos que necesita un tiempo de adaptación para que éstos, partiendo de su posición inicial, lleguen a una nueva posición de equilibrio. Estos fenómenos se conocen como proceso de relajación y están relacionados con los posibles movimientos de partes pequeñas o movimientos cooperativos de la cadena principal. Así, el análisis de las corrientes de polarización y despolarización permite analizar el desplazamiento de las cargas en el interior de la membrana.

En la Figura 4. 6 se representa la corriente de polarización a distintas temperaturas de las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO. En las curvas se muestra una respuesta instantánea producida por la migración de cargas, tanto de iones como electrones (corriente total o inicial,  $I_0$ ). Como se está midiendo en corriente continua, la migración de iones conlleva la acumulación de iones móviles en la superficie del electrodo. Después de cierto tiempo, el movimiento iónico se ve disminuido por un gradiente de potencial químico pero no así el desplazamiento electrónico [6]. Como consecuencia de este proceso, la corriente debida a iones se anula y la corriente final se debe únicamente a los electrones. Los valores de la corriente inicial y la corriente final,  $I_\infty$ , se pueden obtener de las gráficas de polarización.



**Figura 4. 6** Corrientes de polarización de a) 130kDa PVA-85/SSA, b) 130kDa PVA-69/SSA, c) 130kDa PVA-85/SSA/GO-1 y d) 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 a distintas temperaturas.

Los valores de la corriente inicial y final se relacionan mediante un parámetro no selectivo, el número de transferencia iónica total, que se muestra en la Figura 4. 7.

$$t_{ion} = \frac{(I_0 - I_{\infty})}{I_0} \quad \text{[Ec. 4. 1]}$$

Se aprecia que existe un cambio en el carácter iónico del material con la temperatura. Inicialmente, la temperatura facilita la movilidad molecular, pero este aumento no siempre es lineal, a partir de una determinada temperatura disminuye. Este resultado está en concordancia con los resultados observados en los termogramas termogravimétricos, ya que se comprobó que la temperatura puede modificar la estructura química de la membrana y se registró una disminución de los grupos hidroxilo, lo que consecuentemente produce una disminución del número de iones que se pueden desplazar. Sin embargo, la membrana de 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 no presenta esta disminución hasta temperaturas mucho más altas, porque al tener menor contenido en agua no se produce ese cambio en la estructura de la membrana y consecuentemente solo se observa que la transferencia iónica aumenta con la temperatura, como era de esperar. Este resultado también indica que el óxido de grafeno puede estabilizar la estructura de la membrana al disminuir el contenido en humedad, aunque las temperaturas de degradación sean ligeramente más bajas.

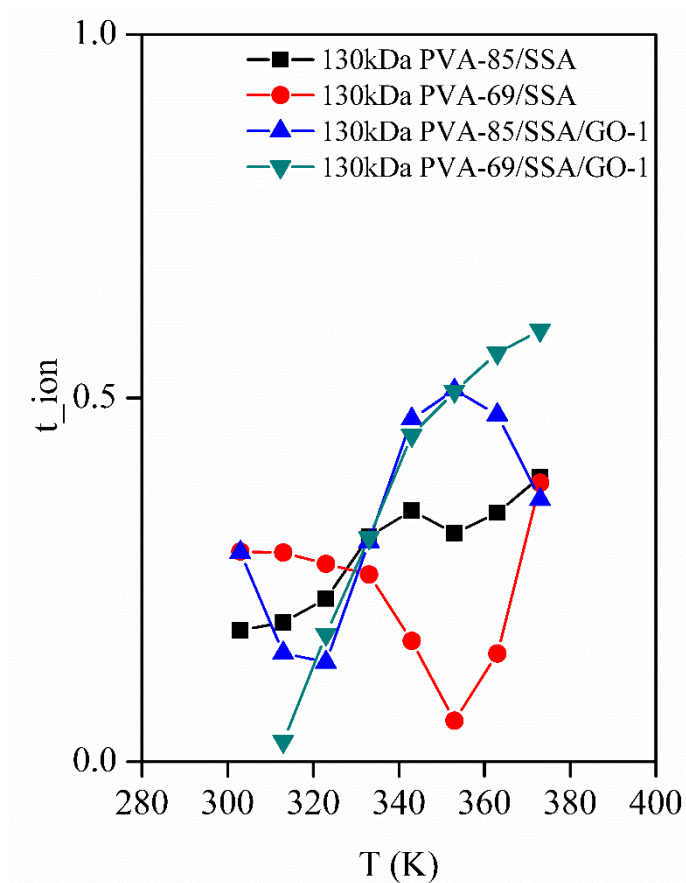


Figura 4. 7 Número de transferencia iónica total de las membranas 130kDa PVA/SSA/GO a diferentes temperaturas.

A partir de la corriente final (o de conducción) se puede también calcular la conductividad eléctrica en corriente continua, mediante la fórmula:

$$\sigma_{DC} = \frac{e \cdot I_{\infty}}{A \cdot V}, [S/cm] \quad [\text{Ec. 4. 2}]$$

Siendo  $e$  la distancia entre los electrodos,  $A$  el área de los mismos y  $V$  el potencial que se establece entre los electrodos. En la Figura 4. 8 se muestra la evolución con la temperatura de la conductividad calculada a partir de la corriente de conducción de las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO. En la gráfica se observa que la conductividad eléctrica aumenta con la temperatura en todas las muestras hasta aproximadamente los 380 K.

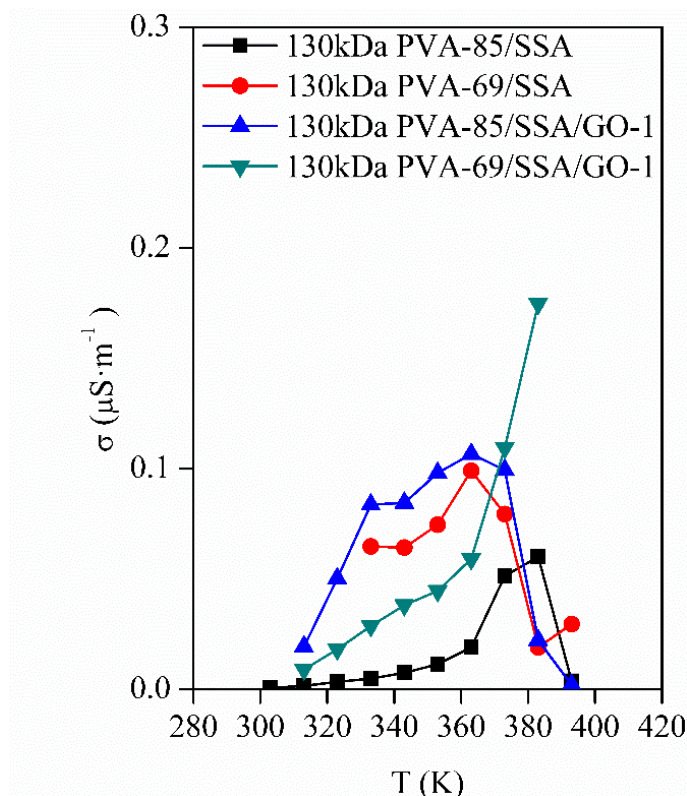


Figura 4. 8 Conductividad de las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO a diferentes temperaturas.

En la Figura 4. 9 se muestran los valores absolutos del potencial eléctrico registrado durante la despolarización de las membranas con base de 130kDa PVA/SSA/GO. Se observa que campo eléctrico interno no es constante y la temperatura a la que se producen los cambios más significativos es aproximadamente a 383K.



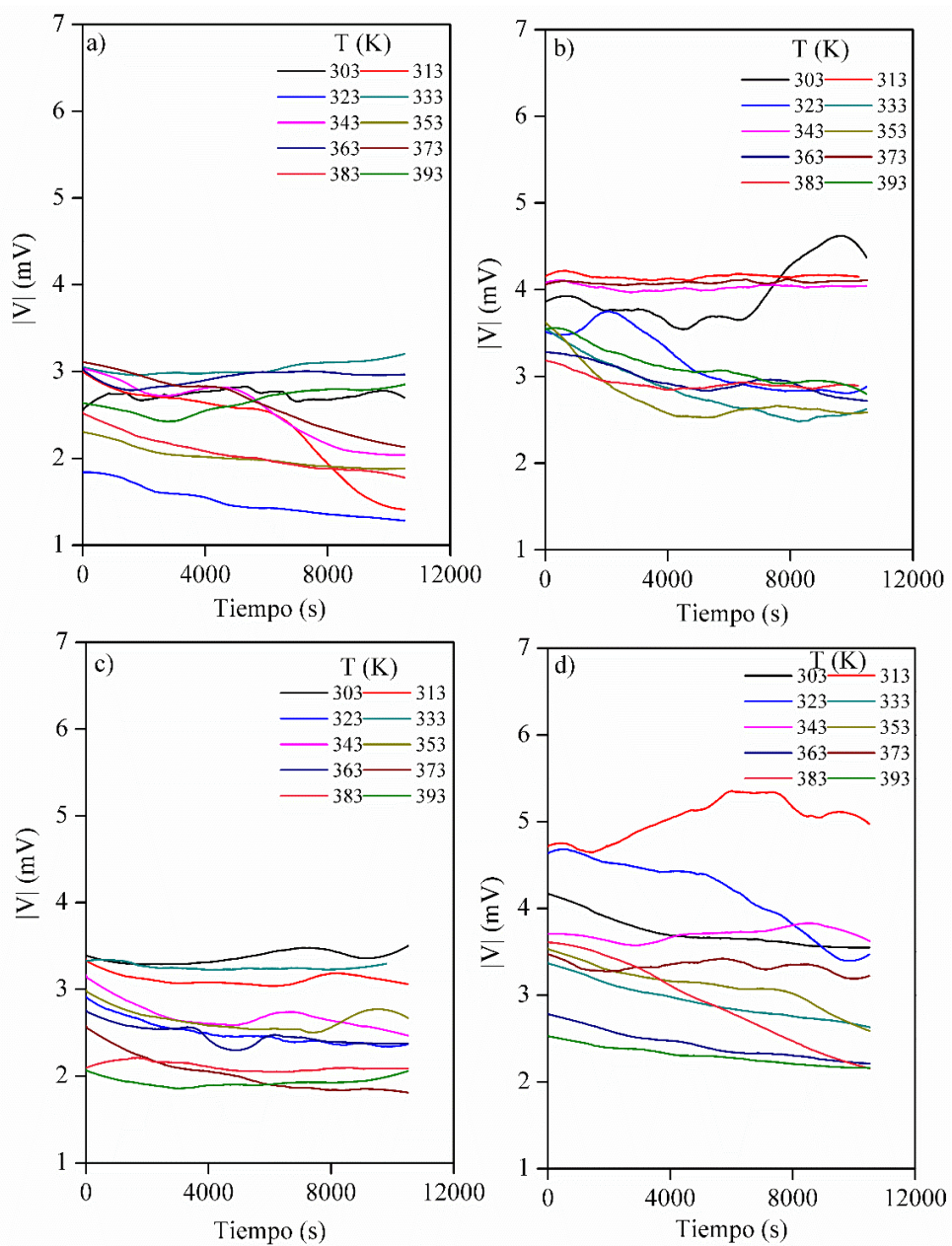
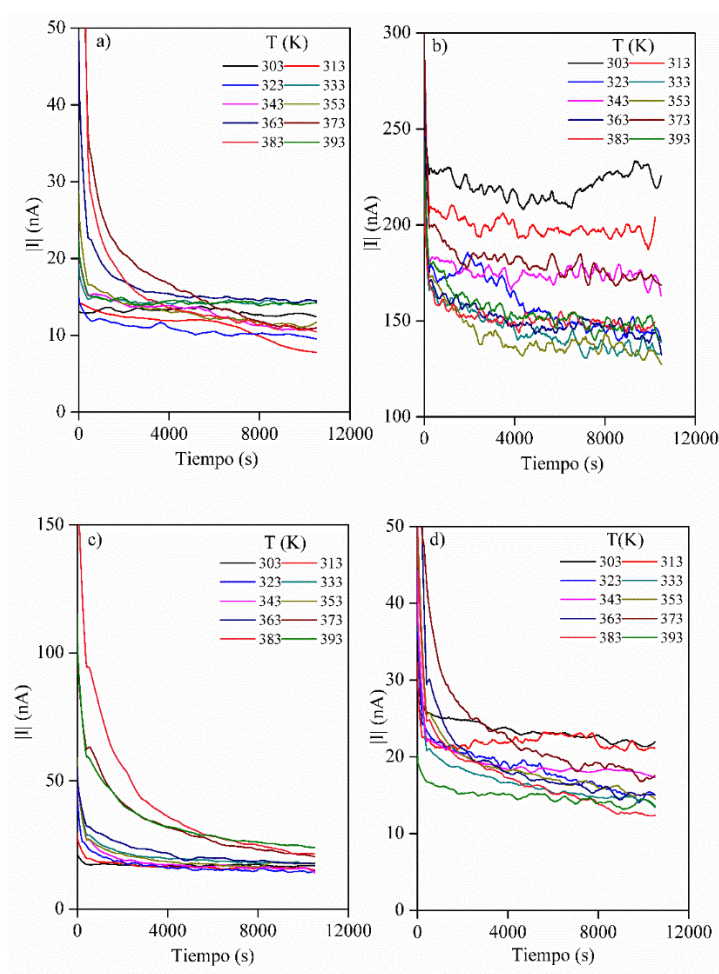


Figura 4. 9 Campo eléctrico de a) 130kDa PVA-85/SSA, b) 130kDa PVA-69/SSA, c) 130kDa PVA-85/SSA/GO-1 y d) 130kDa PVA-69/SSA/GO-1.

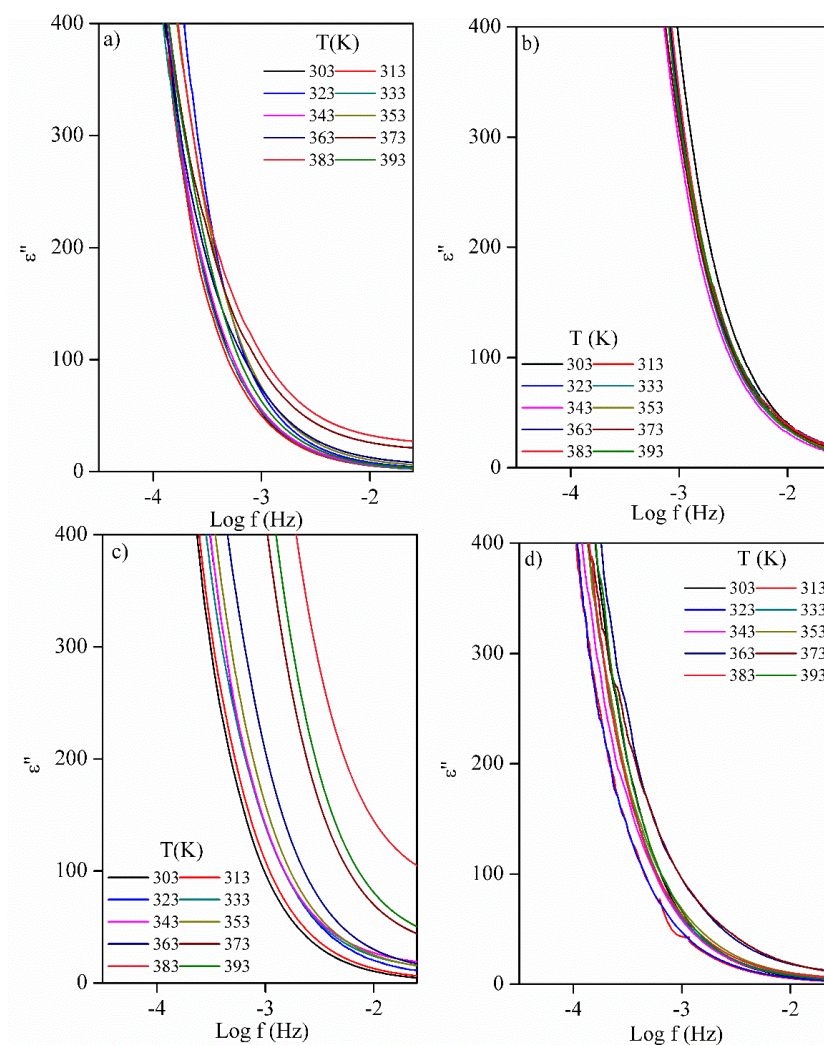
### Corriente en despolarización

Al cesar el campo eléctrico externo, los dipolos de la membrana retornan a su posición de equilibrio, pero por su naturaleza dieléctrica, también se produce un cambio instantáneo producido por el desplazamiento de las cargas libres y un proceso de relajación hasta volver a la nueva situación de equilibrio. En la Figura 4. 10 se muestran las corrientes de despolarización del 130kDa PVA/SSA/GO.



**Figura 4. 10** Corriente de despolarización a) 130kDa PVA-85/SSA, b) 130kDa PVA-69/SSA, c) 130kDa PVA-85/SSA/GO-1 y d) 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 a diferentes temperaturas.

Para la obtención de la parte imaginaria de la permitividad compleja, se utilizó el método aproximado de Hamon [1], en el que se ha considerado la corriente durante la despolarización como variable. En la Figura 4. 11 se muestran los valores obtenidos a distintas temperaturas para las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO.



**Figura 4. 11** Permitividad imaginaria de a) 130kDa PVA-85/SSA, b) 130kDa PVA-69/SSA, c) 130kDa PVA-85/SSA/GO-1 y d) 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 a diferentes temperaturas.

### **4.3.Nafión®117**

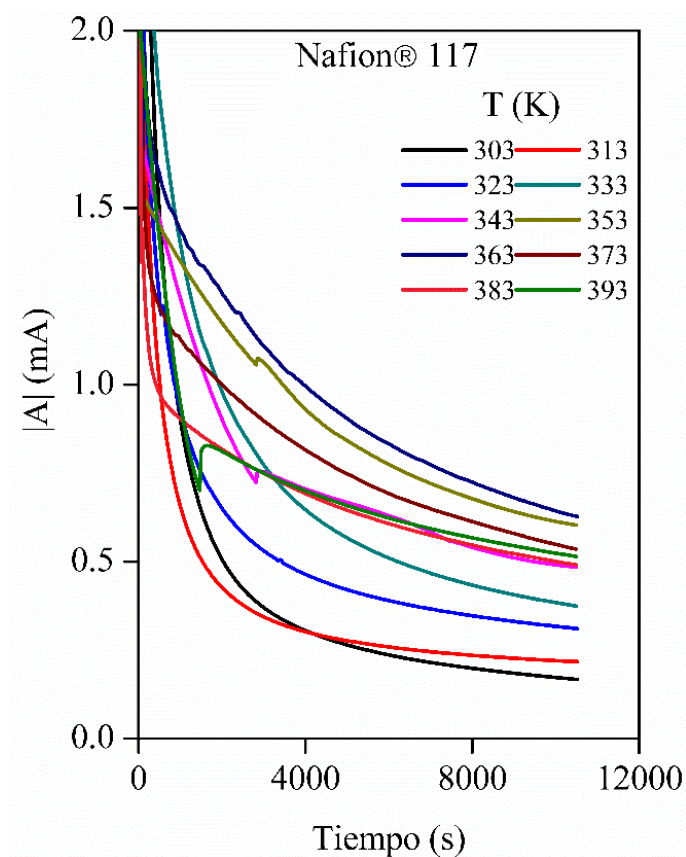
Con el fin de poder establecer un marco de referencia en los experimentos de caracterización de electrolitos poliméricos sólidos, se decidió aplicar la metodología desarrollada a la membrana comercial de Nafión® 117 ampliamente usado en la fabricación de pilas de combustible de baja temperatura que funcionan con hidrógeno y metanol.

El Nafión® se comercializa en forma seca y estabilizado como sal orgánica, el protón del grupo sulfónico lateral se ha sustituido por un catión, normalmente, de sodio. Antes de usarlo se suele realizar un pretratamiento para limpiarlo de iones metálicos y dejarlo protonado, tal y como se menciona en la literatura [7].

#### **4.3.1. *Evaluación de las corrientes de polarización y despolarización.***

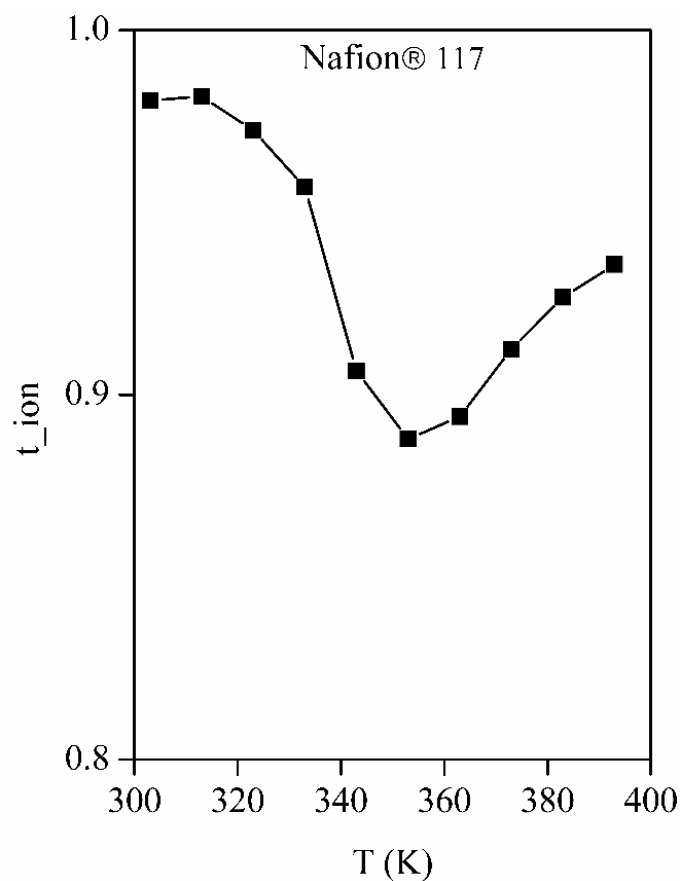
##### *Corriente en la polarización*

La corriente que se establece a distintas temperaturas mientras se somete la muestra a un voltaje de polarización se muestra en la Figura 4. 12.



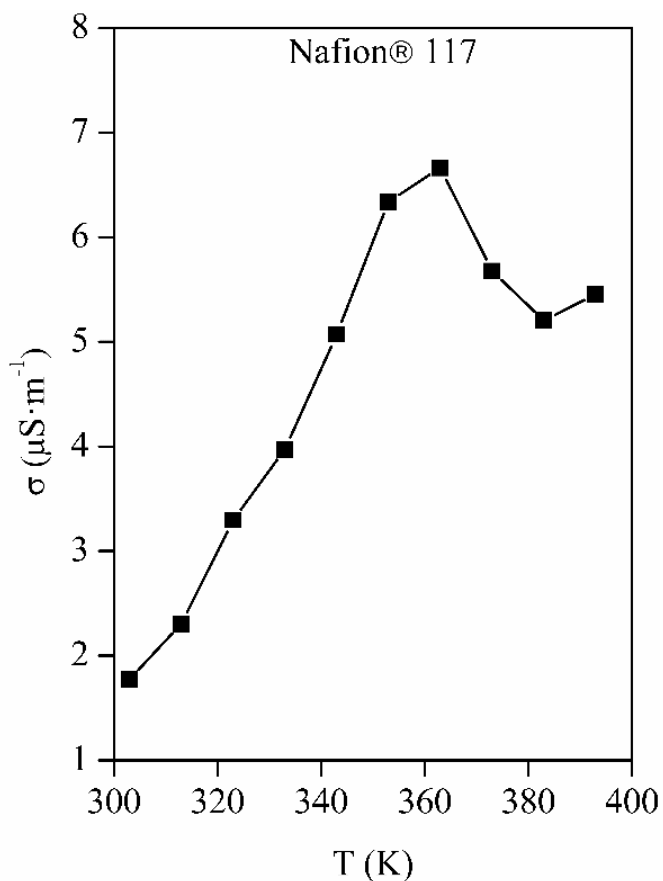
**Figura 4. 12** Corrientes de polarización del Nafión® 117 obtenido a distintas temperaturas durante su polarización.

En la Figura 4. 13 se muestra la dependencia del número de transferencia iónica del Nafión®117. El carácter iónico del material decrece con la temperatura hasta alcanzar un valor crítico, 350 K, a partir de cual comienza a aumentar de valor. Se puede ver que el carácter iónico se ve influenciado de manera no lineal con la temperatura.



**Figura 4. 13** Evolución del número de transferencia iónica del Nafión® 117.

En la Figura 4. 14 se muestra el comportamiento de la conductividad del Nafión® 117 seco frente a la temperatura, la cual cambia de comportamiento alrededor de los 350 K.



**Figura 4. 14** Evolución de la conductividad eléctrica DC del Nafión® 117 con la temperatura.

*Corriente en la despolarización*

La influencia de la temperatura en la corriente de despolarización del Nafión® 117 se muestra en la Figura 4. 15. Los valores del módulo del potencial eléctrico de la membrana de Nafión®117 se pueden ver en la Figura 4. 16.

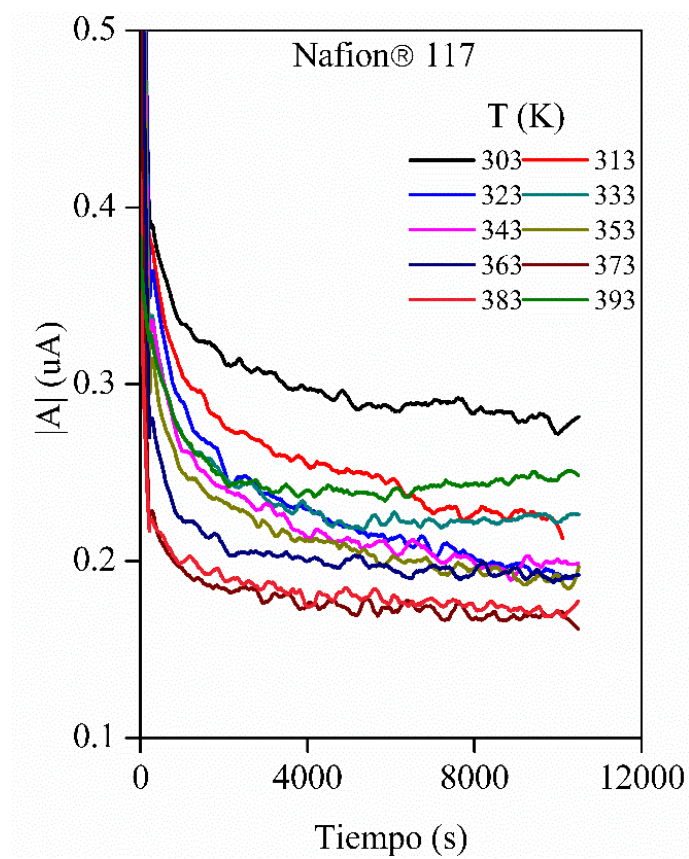
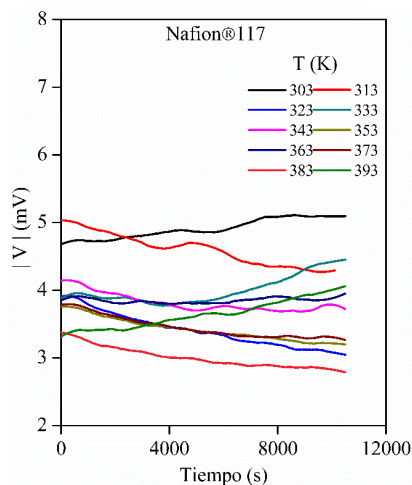


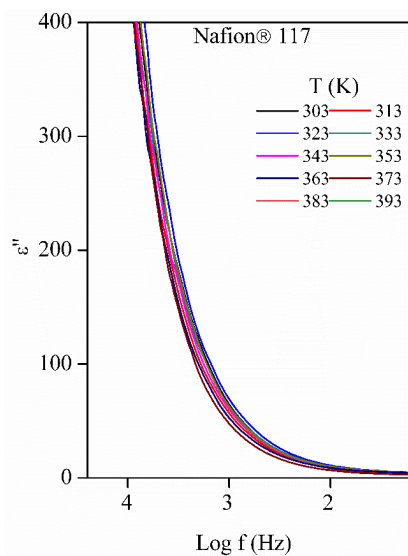
Figura 4. 15 Corrientes de despolarización de Nafión® 117 obtenidas a distintas temperaturas.





**Figura 4. 16 Campo eléctrico del Nafión® 117 obtenido a distintas temperaturas durante su despolarización.**

En el cálculo de la permitividad imaginaria se volvió a utilizar el método de Hamon, y los resultados se muestran en la Figura 4. 17.



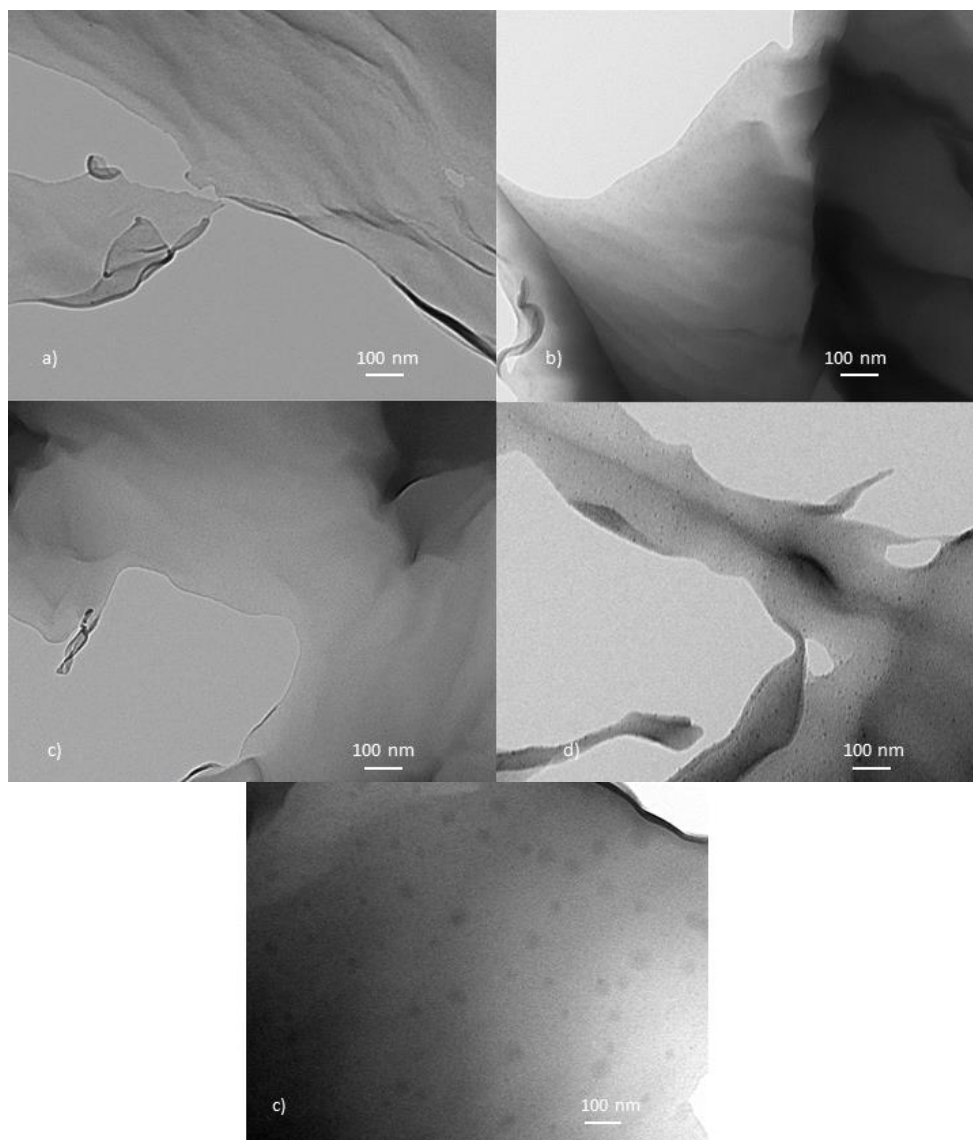
**Figura 4. 17 Permitividad dieléctrica imaginaria del Nafión® 117 a distintas temperaturas.**

#### **4.4. Estudio de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO.**

Las membranas compuestas de base alcohol polivinílico 67kDa PVA/SSA/GO, entrecruzada con ácido sulfosuccínico y aditivadas con óxido de grafeno, se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2. El porcentaje añadido de GO está comprendido entre 0 al 1%, a incrementos del 0.25% en peso. En base a los resultados de la serie anterior, se decidió formular estas membranas con un 30 % de SSA, ya que con esta concentración se conseguían mejores valores de conductividad y resistencia térmica. Se caracterizó la morfología superficial de cada membrana mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y sus propiedades térmicas y estabilidad térmica mediante la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Asimismo, se analizaron sus propiedades eléctricas a partir de las curvas de polarización y despolarización, lo que permitió calcular entre otros parámetros su conductividad iónica.

##### **4.4.1. Caracterización de la morfología superficial**

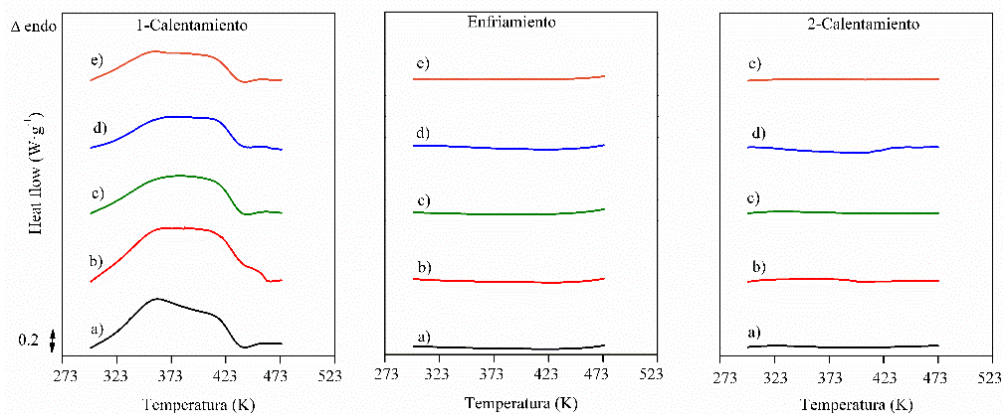
En la Figura 4. 18 se muestran las micrografías de membranas compuestas de 67kDa PVA/SSA con diferentes proporciones de grafeno. Se observa que a los composites que se les ha añadido una concentración baja de óxido de grafeno (67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5) muestran una superficie suave y homogénea, lo que indica una buena dispersión del GO en la matriz polimérica. Para los composites con composiciones superiores al 0,5% en grafeno (67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1, se observan aleatoriamente, aglomerados de GO. Los grupos funcionales final de cadena en el GO pueden ser los responsables de estos aglomerados [8], [9] [8], [10], [11][12], [13].



**Figura 4. 18** Micrografías de las muestras de 67kDa PVA: a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.

#### 4.4.2. Caracterización de las propiedades térmicas y la estabilidad a la oxidación

La Figura 4. 19 muestra los termogramas calorimétricos correspondientes a los barridos consecutivos de calentamiento-enfriamiento-calentamiento del DSC. En el primer barrido de calentamiento se observa un gran pico asociado a la evaporación al agua, de forma similar a como ocurría en las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO. Este pico disminuye al aumentar la concentración de óxido de grafeno, lo que confirma que la adición de GO disminuye la capacidad de las membranas para absorber agua.



**Figura 4. 19 DSC de a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.**

En la Figura 4. 20 se muestran las curvas derivadas de las pérdidas de masa de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO. Las temperaturas de los picos característicos de cada pérdida de masa y el grado de conversión se encuentran en la Tabla 4. 2.

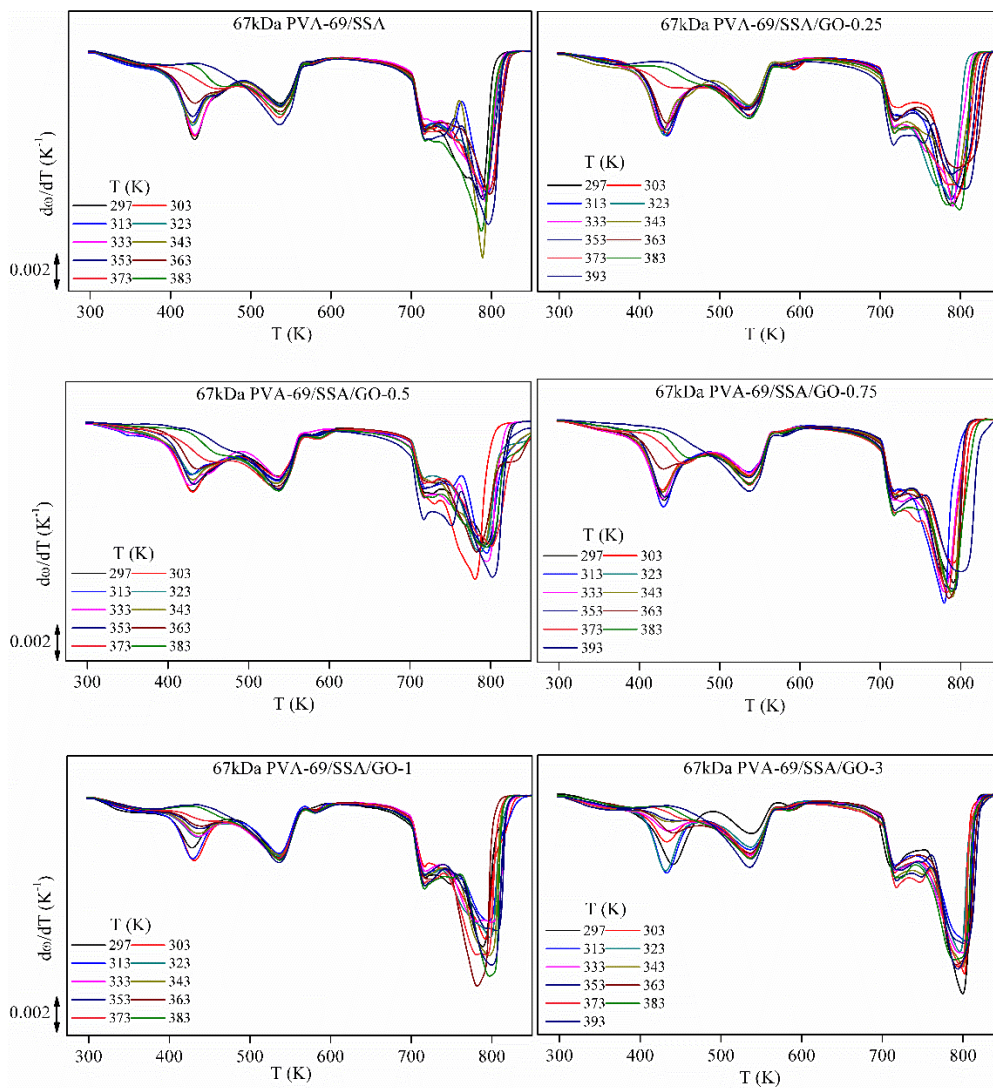


Figura 4. 20 Curvas DTGA de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO.

**Tabla 4. 2** Temperaturas de los picos de degradación y grado de conversión de las muestras extraídas a 303 K.

Membrana	Proceso 373-473 K		Proceso 473-623 K		Proceso 623-873 K		Residuo (%)
	T <sub>p1</sub>	$\alpha_{393}$	T <sub>p2</sub>	$\alpha_{513}$	T <sub>p3</sub>	$\alpha_{433}$	
	(K)	(%)	(K)	(%)	(K)	(%)	
<b>67kDa PVA-69/SSA</b>	127.8	4.9	248.0	32.4	460.4	60.5	1.2
<b>67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25</b>	136.0	3.0	136.0	30.5	418.6	57.5	0.9
<b>67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5</b>	132.2	4.4	242.6	31.7	463.6	61.6	3.0
<b>67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75</b>	121.9	4.7	246.9	31.2	466.4	59.9	4.4
<b>67kDa PVA-69/SSA/GO-1</b>	123.4	5.1	237.4	27.6	469.2	56,4	4.4
<b>67kDa PVA-69/SSA/GO-3</b>	131.8	6.1	244.6	25.5	487.3	56.8	3.0

Estas pérdidas porcentuales de masa se encuentran representadas en la Figura 4. 21.

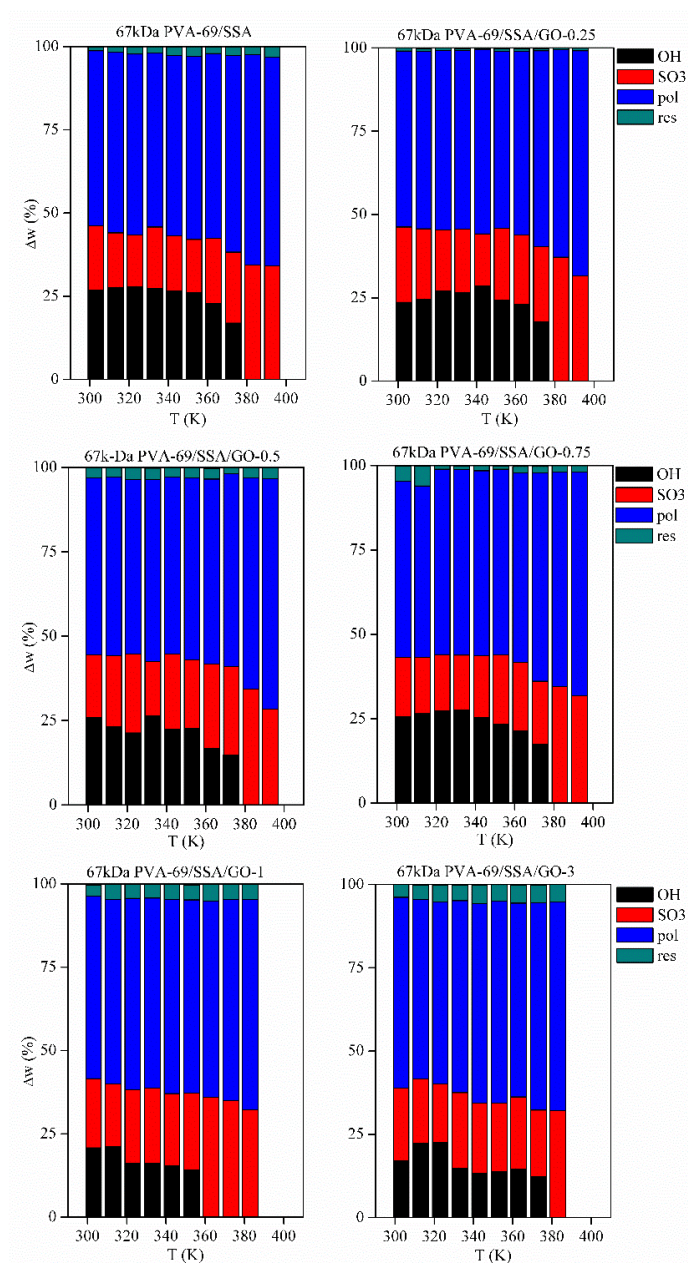
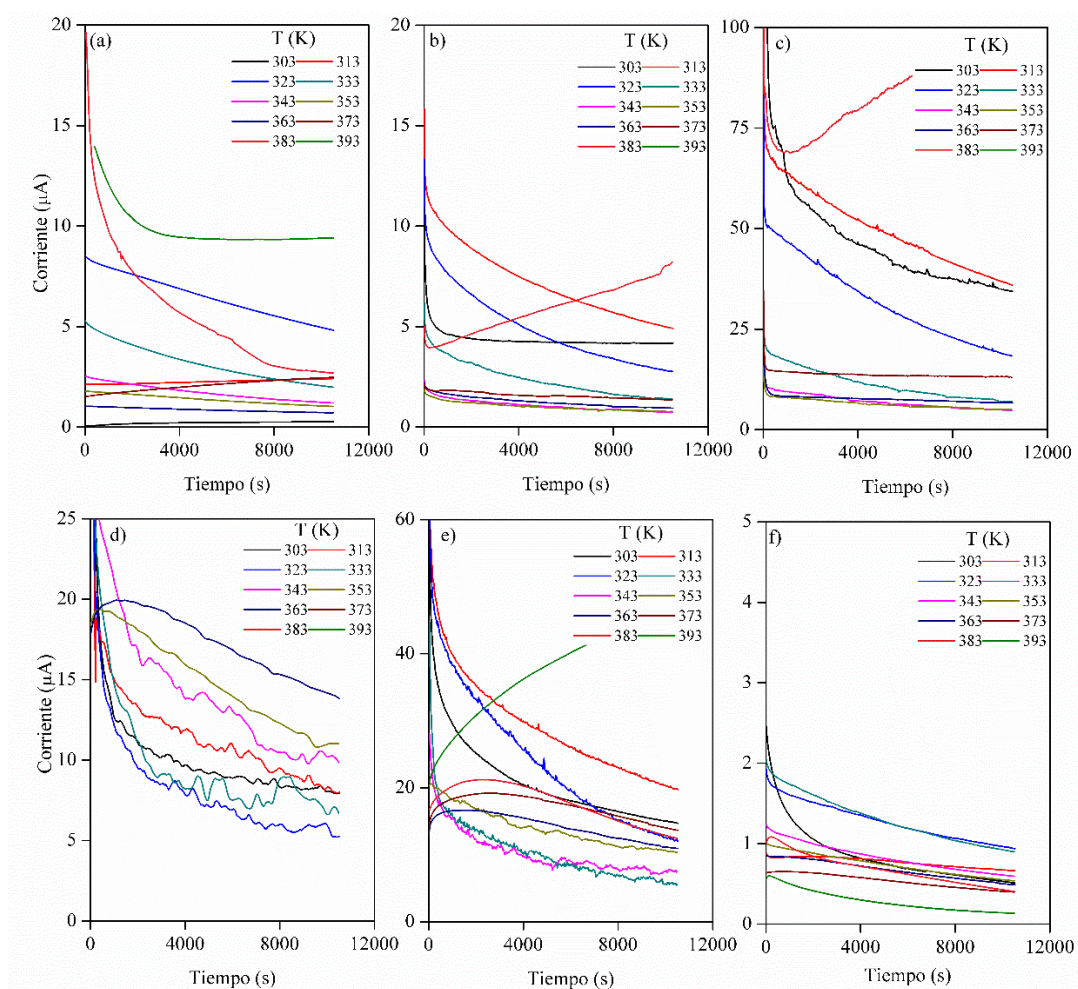


Figura 4. 21 Pérdidas porcentuales medias en las membranas 67kDa PVA por TGA.

#### 4.4.3. Evaluación de las corrientes de polarización y despolarización.

##### Corriente en la polarización

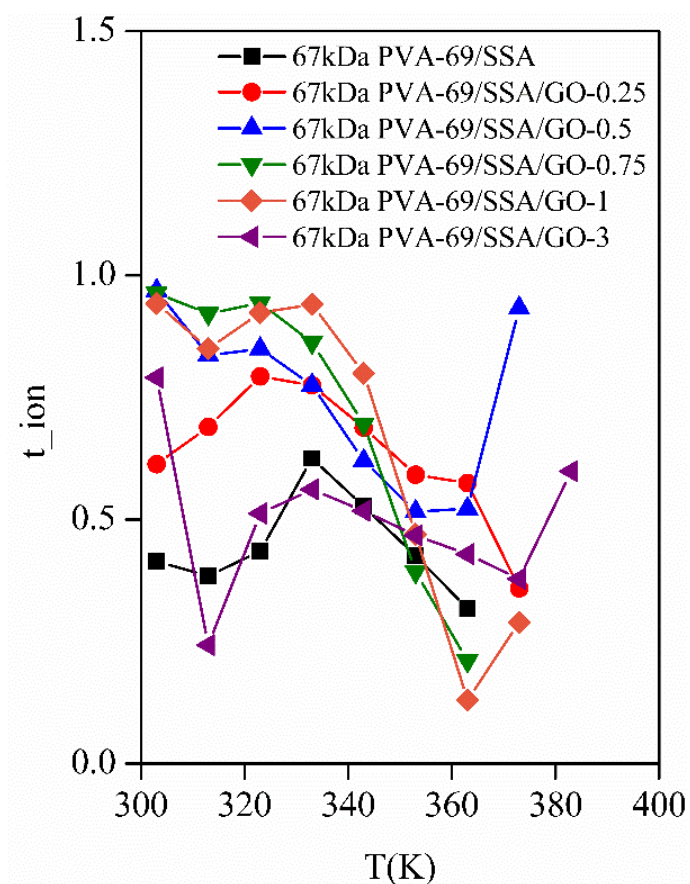
En la Figura 4. 22 se representa la corriente de polarización a distintas temperaturas de las membranas de 67kDa de PVA/SSA/GO. En las curvas se muestra una respuesta instantánea producida por la migración de cargas y la corriente final se debe únicamente a los electrones. Los valores de la corriente inicial,  $I_0$ , y la corriente final,  $I_\infty$ , se pueden obtener de las gráficas de polarización.



**Figura 4. 22** Corrientes de polarización de a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 y f) 67kDa PVA-69/SSA/GO-3.



El número de transferencia iónica total se muestra en la Figura 4. 23.



**Figura 4. 23 Número de transferencia iónica del 67k PVA/SSA/GO a diferentes temperaturas.**

En la Figura 4. 24 se muestran los valores de conductividad para las membranas preparadas a base de 67kDa PVA/SSA/GO.

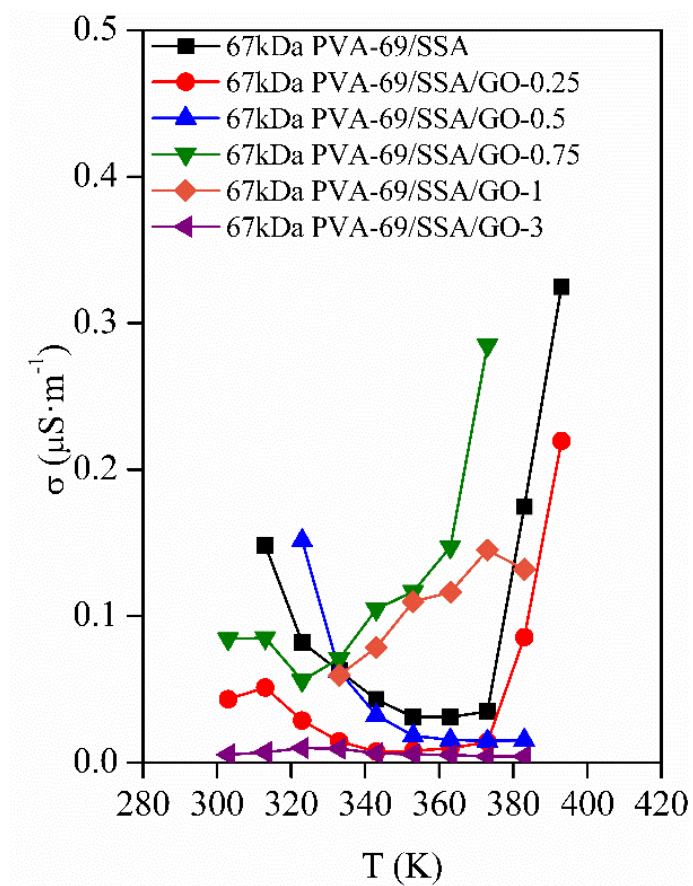
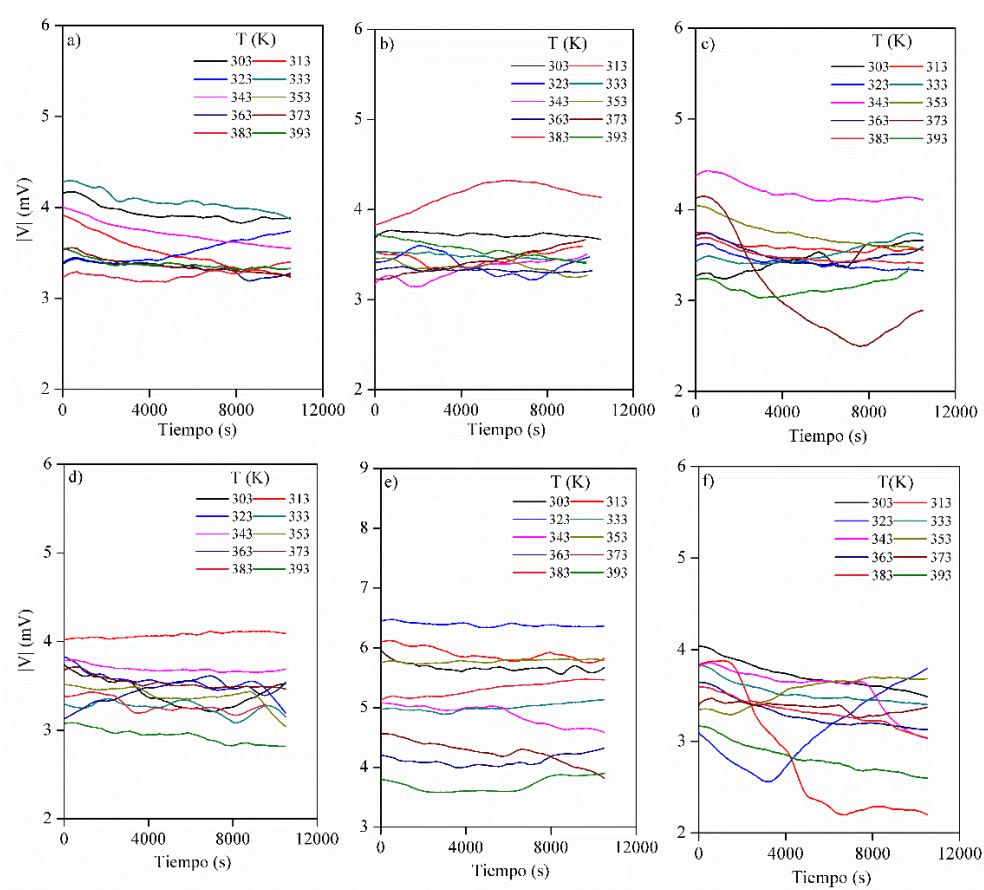


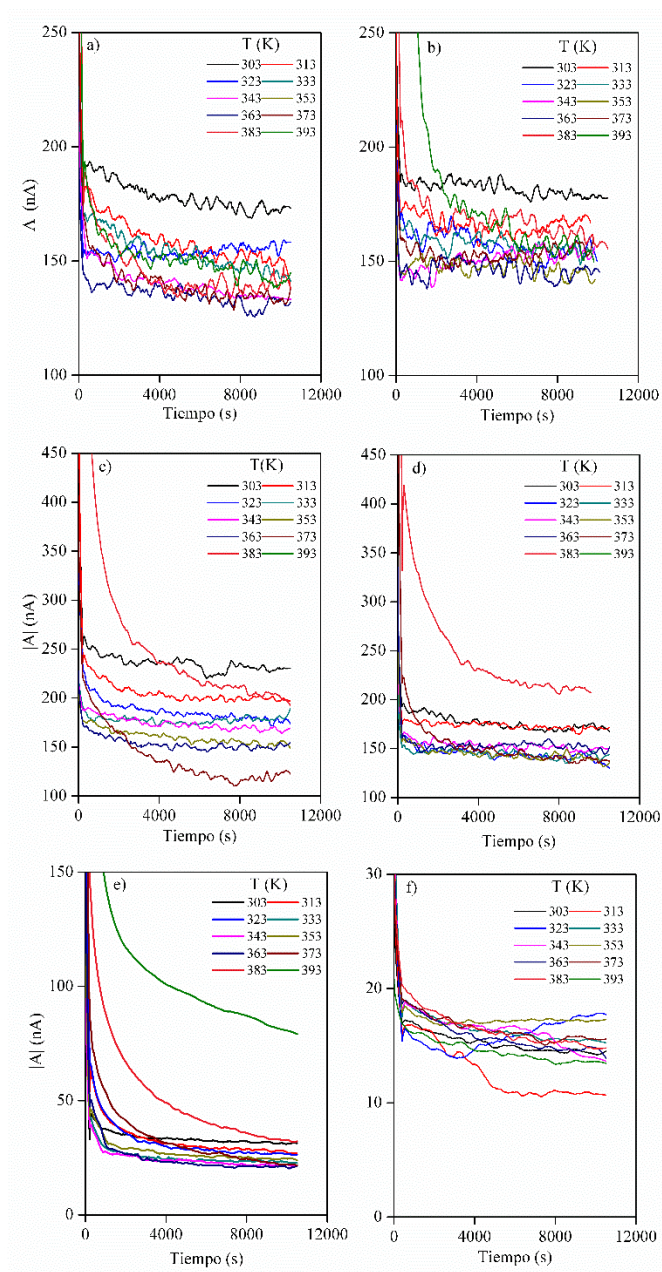
Figura 4. 24 Conductividad de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO a diferentes temperaturas.



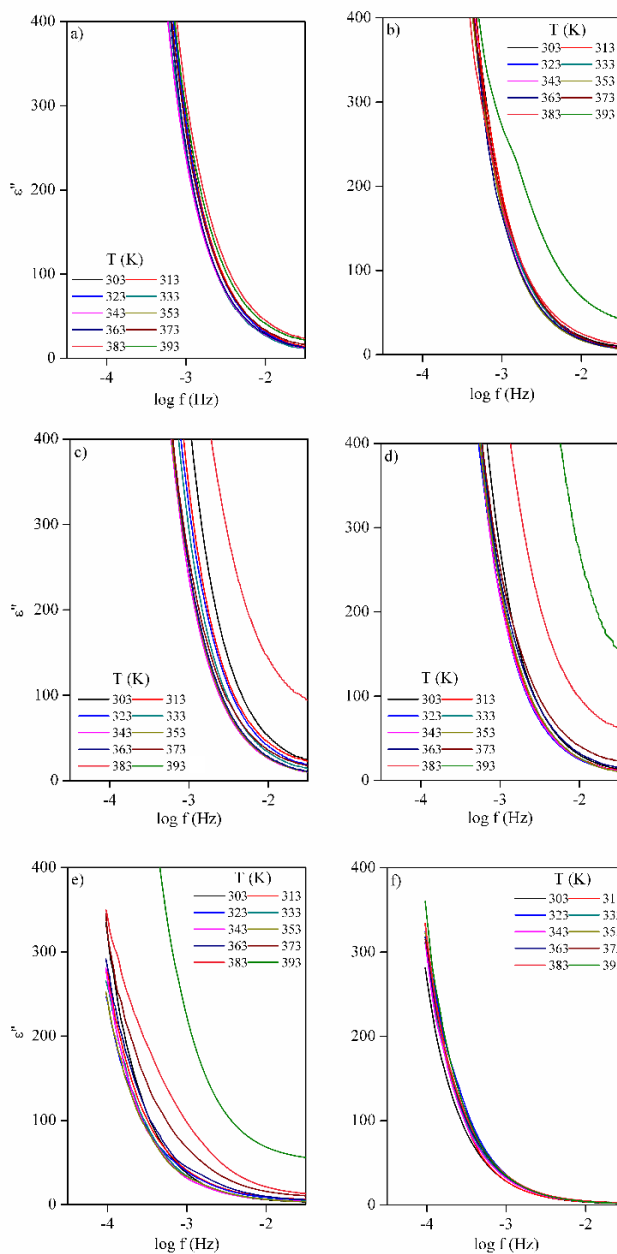
**Figura 4. 25** Campo eléctrico de la a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1y f) 67kDa PVA-69/SSA/GO-3.

*Corrientes en la despolarización*

La Figura 4. 26 muestra los valores de las curvas de despolarización de las membranas compuestas de PVA de peso molecular 67kDa. También se ha calculado la permitividad imaginaria, tal como muestra la Figura 4. 27.



**Figura 4. 26** Corrientes de despolarización de a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1y f) 67kDa PVA-69/SSA/GO-3.



**Figura 4. 27** Permitividad dieléctrica de a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1y f) 67kDa PVA-69/SSA/GO-3.

En la Tabla 4. 3, se muestran los valores de la permitividad escogidos a un valor arbitrario de frecuencia, 0.1 Hz. Se puede observar un aumento en el valor de  $\epsilon''(\omega)$  con la concentración de GO, esto se debe a que se añaden más grupos orientables y por lo tanto se almacena y disipa más energía. Esta tendencia se corta bruscamente al llegar a los materiales con un 3% de GO a causa de la formación de aglomerados de GO, lo que reduce el área polarizable del material.

**Tabla 4. 3 Valores característicos de  $\epsilon''(0.1\text{Hz})$  para las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO.**

Material T (K)	67kDa PVA-69/ SSA	67kDa PVA-69/ SSA/ GO-0.25	67kDa PVA-69/ SSA/ GO-0.5	67kDa PVA-69/ SSA/ GO-0.75	67kDa PVA-69/ SSA/ GO-1	67kDa PVA-69/ SSA/ GO-3
303	4.31	2.44	8.65	3.74	18.26	0.44
313	3.06	2.04	7.63	3.44	28.21	0.54
323	3.26	2.58	5.39	2.89	19.02	0.75
333	2.53	1.99	3.53	3.04	11.26	0.68
343	2.42	1.91	2.69	3.13	10.91	0.62
353	2.60	2.42	2.67	3.51	12.70	0.68
363	2.35	2.48	3.23	4.93	21.93	0.59
373	2.49	3.28	4.91	7.97	36.88	0.56
383	17.69	7.93	22.52	30.80	37.16	0.56
393	6.27	6.37	22.52	44.68	150.16	0.41

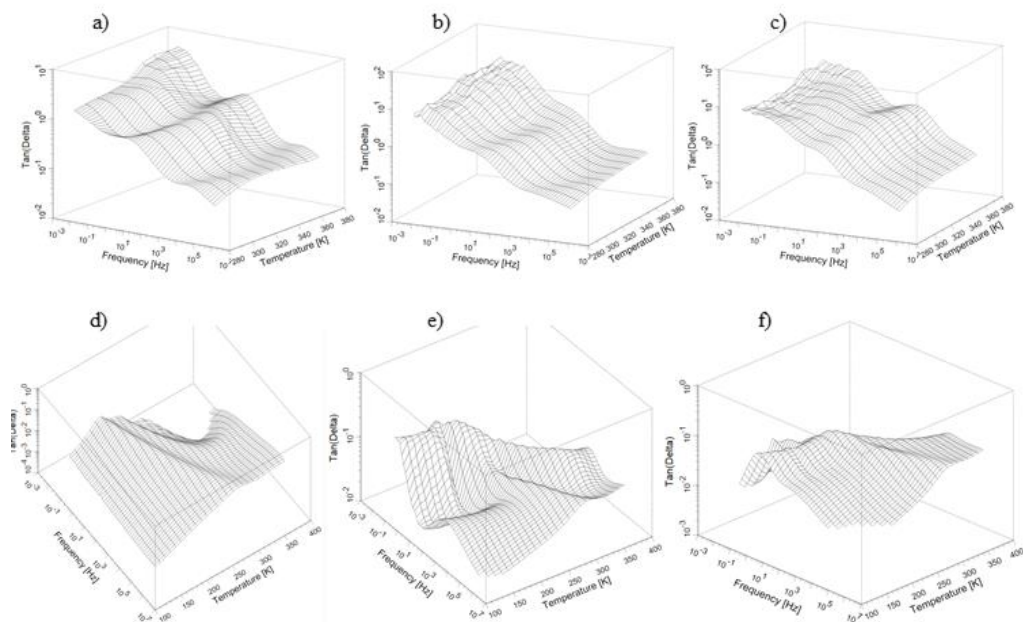
#### 4.5. Caracterización del espectro de relajaciones dieléctricas de las membranas compuestas de 67kDa PVA/SSA/GO.

Los polímeros tienen la propiedad de no adaptarse instantáneamente a una nueva situación de equilibrio cuando se les somete a un campo eléctrico externo, dando lugar a los fenómenos de relajación, caracterizados por unas funciones de relajación molecular y unos tiempos de adaptación característicos de cada polímero. Estos tiempos se manifiestan a través de unos máximos de pérdidas dieléctricas, medidas en términos la permitividad dieléctrica real e imaginaria y la tangente de pérdidas representados en función de la frecuencia y/o temperatura, que se conocen como espectros de relajación dieléctrica. Estos fenómenos están relacionados con la movilidad molecular y la capacidad del polímero para almacenar o disipar energía. Para analizar el espectro de relajaciones dieléctricas se seleccionaron las membranas de 67kDa PVA-69/SSA; 67kDa PVA-

69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1. En la Figura 4. 28 se ha representado el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas,  $\tan \delta$ .

La Figura 4. 28 a-c muestra que para todas las muestras investigadas, el efecto de la conductividad enmascara las relajaciones a baja frecuencia y alta temperatura. Con el fin de eliminar el término de la conductividad eléctrica se aplicó una metodología de medida, ya evaluada en trabajos anteriores, en la que se forma un sándwich con la muestra y Teflón®, como material aislante [14]–[16]. Para realizar las medidas en el equipo dieléctrico, se ha seleccionado un tamaño de electrodo de 20mm de diámetro, apropiado para la topología de las distintas membranas, utilizando en todos los casos electrodos desechables de acero inoxidable AISI 304, con las caras pulidas a espejo para maximizar el contacto eléctrico.

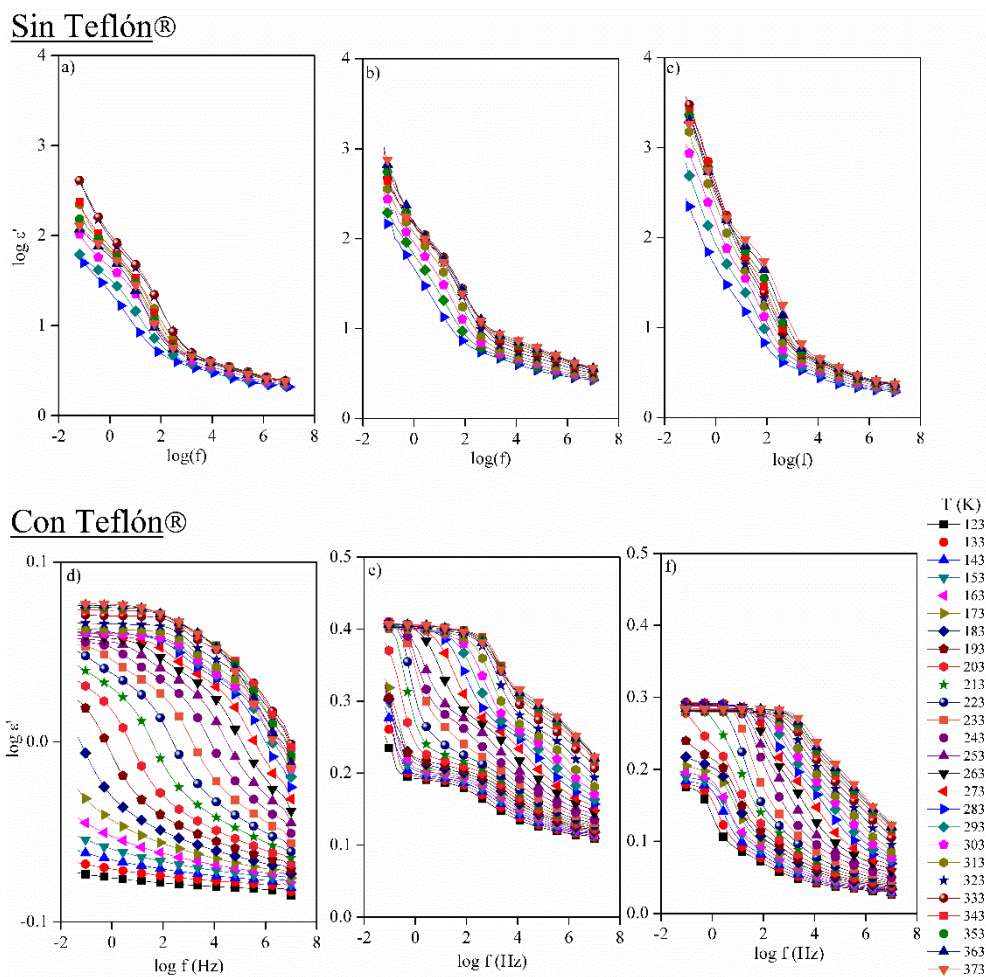
Una vez eliminado experimentalmente el término de conductividad se puede observar en la Figura 4. 28 d-f que el espectro de relajaciones dieléctricas está formado por dos zonas diferentes de relajación a baja y alta temperatura denominas  $\beta$  y  $\alpha\beta$  en un orden creciente de temperatura. Los movimientos moleculares de estas relajaciones se encuentran probablemente asociadas con el movimiento de grupos laterales, en este caso, los grupos hidroxilo [17].



**Figura 4. 28 Gráficas 3D del espectro de relajaciones dieléctricas en términos de Tan  $\delta$  en función de la frecuencia y temperatura para el 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin (a-c) y con Teflón® (d-f).**

En la Figura 4. 29 se muestra la variación de la parte real de la permitividad dieléctrica compleja,  $\epsilon'(\omega)$ , para las membranas compuestas de 67kDa PVA/SSA/GO en función de la frecuencia. El valor de  $\epsilon'(\omega)$  presentan una zona de meseta, ya que a bajas frecuencias no hay reorientación de los dipolos. A medida que la frecuencia y la temperatura aumentan, los valores disminuyen a causa del aumento del movimiento molecular de los grupos funcionales. También se observó un aumento relativo en el valor de la parte real de la permitividad dieléctrica con la adición de GO a bajas concentraciones. Sin embargo, para concentraciones mayores de GO, el valor de la parte real de la permitividad dieléctrica no aumenta con la concentración de GO probablemente debido al inicio de la formación de conglomerados de GO que dificultan el movimiento molecular.

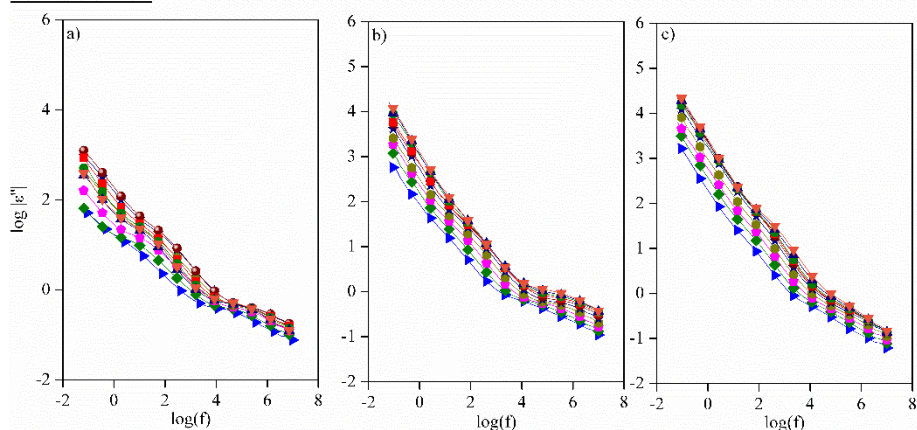




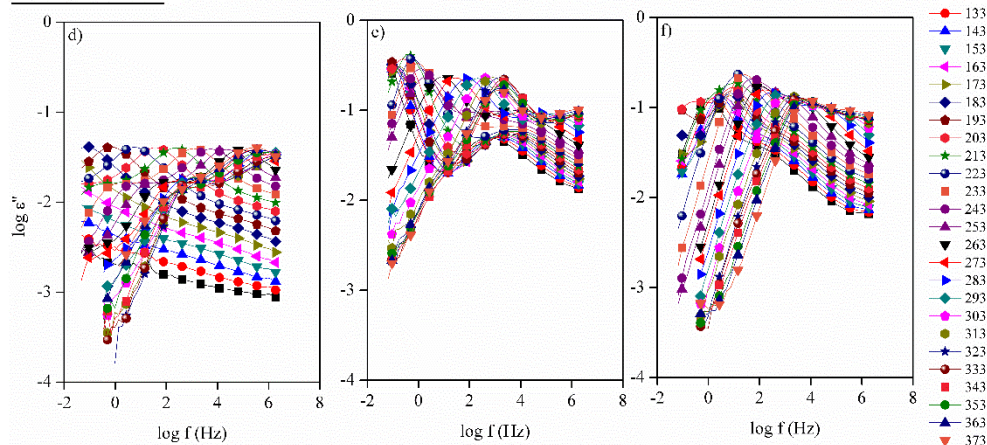
**Figura 4. 29** Curvas isotermas de la parte real de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin Teflón® (a-c) y con él (d-f).

En la Figura 4. 30 se muestran las curvas isotermas para la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica.

**Sin Teflón®**



**Con Teflón®**



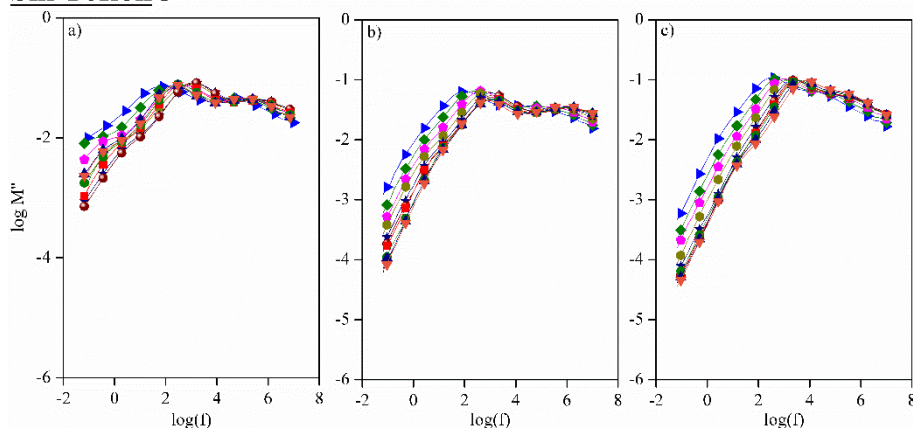
**Figura 4. 30** Curvas isotermas de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin Teflón® (a-c) y con él (d-f).

Otra forma en la que se representa las relajaciones dieléctricas es mediante el modulo eléctrico [Ec. 4. 3], de manera que se pueden desprejar los posibles efectos de polarización en la interfase electrodo/electrolito [18]. De esta manera, con el módulo eléctrico complejo,  $M^*$ , se pueden ver reflejadas sólo las propiedades dinámicas del material.

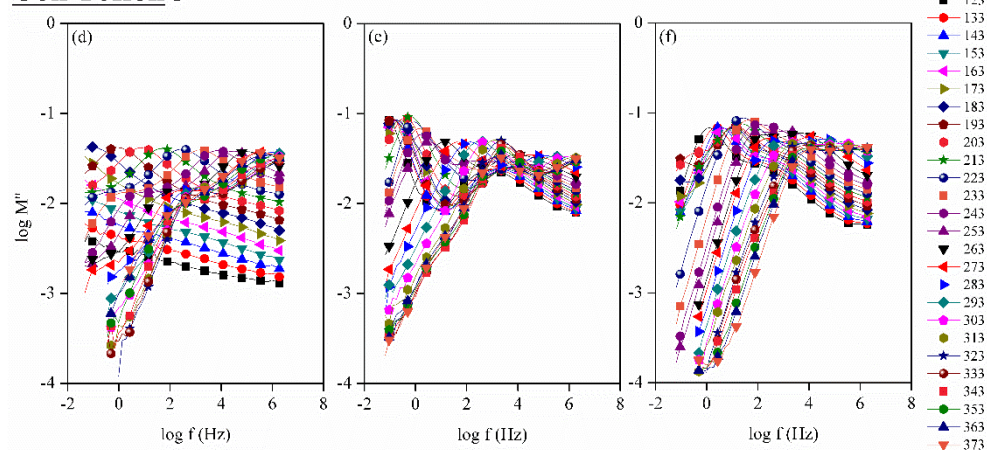
$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*} = M'(\omega) + iM''(\omega) = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad [\text{Ec. 4. 3}]$$

Donde  $M'$  es la parte real y  $M''$  la parte imaginaria del módulo eléctrico. En la Figura 4. 31 se puede encontrar representada solamente la parte imaginaria del módulo eléctrico.

Sin Teflón®



Con Teflón®



**Figura 4. 31** Curvas isotermas de la parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la frecuencia del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin Teflón® (a-c) y con él (d-f).

En la Figura 4. 32 se muestran la dependencia del tiempo de relajación con la temperatura de las tres muestras estudiadas para la  $\tan \delta$ .

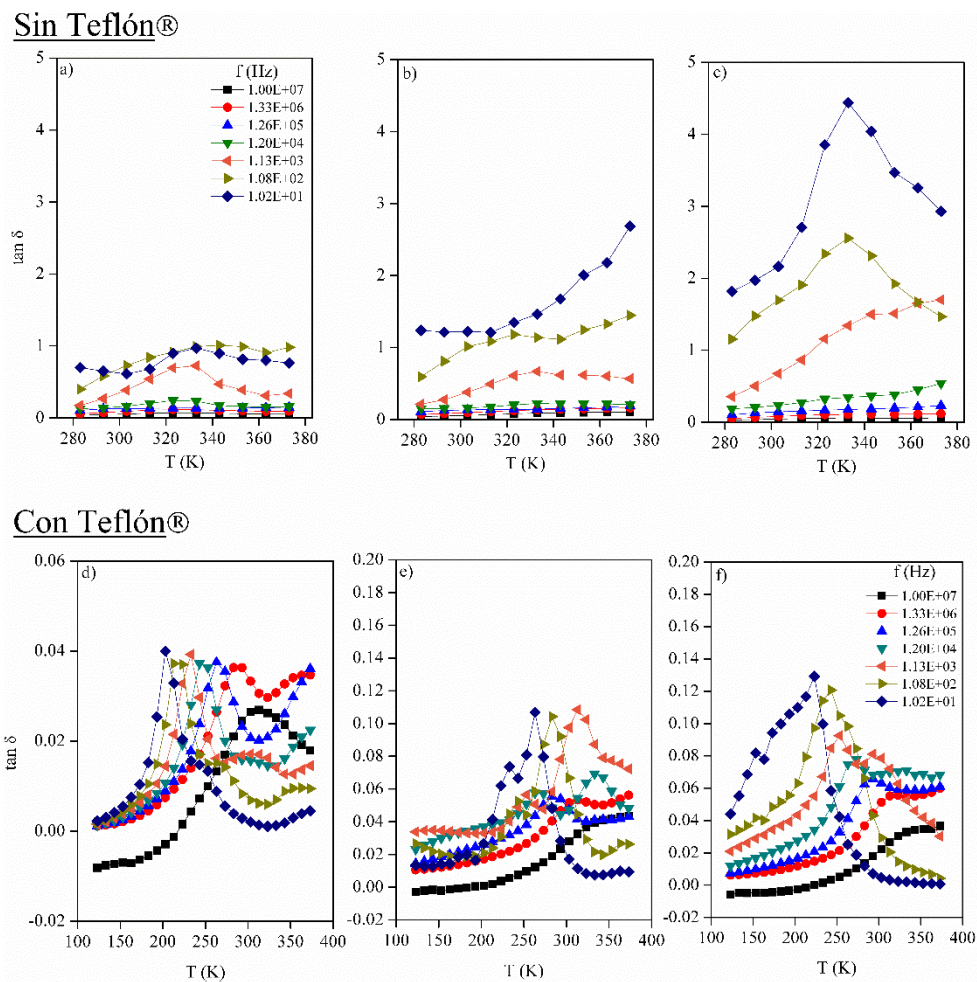
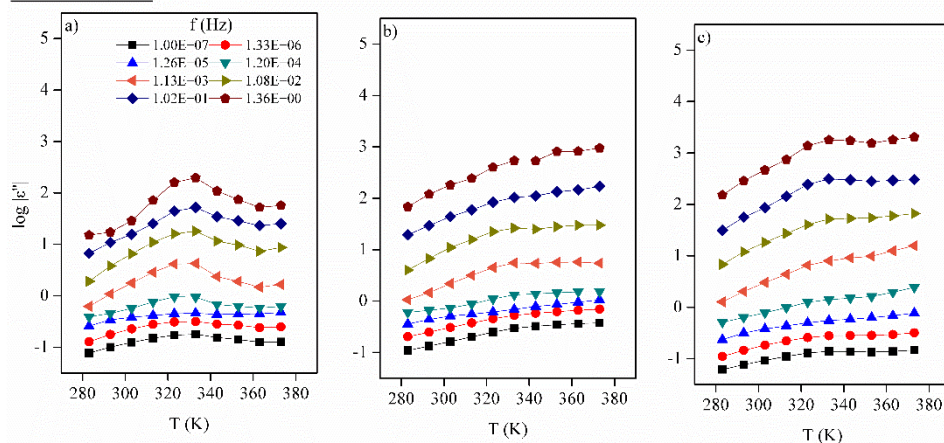


Figura 4. 32 Curvas isócronas de  $\tan \delta$  del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin Teflón® (a-c) y con él (d-f).

De igual manera, en la Figura 4. 33 y en la Figura 4. 34 se muestran los espectros de relajaciones isócronos en términos parte imaginaria de la permitividad dieléctrica y del módulo eléctrico, respectivamente.

Sin Teflón®



Con Teflón®

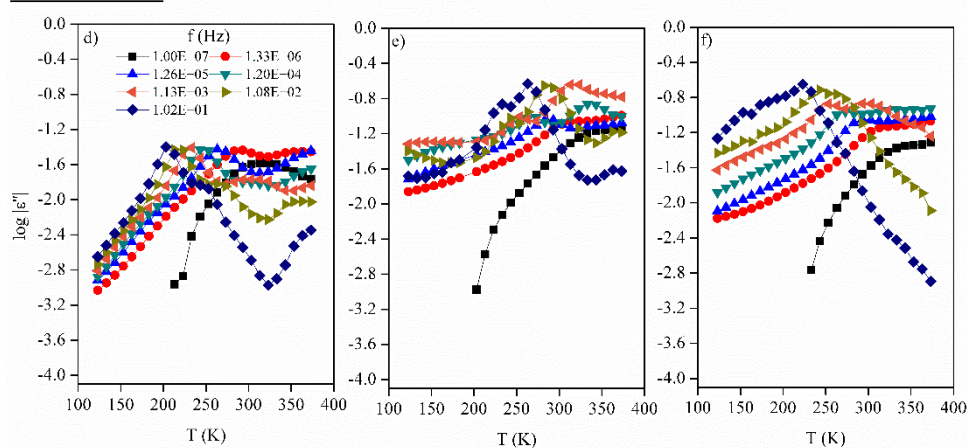
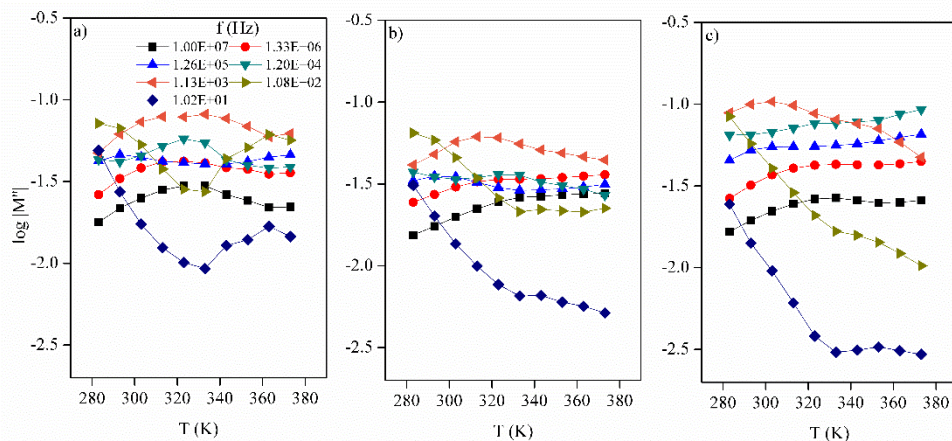


Figura 4. 33 Curvas isocronas de  $\epsilon''(\omega)$  del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin Teflón® (a-c) y con él (d-f).

Sin Teflón®



Con Teflón®

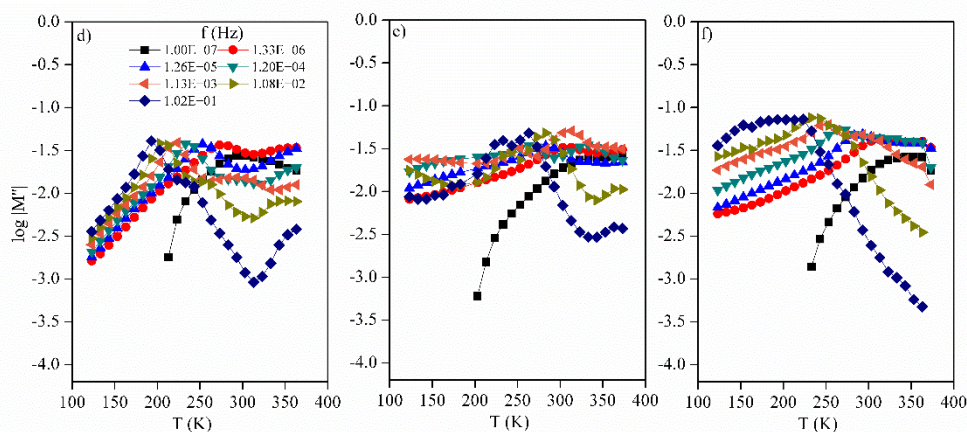


Figura 4. 34 Curvas isócronas de  $M''$  del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin Teflón® (a-c) y con él (d-f).

Para identificar individualmente cada una de las relajaciones dieléctricas en términos de la parte imaginaria de la permitividad compleja, se utilizó el método de Charlesworth [19], en el que se asume que la permitividad compleja total es la suma de varias relajaciones definidas por la ecuación de Havriliak-Negami (HN) [20]. La parte imaginaria de la permitividad dieléctrica se define como:

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^3 \frac{\sin(\beta_i \cdot \phi_i) \cdot \Delta \varepsilon'_i}{(1 + 2(\omega\tau_{0i})^{2(1-\alpha_i)} \cdot \sin(0.5 \cdot \pi \cdot \alpha_i) + (\omega\tau_{0i})^{2(1-\alpha_i)})^{\frac{\beta_i}{2}}} \quad [\text{Ec. 4. 4}]$$

$$\phi_i = \arctan\left(\frac{(\omega\tau_{0i})^{(1-\alpha_i)} \cdot \cos(0.5 \cdot \pi \cdot \alpha_i)}{1 + (\omega\tau_{0i})^{(1-\alpha_i)} \cdot \sin(0.5 \cdot \pi \cdot \alpha_i)}\right) \quad [\text{Ec. 4. 5}]$$

Donde  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega=2 \cdot \pi \cdot f$ ),  $\alpha$  y  $\beta$  son parámetros de ajuste del arco de Cole-Cole [21] con los que se denota el ensanchamiento simétrico y asimétrico de la función de relajación para cada mecanismo,  $\tau_0$  es el tiempo característico de la relajación, que se relaciona con el tiempo de relajación ( $\tau_{\max}=0.5 \cdot \pi \cdot f_{\max}$ , con  $f_{\max}$  siendo la frecuencia en la que la pérdida dieléctrica es máxima para cada mecanismo de relajación).

Para interpretar el origen molecular de cada relajación se ha determinado la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura. El modelo, asociado a relajaciones en las que se trata de movimientos locales en los que participan un reducido número de átomos, consiste en dos estados moleculares separados por una barrera potencial de altura, ( $E_a$ , energía de activación). Los dos estados se pueden considerarse como dos orientaciones posibles del grupo dipolar alrededor del enlace de valencia que une el grupo polar al resto de la molécula. La coordenada de reacción es por ello el ángulo de rotación alrededor del enlace. Las moléculas deben adquirir una cantidad extra de energía,  $E_a$ , para superar la barrera energética y pasar de un estado a otro. Esta energía es proporcional a  $e^{E_a/kT}$  y por tanto la constante de velocidad vendrá dada por:

$$K_A = A \cdot e^{E_a/k \cdot T} \quad [\text{Ec. 4. 6}]$$

Donde  $A$  es una constante o una función que varía muy poco con la temperatura. El tiempo de relajación,  $\tau$ , puede identificarse con la inversa de la constante de velocidad  $\tau=1/K_A$  lo que conduce a la ecuación de Arrhenius:

$$\ln \tau = \frac{E_a}{k \cdot T} + cte \quad [\text{Ec. 4. 7}]$$

Esto significa que representando  $\ln \tau$  frente  $1/T$  (representación que se conoce como mapa de Arrhenius) se obtiene una línea recta cuya pendiente está directamente relacionada con la energía de activación.

Así, la relación de los tiempos de relajación de cada una de las relajaciones en función de la temperatura para las membranas compuestas de 67kDa PVA/SSA/GO se ha representado en el mapa de Arrhenius, tal como muestra la Figura 4. 35. Con el fin de averiguar los grupos funcionales involucrados en los movimientos que dan origen a cada una de estas relajaciones se caracterizaron individualmente en las regiones lineales de la gráfica de Arrhenius y se calcularon los valores de la energía de activación aparente,  $E_a$ , que se muestran en la Tabla 4. 4 y Tabla 4. 5.

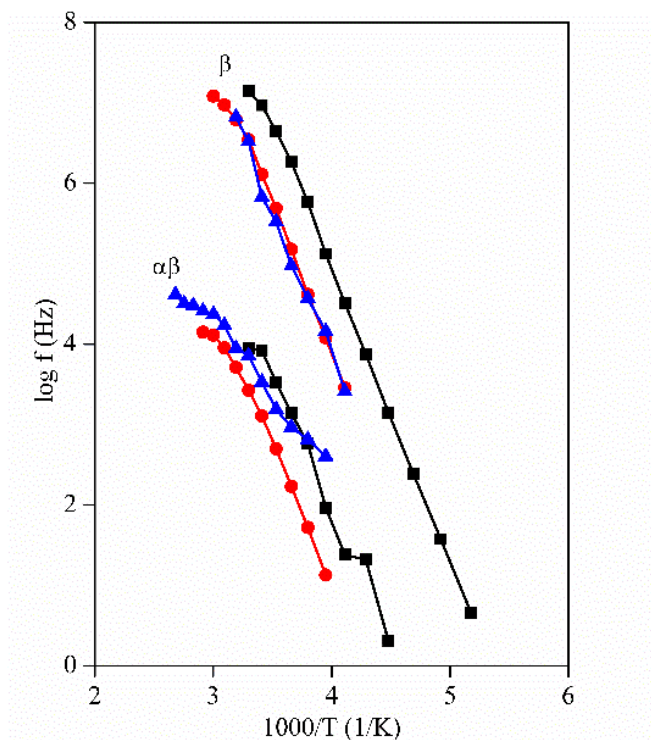


Figura 4. 35 Dependencia con la temperatura del tiempo máximo de los procesos de relajación de 67kDa PVA-69/SSA (negro), 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 (rojo) y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 (azul).



**Tabla 4. 4** Parámetros del ajuste de Arrhenius para el 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 de la relajación  $\alpha\beta$ .

Muestra	Ea (kJ/mol)	Tmax@1kHz (K)	R <sup>2</sup>
67kDa PVA-69/SSA	69.6	220.6	0.999
67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5	71.0	235.7	0.998
67kDa PVA-69/SSA/GO-1	69.5	236.3	0.992

**Tabla 4. 5** Parámetros del ajuste de Arrhenius para el 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 para la relajación  $\beta$ .

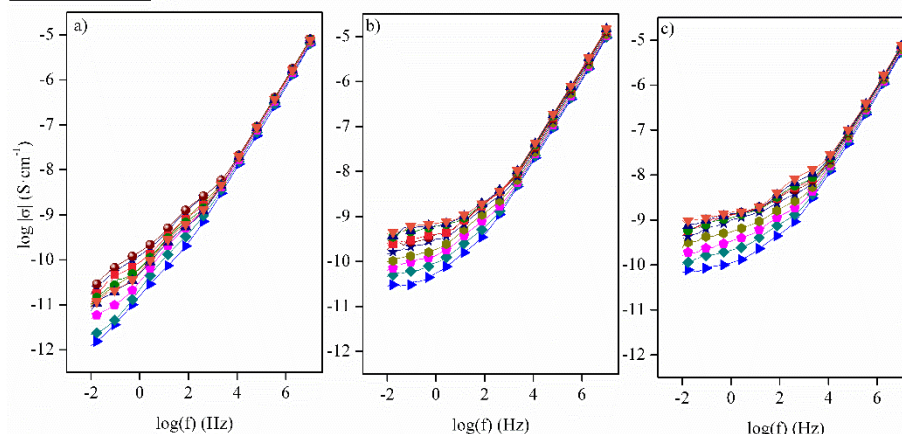
Muestra	Ea (kJ/mol)	Tmax@1kHz (K)	R <sup>2</sup>
67kDa PVA-69/SSA	61.9	235.8	0.980
67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5	65.6	291.9	0.996
67kDa PVA-69/SSA/GO-1	40.1	272.6	0.983

#### 4.5.1. Conductividad eléctrica y protónica.

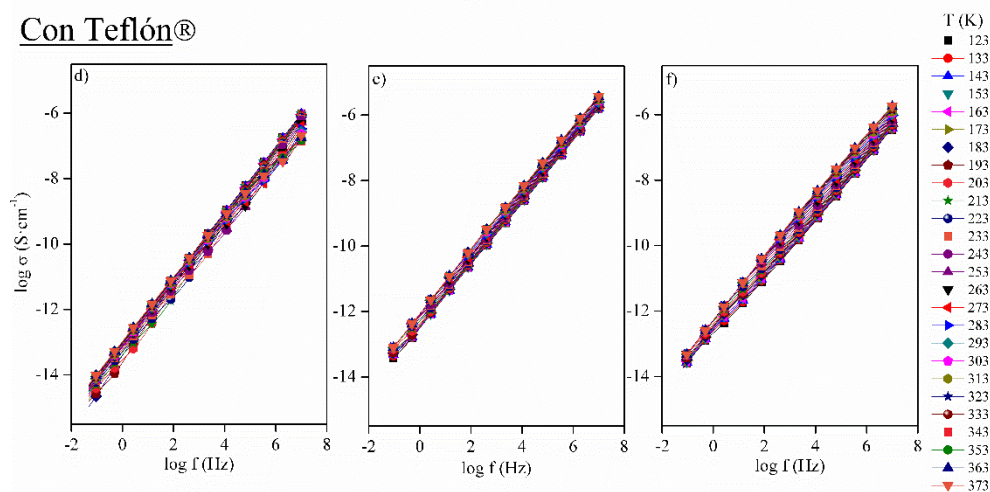
Se han determinado la conductividad eléctrica y protónica en función de la temperatura para las membranas secas y húmedas.

En la Figura 4. 36 se observa la conductividad correspondiente a la medida en corriente continua frente a la frecuencia en el rango positivo de temperaturas desde 283 a 373 K, para las membranas secas. Se distinguen tres regiones en función de la frecuencia. A frecuencias altas se observa un cambio gradual de un valor constante (zona DC) a valores más dispersos (zona AC). En la región intermedia se manifiestan los fenómenos de orientación dipolar. En la región de bajas frecuencias la conductividad tiende a un valor constante, próximo al de las medidas en corriente continua. El contenido de GO aumenta el valor de la conductividad. En el caso de las medidas protegidas con Teflón®, se ve claramente que la conductividad queda bloqueada de una manera muy efectiva en todo el rango de frecuencias y temperaturas estudiado ya que se comporta de manera lineal con la frecuencia.

**Sin Teflón®**



**Con Teflón®**



**Figura 4. 36** Conductividad eléctrica del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin Teflón® (a-c) y con él (d-f).

La conductividad DC para este tipo de membranas compuestas se describe mediante la relación de Arrhenius. Se muestra en la Figura 4. 37 el diagrama de Arrhenius de  $\log \sigma_{DC}$  a temperatura ambiente y en la Tabla 4. 6 se muestra la energía de activación calculada para las muestras. Dado que la energía de activación se relaciona de manera inversamente proporcional a la conductividad, se observa un ligero aumento de la conductividad eléctrica con el porcentaje de GO.

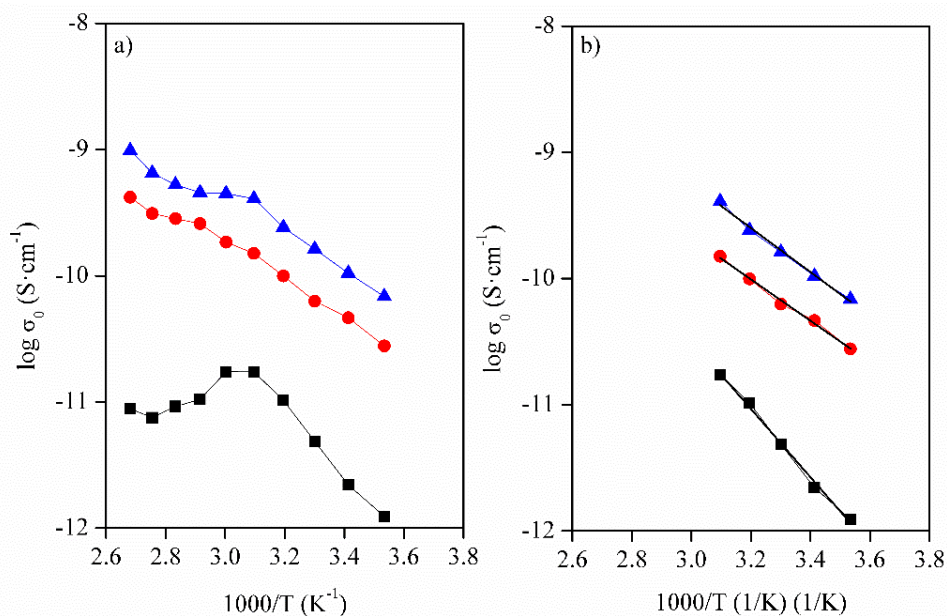
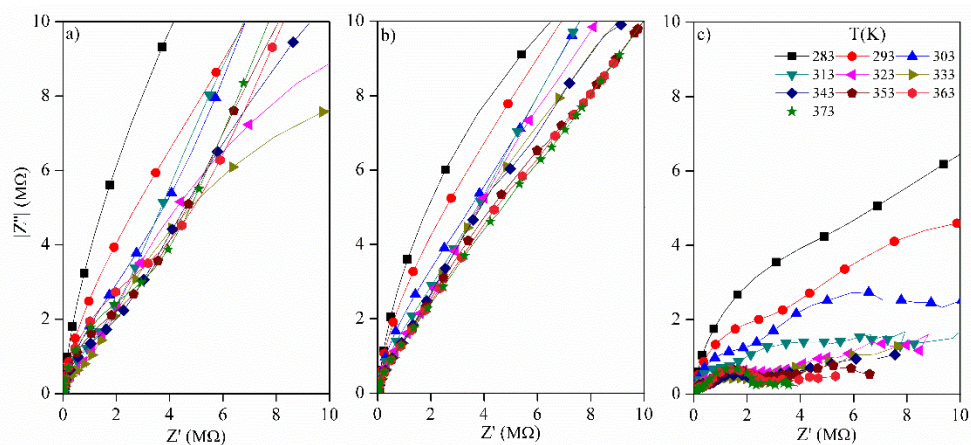


Figura 4. 37 Valores para 67kDa PVA-69/SSA (■), 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 (●) y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 (▲) de a) conductividad DC y b) curvas ajustadas.

Tabla 4. 6 Energía de activación en DC para 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.

Muestra	Energía de activación (kJ·mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
67kDa PVA-69/SSA	45.5	0.993
67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5	31.5	0.993
67kDa PVA-69/SSA/GO-1	33.4	0.993

En la Figura 4. 38 se muestran los diagramas de Nyquist de las impedancias de las membranas compuestas estudiadas, los cuales no se han podido ajustar a distintos circuitos eléctricos mediante el *software* WinFit para determinar el valor de R<sub>0</sub>.



**Figura 4. 38** Diagramas de Nyquist para a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.

Como método alternativo para calcular la conductividad protónica se utilizaron los diagramas de Bode, Figura 4. 39. En estos gráficos se observa que la conductividad aumenta con la temperatura, ya que con la temperatura las cadenas poliméricas alcanzan modos internos vibracionales de mayor frecuencia, lo que lleva a interacciones protón-matriz más débiles que facilitan la conductividad protónica.

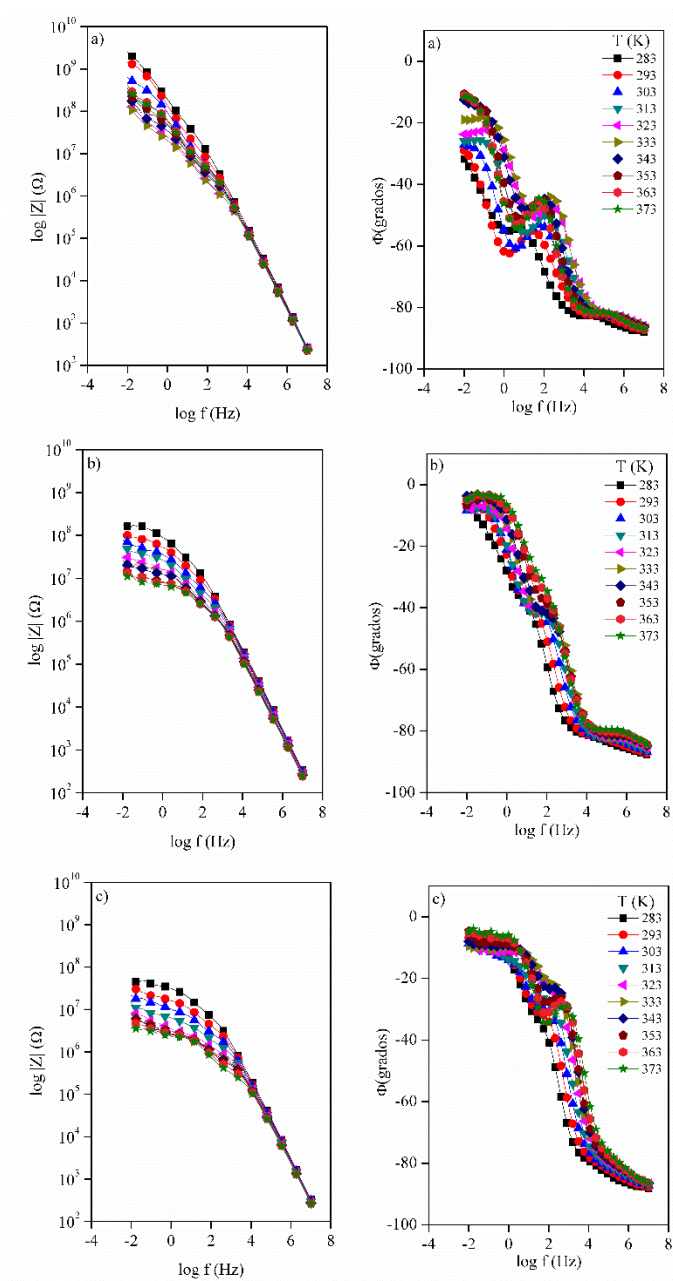
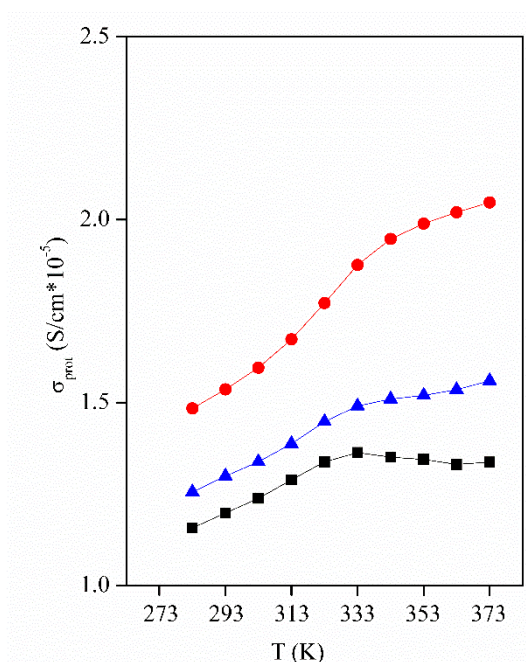


Figura 4. 39 Log  $|Z_s|$  vs f y diagramas Bode de a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.

En la Figura 4. 40 se observa más claramente la variación de la conductividad en el rango de temperatura estudiado. Cabe destacar que alrededor de los 333 K se aprecia un cambio de la pendiente que relaciona la conductividad con la temperatura, lo que indica un cambio significativo en el comportamiento de la membrana.



**Figura 4. 40** Relación de la conductividad protónica con la temperatura de 67kDa PVA-69/SSA (■), 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 (●) y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1(▲).

La conductividad de las membranas al 100 % de humedad relativa se midió a temperatura ambiente mediante el método de impedancia en AC. El diagrama de Nyquist  $-\Phi$  se ha representado en la Figura 4. 41. La conductividad protónica se determinó a partir de los valores de impedancia a la máxima frecuencia de medida. En la Tabla 4. 7 se comparan los valores de conductividad protónica de las membranas secas y húmedas.

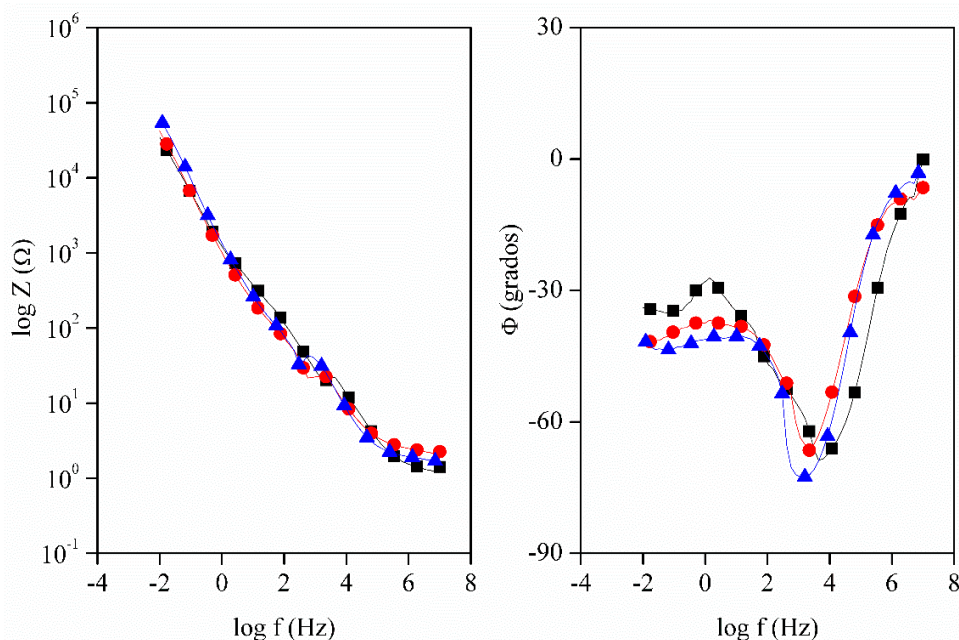


Figura 4. 41 Conductividad protónica del 67kDa PVA-69/SSA (■), 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 (●) y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1(▲) a temperatura ambiente, 100 %HR.

Tabla 4. 7 Valor de la conductividad protónica para el 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 a 303 K, 3.14 cm<sup>2</sup> de área efectiva, 10<sup>7</sup> Hz.

Material	espesor (μm)	σ <sub>prot</sub> @ 303 K (mS·cm <sup>-1</sup> )	
		seca	húmeda
67kDa PVA-69/SSA	127.9	0.012	2.06
67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5	112.0	0.016	3.06
67kDa PVA-69/SSA/GO-1	142.8	0.013	1.53

#### **4.6. Resultados más relevantes y discusión**

Se ha comprobado que las membranas preparadas con ambas masas moleculares de PVA se han entrecruzado y con ello ha aumentado el número de grupos portadores de protones.

La adición de GO presenta ciertas limitaciones, puesto que para concentraciones superiores a 0,75 % se observan conglomerados que modifican el comportamiento de las membranas y sus propiedades finales. Consecuentemente, para estas concentraciones más elevadas no siempre se alcanzan los valores de conductividad protónica requeridos para su aplicación como electrolitos en las pilas de combustible.

En ambos tipos de membranas con diferentes masas moleculares el entrecruzamiento, unido a la adición de GO, disminuye la capacidad de absorción de agua y mejora la estabilidad estructural de la membrana. Este resultado es especialmente significativo en las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO. Sin embargo, la estabilidad térmica disminuye ligeramente con la adición de GO, puesto que las temperaturas de los máximos de termoxidación se producen a temperaturas menores.

Los parámetros que pueden definir el comportamiento de las membranas para su uso en las pilas de combustible se han determinado a partir de las corrientes de polarización y despolarización, el espectro de relajaciones dieléctricas, la conductividad electrónica y la protónica.

##### *Capacidad de transferencia iónica*

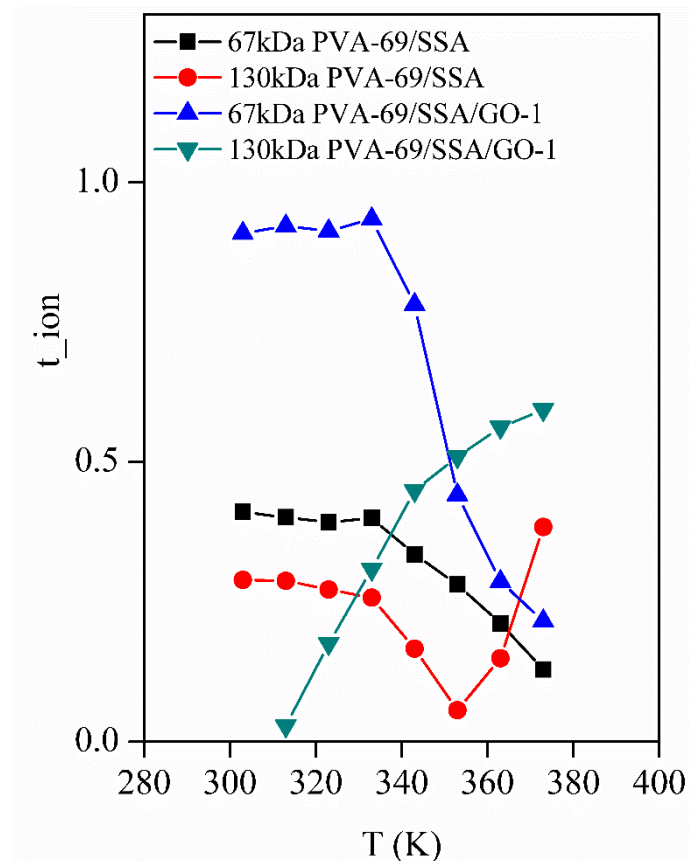
A partir de las corrientes de polarización es posible calcular la capacidad de transferencia iónica de las membranas. En la Figura 4. 42 se ha representado el número de transferencia iónica en función de la temperatura para las membranas 130kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA, 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 lo que permite comparar el comportamiento de las membranas con diferentes masas moleculares y con o sin partículas de grafeno para un porcentaje fijo del 1%.

De la Figura 4. 42 se deduce que para temperaturas bajas alrededor de 340 K la capacidad de transferencia iónica no varía con la temperatura para las muestras 130kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1. Sin embargo para la membrana de 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 se produce un aumento casi lineal con la temperatura. Este resultado indica que la capacidad de transferencia iónica de unas y otras membranas tiene una naturaleza distinta. Así, tal como se ha podido establecer al estudiar tanto las propiedades estructurales como las térmicas, la retención de agua de las membranas 130kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 es mayor que la retención de agua que presenta la membrana 130kDa PVA-69/SSA/GO-1. Estos resultados demuestran que para las membranas con mayor contenido en humedad, precisamente ésta es la variable que domina la transferencia iónica independientemente de la longitud de las cadenas, de la masa molecular o del contenido óxido de grafeno.



Ahora bien, cuando la membrana tiene menor contenido en humedad, la variable que gobierna el proceso a bajas temperaturas es la propia temperatura. Lo que también se deduce de la Figura 4. 42 es que la capacidad de transferencia iónica aumenta al disminuir la masa molecular y al añadir óxido de grafeno, tal vez porque los grupos hidroxilo final de cadena que posee el propio GO contribuyen junto con el agua a aumentar la capacidad de transferencia iónica de la membrana.

A temperaturas más altas próximas a la temperatura de evaporación del agua, la capacidad de transferencia iónica decae bruscamente para las membranas 130kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 lo que confirma la importancia de la presencia de agua en el proceso de transferencia iónica en estas membranas. Sin embargo, para la membrana de 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 se produce un cambio en la pendiente, pero esta capacidad de transferencia sigue aumentando con la temperatura lo que también confirma que la humedad no sería tan importante en el comportamiento final de esta membrana.



**Figura 4. 42 Influencia del peso molecular del PVA en el número de transferencia iónica de los composites.**

Asimismo, la medida de la capacidad de transferencia iónica revela que existen temperaturas límite, situadas alrededor de 340K o 380K y relacionadas con la pérdida de agua o la modificación estructural de dicha membrana. Por lo tanto, la capacidad de transferencia iónica es un parámetro muy útil para representar el comportamiento de la membrana y hay que tenerlo en cuenta para diseñar nuevos electrolitos.

#### *Conductividad protónica:*

Otro parámetro importante que describe el comportamiento de la membrana es la conductividad protónica, calculada a partir de las medias de impedancia eléctrica y utilizando los diagramas de Bode. La carga móvil en la membrana de intercambio es el protón ( $H_3O^+$ ), por lo que para su uso como electrolito la membrana necesita tener una

elevada conductividad protónica. Como se ha visto en los cálculos de la capacidad de transferencia iónica, para las membranas 67kDa PVA-69/SSA y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 este valor depende del contenido en humedad.

En la Figura 4. 39 se muestra la relación entre la conductividad protónica y la temperatura para las membranas compuestas 67kDa PVA/SSA, 67kDa PVA/SSA/GO-0.5, 67kDa PVA/SSA/GO-1. Se observa que la conductividad protónica aumenta con la adición de óxido de grafeno, pero este aumento no es proporcional al porcentaje de óxido de grafeno añadido. Las membranas con un porcentaje en GO de 0,5% son las que presentan mayor conductividad protónica. La Tabla 4. 8 muestra los valores para la temperatura de 303K, ahora bien, a partir de temperaturas próximas a la evaporación del agua, la pendiente de la conductividad protónica cambia lo que demuestra la importancia del contenido de humedad en el proceso de movilidad protónica en este tipo de membranas.

A partir de estos resultados también se concluye que la conductividad protónica calculada a partir del espectro de relajaciones dieléctricas mediante los gráficos de Bode es un procedimiento adecuado para caracterizar y rediseñar las membranas que luego constituirán el electrolito en una pila de combustible.

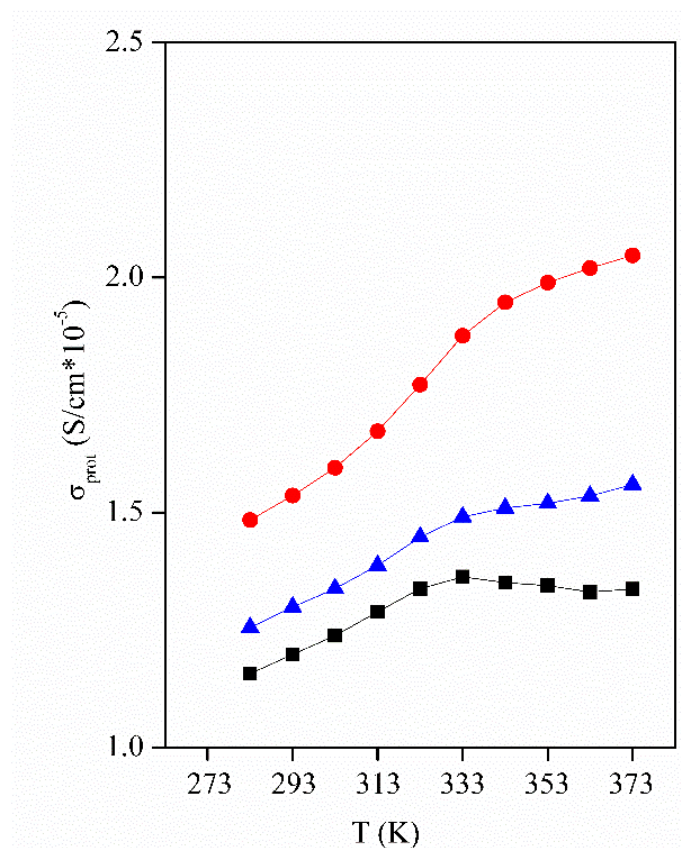


Figura 4. 43 Relación de la conductividad protónica con la temperatura de 67kDa PVA-69/SSA (■), 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 (●) y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1(▲).

Tabla 4. 8 Valores de las conductividades protónica a 303 K para las membranas de 67kDa PVA/SSA y con un porcentaje de 0, 0.5 y 1 GO.

Membrana	$\sigma_{H^+}$ ( $10^{-3}$ S·cm <sup>-1</sup> )	
	Seca	Húmeda
67kDa PVA-69/SSA	0.012	2.06
67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5	0.016	3.06
67kDa PVA-69/SSA/GO-1	0.013	1.53

### *Conductividad eléctrica*

En las membranas que constituirán los electrolitos de pilas de combustible, la conductividad eléctrica debe tener el menor valor que sea posible, porque en realidad lo que se busca es que sea un buen aislante eléctrico. Un valor alto de conductividad eléctrica en el electrolito es un inconveniente para la generación eléctrica, ya que la conducción de electrones se produce a través de la membrana y no en el circuito exterior, lo que produce una disminución del rendimiento e incluso pérdidas por calor [22].

La conductividad eléctrica se ha calculado a partir de los valores de la corriente de fugas en los ensayos por corrientes de polarización y despolarización y a partir de los valores de la impedancia. En la Figura 4. 44 se muestran los resultados obtenidos para las membranas de PVA/SSA/GO. Se muestra también los valores del Nafión®117 como referencia.

El rango de la conductividad de estas membranas de PVA/SSA/GO es del orden de  $10^{-7}$   $S \cdot m^{-1}$ , indicando que dichas membranas son buenos aislantes eléctricos, mientras que el Nafión® se encuentra varios órdenes de magnitud por encima. La tendencia general que se ha observado es que la conductividad aumenta con la temperatura, a consecuencia del aumento de la movilidad molecular. En ambas medidas se detecta un cambio en la tendencia, alrededor de las temperaturas 320 K y 360 K, como muestran la Figura 4. 44 a y b, respectivamente. Este efecto probablemente esté relacionado con la pérdida de humedad de la membrana. También se ha observado que la conductividad eléctrica aumenta con el porcentaje de GO y aparentemente parece ser independiente de la masa molecular del polímero.

En ambos tipos de medidas se ha observado el mismo tipo de comportamiento, demostrando que el método por las corrientes de polarización/despolarización y las medidas de impedancias realizados en un equipo DETA, como el que se ha descrito en esta memoria, son cualitativamente equiparable para comprobar la relación de conductividad eléctrica y la composición final de la membrana y con ello permitir de algún modo modular sus propiedades.

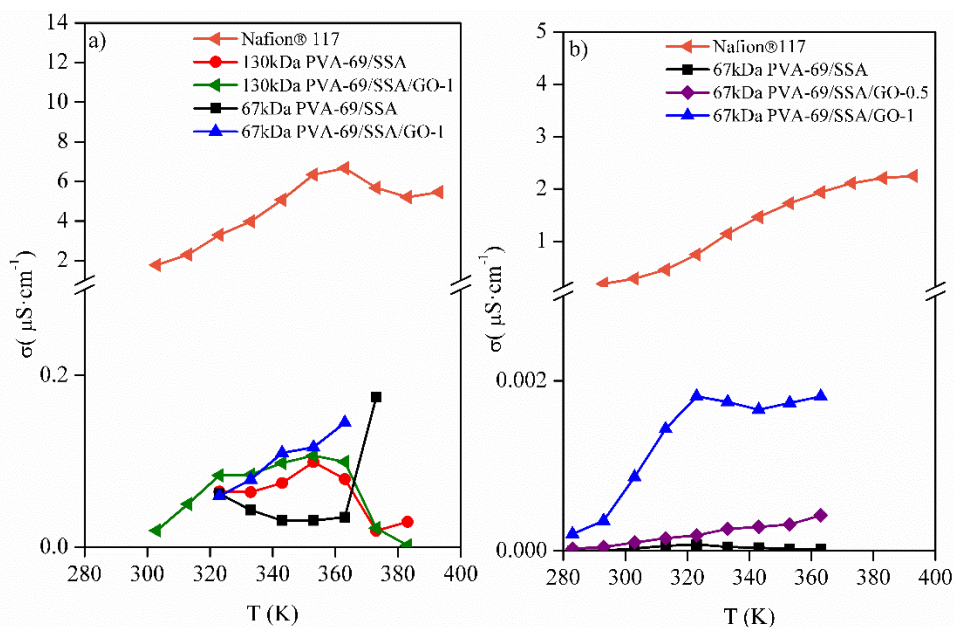


Figura 4. 44 Conductividad eléctrica mediante a) las curvas de polarización y b) el ensayo de impedancia.

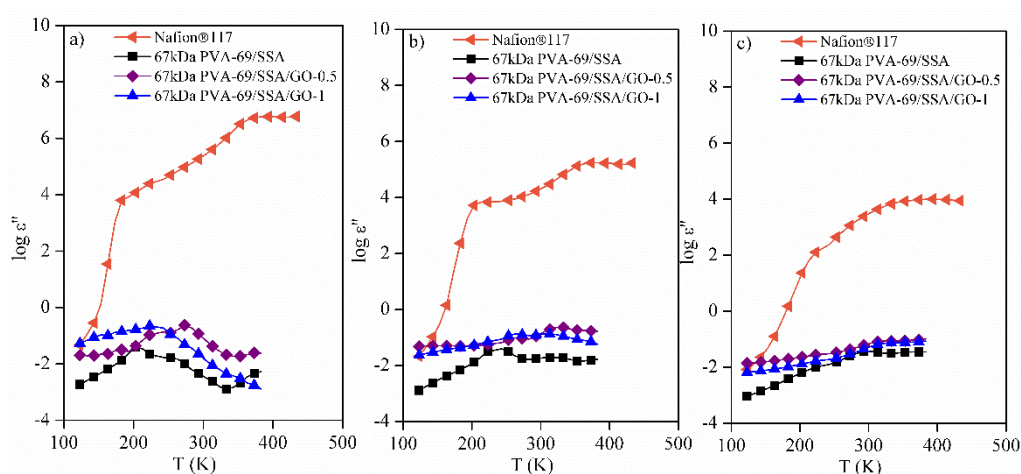
*Espectro de relajaciones dieléctricas:*

Con el propósito de analizar los movimientos de los dipolos de las cadenas moleculares de las membranas que constituyen el electrolito, se ha determinado y caracterizado el espectro de relajaciones dieléctricas de las membranas de PVA/SSA/GO en términos de la parte real de la permitividad dieléctrica compleja, en una amplia banda de frecuencias y en el rango de temperaturas de trabajo de una pila de combustible.

Todas las membranas mostraron un espectro de relajaciones complejo formado por dos fenómenos de relajación dieléctrica, asociados a la reorientación de los dipolos situados en la cadena lateral o en la cadena principal. Los movimientos moleculares de estas relajaciones probablemente están relacionados con la movilidad de los grupos hidroxilo, o con movimientos la cadena principal en el que se ven involucrados un pequeño número de átomos de carbono. Sin embargo, la humedad y el contenido de GO tienen un efecto importante, debido a la evaporación del agua a determinadas temperaturas, o a las interacciones entre los grupos hidroxilo y carboxílico de GO con matriz de PVA/SSA. La humedad absorbida por las membranas tiene una gran influencia en la dinámica molecular de los grupos hidroxilo unidos al PVA/SSA.

En la Figura 4. 45 se muestran las curvas isócronas en términos de la parte imaginaria de la permitividad compleja. La temperatura también influye en el valor de la permitividad dieléctrica compleja, así la intensidad de estas relajaciones aumenta cuando aumenta

la temperatura, especialmente a bajas frecuencias. La eliminación del agua, cuando la temperatura aumenta, puede representar movibilidades moleculares distintas. Sin embargo, el movimiento del polímero está restringido por la presencia de partículas de GO, que reduce el contenido de humedad de la membrana. De este modo se observa que las relajaciones se desplazan a una temperatura más alta cuando el contenido de GO aumenta, como resultado de un menor contenido de humedad tal como ya se ha comprobado en todas las diferentes muestras.



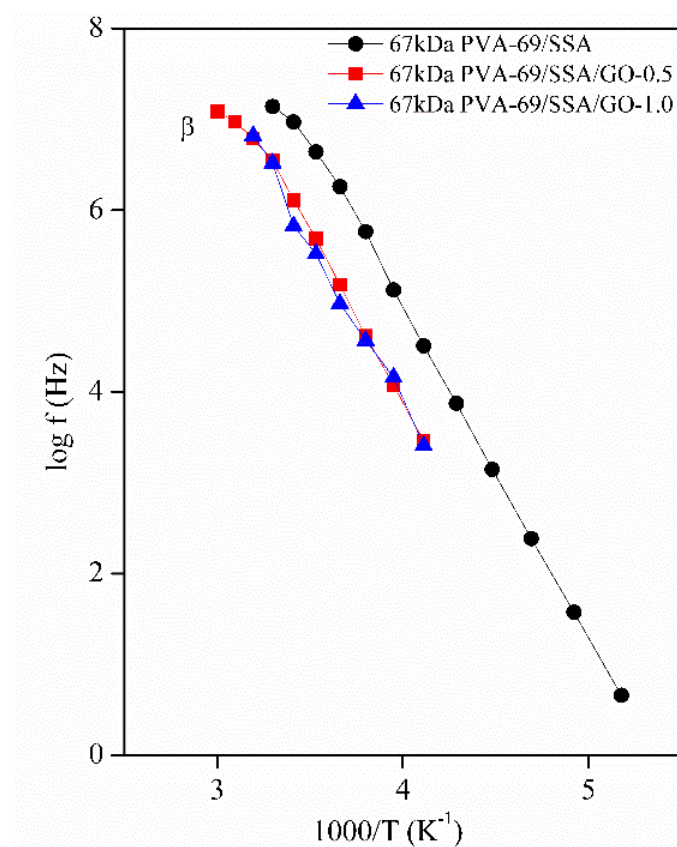
**Figura 4. 45** Curvas isócronas de  $\epsilon''(\omega)$  del Nafion®117, 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 a las frecuencias de a)10.2 Hz, b)1.13 kHz y c)1.33 MHz.

Otro aspecto importante es el origen molecular de los procesos de relajación observados y determinar si el movimiento molecular que produce cada una de estas relajaciones está asociado a la transición vítrea o es típico de una relajación secundaria.

La relación entre los tiempos de relajación y la temperatura para todos los procesos de relajación se ha representado en un mapa de Arrhenius y cada uno de estos procesos se ha estudiado por separado, con el fin de identificar el origen molecular de las relajaciones y evaluar la influencia de GO sobre la dinámica molecular de las membranas compuestas de PVA/SSA/GO.

La primera relajación que se observa en el espectro de relajaciones, en orden creciente de temperatura, es la relajación  $\beta$ , cuyo origen molecular está relacionado con los movimientos moleculares de los grupos hidroxilo y el contenido de agua puede facilitar dicho movimiento. El mapa de Arrhenius de la relajación  $\beta$  se muestra la Figura 4. 46. La relación entre los tiempos de relajación y la temperatura responden a un modelo lineal

por lo que se considera que los movimientos moleculares son intramoleculares y favorecen el transporte protónico que se produciría por un mecanismo de Grotthuss o salto iónico [23], [24]. La adición de óxido de grafeno (GO) desplaza la relajación hacia temperaturas más altas, lo que indica que el máximo de movilidad molecular se desplaza en el mismo sentido y con ello la posibilidad de utilizar estas membranas en pilas cuya temperatura de funcionamiento fuera mayor.



**Figura 4. 46** Relajación  $\beta$  del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.

En la Figura 4. 47 se muestran la relajación que aparece a temperaturas más altas, se trata de la relajación  $\alpha\beta$ . Esta relajación se atribuye a un tipo de movimiento de biela-manivela de la cadena polimérica principal, en el que participan unos pocos segmentos moleculares [17], [25]–[27]. No se trata por tanto de un movimiento cooperativo de toda la cadena principal, este hecho queda demostrado porque la relación entre los tiempos de



relajación y la temperatura no parece que se aproxime a un comportamiento no lineal o de Vogel-Fulchner-Tamman-Hesse, VFTH, sino más bien responde a un comportamiento lineal de Arrhenius. Este resultado sería coherente con los resultados obtenidos por DSC, en los que no se ha podido detectar la transición vítrea. La reticulación y el rango de temperatura de medida son los dos factores que determinaron este comportamiento. Consecuentemente esta relajación también favorecería el transporte protónico mediante el mecanismo de Grotthuss o salto iónico [23], [24]

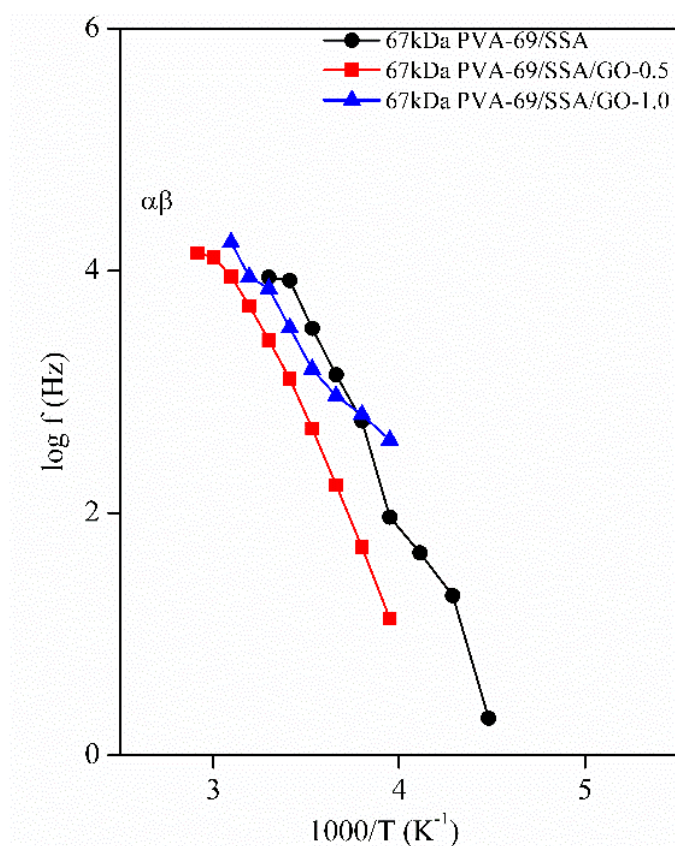


Figura 4. 47 Relajación  $\alpha\beta$  del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.

Además, los valores obtenidos para la energía de activación indican que la energía de activación aparente,  $E_a$ , disminuye con el contenido de GO para proporciones inferiores al 0,5%. En la membrana 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 se dan los valores más bajos de

Ea, lo que implica que en estas membranas se daría una mayor conductividad protónica al ser el material en el que se necesita menos energía para que se inicie el movimiento de los dipolos. Tal y como se verá en el capítulo siguiente, la potencia producida en una monocelda de hidrógeno cuando las membranas compuestas PVA/SSA/GO actúan como electrolitos es similar a la membrana comercial, principalmente cuando la proporción de GO es baja.

*Permitividad dieléctrica a partir de las corrientes de despolarización*

Con el propósito de analizar los movimientos de los dipolos de las cadenas moleculares de las membranas que constituyen el electrolito a frecuencias muy bajas, se ha calculado, mediante el método de Hamon, la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja a partir de las corrientes de despolarización, en el rango de temperatura de trabajo de una pila de combustible.

En la Tabla 4. 9 y Tabla 4. 10 se muestran los valores de  $\epsilon''(\omega)$  a la frecuencia de 0.1 Hz para las membranas con diferente masa molecular de PVA y diferentes proporciones de óxido de grafeno GO. También se muestran en cada tabla los valores del Nafión® 117 como referencia.

**Tabla 4. 9 Valores de  $\epsilon''(\omega)$  a 0.1 Hz del Nafión® 117 y membranas de 130kDa PVA/SSA/GO mediante el método de Hamon.**

Material T (K)	Nafión® 117	130kDa PVA- 85/SSA	130kDa PVA-69/ SSA	130kDa PVA-85/ SSA/ GO-1	130kDa PVA-69/ SSA/ GO-1
303	14.43	5.40	3.41	1.17	7.13
313	13.90	5.21	4.07	1.56	6.21
323	20.39	8.65	4.54	2.53	8.09
333	20.02	6.42	1.08	3.06	12.26
343	17.60	7.80	1.07	3.10	11.27
353	19.01	13.03	1.83	3.27	15.82
363	17.05	16.95	2.20	3.35	34.57
373	10.83	40.15	15.15	7.42	38.72
383	9.16	60.08	15.42	15.63	14.09
393	8.84	8.33	0.13	9.13	7.81

**Tabla 4. 10** Valores de  $\varepsilon''(\omega)$  a 0.1 Hz del Nafión® 117 y membranas de 67kDa PVA/SSA/GO mediante el método de Hamon.

Material T (K)	Nafión® 117	67kDa PVA-69/ SSA	67kDa PVA-69/ SSA/ GO-0.25	67kDa PVA-69/ SSA/ GO-0.5	67kDa PVA-69/ SSA/ GO-0.75	67kDa PVA-69/ SSA/ GO-1	67kDa PVA-69/ SSA/ GO-3
303	14.43	4.31	2.44	8.65	3.74	18.26	0.44
313	13.90	3.06	2.04	7.63	3.44	28.21	0.54
323	20.39	3.26	2.58	5.39	2.89	19.02	0.75
333	20.02	2.53	1.99	3.53	3.04	11.26	0.68
343	17.60	2.42	1.91	2.69	3.13	10.91	0.62
353	19.01	2.60	2.42	2.67	3.51	12.70	0.68
363	17.05	2.35	2.48	3.23	4.93	21.93	0.59
373	10.83	2.49	3.28	4.91	7.97	36.88	0.56
383	9.16	17.69	7.93	22.52	30.80	37.16	0.56
393	8.84	6.27	6.37	22.52	44.68	150.16	0.41

A las temperaturas más bajas entre 303- 363K, los valores de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja,  $\varepsilon''(\omega)$ , son mayores para el Nafión® 117 que para cualquiera de las membranas compuestas de PVA/SSA/GO, lo que significa que a estas temperaturas el número de moléculas que tienen la capacidad de moverse en el Nafión® 117 es mayor que para cualquiera de las membranas compuestas PVA/SSA/GO independientemente del peso molecular y la concentración de óxido de grafeno.

Otro hecho relevante es que para aquellas membranas compuestas de PVA/SSA/GO en las que el entrecruzamiento es mayor, como la membrana de 130kDa PVA-85/SSA/GO-1 (30% SSA) o es mayor la concentración de óxido de grafeno, como la membrana 67kDa PVA-69/SSA/GO-3 (3% GO), los valores de la parte real de la permitividad dieléctrica compleja  $\varepsilon''(\omega)$  disminuyen, lo que significa, como era de esperar, que el número de moléculas con capacidad para moverse es menor como consecuencia del entrecruzamiento y la presencia de óxido de grafeno. Esto se debe a que el entrecruzamiento disminuye la proporción de hidroxilos presentes en la membrana y el GO interfiere en la movilidad de los grupos polares. Este resultado marca los límites para diseñar nuevos electrolitos puesto que, para conseguir un elevado número con moléculas con capacidad para orientar sus dipolos, la proporción de entrecruzamiento y óxido de grafeno debe estar limitada.

Asimismo, se observa en las Tabla 4. 9 y Tabla 4. 10 que los máximos en los valores de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja,  $\epsilon''(\omega)$ , se producen a temperaturas más altas que para el Nafión® 117 y en algunos casos como para las membranas de: 130kDa PVA-85/SSA y 130kDa PVA-85/SSA/GO-1, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0,5 (0,5%GO), 67kDa PVA-69/SSA/GO-0,75 (0,75%GO) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 (1%GO) los valores de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja son mayores, es decir, la capacidad de moverse de los dipolos que constituye la membranas es mayor. Este resultado indica que estas membranas producirían mayor potencia eléctrica y podrían actuar como electrolitos a temperaturas más altas que el Nafión® 117, como se comprobará en el siguiente capítulo, puesto que al analizar el comportamiento de estas membranas en una pila de combustible se constata que, la potencia producida en una monocelda de hidrógeno es similar o mayor que la potencia producida por la membrana comercial.

Como conclusión global de este capítulo se puede afirmar que la caracterización sistemática basada en el estudio de las corrientes de polarización y despolarización, el espectro de relajaciones dieléctricas y los parámetros elegidos para su modelar el comportamiento de las membranas: capacidad de transferencia iónica, conductividad protónica, la conductividad electrónica y la permitividad dieléctrica es una metodología que permite predecir el comportamiento de las membranas y con ello modular la estructura química y morfológica de nuevas membranas que constituirán los electrolitos en las pilas de combustible de baja temperatura.

#### **4.7.Referencias bibliográficas**

- [1] B. V. Hamon, "An approximate method for deducing dielectric loss factor from direct-current measurements," *Proc. IEE - Part IV Inst. Monogr.*, vol. 99, no. 3, pp. 151–155, 1952.
- [2] E. Turi, *Thermal characterization of polymeric materials*. Elsevier, 1981.
- [3] P. J. Anette Munch Elmer, "Synthesis and characterization of Poly(ethylene oxide-co-ethylene carbonate) Macromonomers and their use in the preparation of crosslinked polymer Electrolytes," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 44, no. 1, pp. 2195–2205, 2005.
- [4] A. L. Higginbotham, J. R. Lomeda, A. B. Morgan, and J. M. Tour, "Graphite oxide flame-retardant polymer nanocomposites," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 10, pp. 2256–2261, 2009.
- [5] N. Hong, J. Zhan, X. Wang, A. A. Stec, T. Richard Hull, H. Ge, W. Xing, L. Song, and Y. Hu, "Enhanced mechanical, thermal and flame retardant properties by combining graphene nanosheets and metal hydroxide nanorods for Acrylonitrile-

- Butadiene- Styrene copolymer composite,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 64, pp. 203–210, 2014.
- [6] R. Nadimicherla, R. Kalla, R. Muchakayala, and X. Guo, “Effects of potassium iodide (KI) on crystallinity, thermal stability, and electrical properties of polymer blend electrolytes (PVC/PEO:KI),” *Solid State Ionics*, vol. 278, pp. 260–267, 2015.
- [7] T. A. Zawodzinski, “Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 4, p. 1041, 1993.
- [8] M. A. Montes-moran, J. A. Menendez, E. Fuente, and D. Suarez, “Contribution of the Basal Planes to Carbon Basicity : An Ab Initio Study of the H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> -  $\pi$  Interaction in Cluster Models,” *J. Phys. Chem.*, vol. 102, no. JULY, pp. 5595–5601, 1998.
- [9] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, “Mechanical Properties of Graphene and Graphene-based Nanocomposites,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 90, no. July, pp. 75–127, 2017.
- [10] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, “Structure of Graphite Oxide Revisited <sup>1</sup>,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 23, pp. 4477–4482, 1998.
- [11] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, and I. Dékány, “Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 11, pp. 2740–2749, 2006.
- [12] L. Duan, R. Hao, Z. Xu, X. He, A. S. Adeleye, and Y. Li, “Removal of graphene oxide nanomaterials from aqueous media via coagulation: Effects of water chemistry and natural organic matter,” *Chemosphere*, vol. 168, pp. 1051–1057, 2017.
- [13] Y. Zou, X. Wang, Y. Ai, Y. Liu, J. Li, Y. Ji, and X. Wang, “Coagulation Behavior of Graphene Oxide on Nanocrystallined Mg/Al Layered Double Hydroxides: Batch Experimental and Theoretical Calculation Study,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 7, pp. 3658–3667, 2016.
- [14] W. B. Weir, “Automatic Measurement of Complex Dielectric Constant and Permeability,” *Proc. IEEE*, vol. 62, no. 1, pp. 33–36, 1974.
- [15] D. K. Ghodgaonkar, V. V. Varadan, and V. K. Varadan, “A Free-Space Method for Measurement of Dielectric Constants and Loss Tangents at Microwave Frequencies,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 38, no. 3, pp. 789–793, 1989.
- [16] D. D. M. Z. Lu, H. Cho, E. Manias, “Dielectric relaxation spectroscopy studies on water saturated nafion 117 membranes,” *Proc. Electrochem. Soc. Natl. Meet.*, no. 4, 2003.
- [17] A. S. Hickey and N. A. Peppas, “Mesh size and diffusive characteristics of semicrystalline poly(vinyl alcohol) membranes prepared by freezing/thawing techniques,” *J. Memb. Sci.*, vol. 107, no. 3, pp. 229–237, 1995.
- [18] A. B. R. Nassar M. A., Ward A.A., “Synthesis and characterization of polyaniline

- nanocomposites,” *KGK rubberpoint*, vol. 51, no. September, pp. 207–209, 2012.
- [19] J. M. Charlesworth, “Deconvolution of overlapping relaxations in dynamic mechanical spectra,” *J. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 399–404, 1993.
- [20] B. P. Bottcher C.JF., *Theory of electric polarization*, Elsevier A. 1978.
- [21] R. H. Cole, K. S.; Cole, “Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 4, p. 341, 1941.
- [22] L. Wang, J. Kang, J.-D. Nam, J. Suhr, A. K. Prasad, and S. G. Advani, “Composite Membrane Based on Graphene Oxide Sheets and Nafion for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells,” *ECS Electrochem. Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. F1–F4, 2014.
- [23] C. Gainaru, E. W. Stacy, V. Bocharova, M. Gobet, A. P. Holt, T. Saito, S. Greenbaum, and A. P. Sokolov, “Mechanism of Conductivity Relaxation in Liquid and Polymeric Electrolytes: Direct Link between Conductivity and Diffusivity,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 120, no. 42, pp. 11074–11083, 2016.
- [24] D. P. Almond and A. R. West, “Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity,” *Solid State Ionics*, vol. 9–10, no. PART 1, pp. 277–282, 1983.
- [25] N. N. Rozik and A. A. Ward, “A novel approach on poly(ionic liquid)-based poly(vinyl alcohol) as a hydrophilic/hydrophobic conductive polymer electrolytes,” *Polym. Bull.*, vol. 75, pp. 267–267, 2018.
- [26] J. B. Gonzalez-Campos, E. Prokhorov, I. C. Sanchez, J. G. Luna-Barcenas, A. Manzano-Ramirez, J. Gonzalez-Hernandez, Y. Lopez-Castro, and R. E. Del Rio, “Molecular dynamics analysis of PVA-AgnP composites by dielectric spectroscopy,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012.
- [27] S. L. A.-E.-M. A.S. El-Houssiny, A.A. M. Ward, S.H. Mansour, “Biodegradable Blends Based on Polyvinyl Pyrrolidone for insulation Purposes,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, pp. 3879–3891, 2012.

# Capítulo 5

# Modelización

# de la

# monocelda

5.1.	Ensayo en monocelda.....	157
5.2.	Termodinámica de la pila de hidrógeno y metanol directo. ....	172
5.3.	Modelización matemática.....	176
5.4.	Resumen de los resultados más relevantes. ....	198
5.5.	Referencias bibliográficas. ....	200

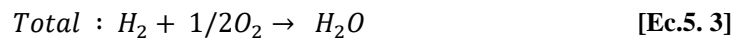
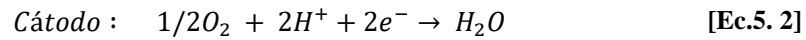




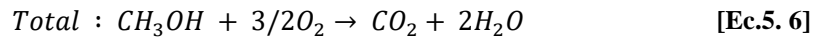
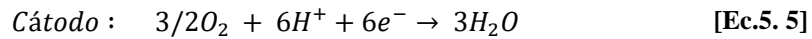
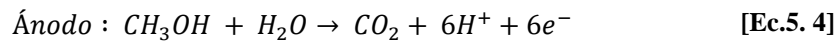
### 5.1. Ensayo en monocelda.

Este capítulo se ha dedicado al estudio del comportamiento de las monoceldas, en las que el electrolito lo constituye las membranas preparadas y caracterizadas tal y como se describen en el capítulo 4. Los ensayos se han realizado utilizando como combustible hidrógeno y metanol. Los resultados obtenidos se han ajustado a dos modelos para poder describir el comportamiento de las monoceldas.

La reacción que se produce en una pila de combustible de membrana polimérica PEMFC alimentada con hidrógeno/oxígeno es:



La reacción que se produce en una pila de combustible de metanol directo, DMFC, alimentada con metanol/oxígeno en medio ácido es:

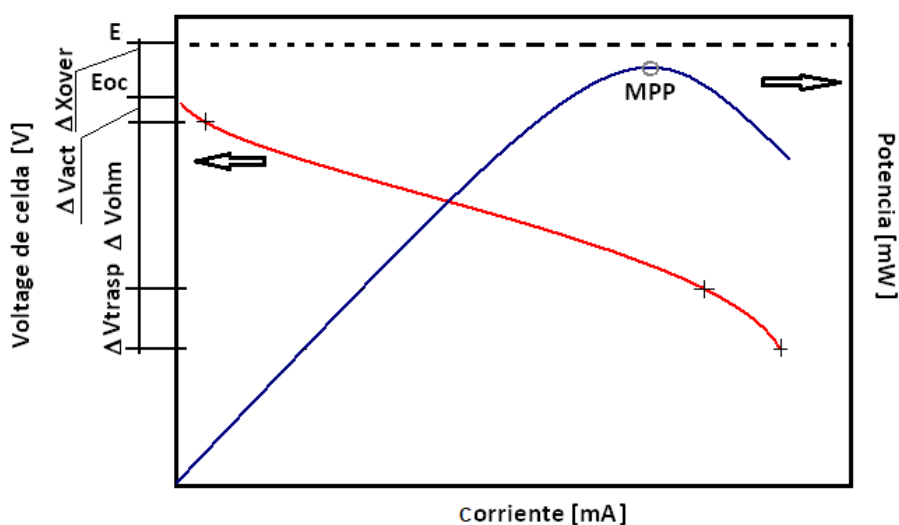


El potencial teórico calculado para estas pilas de combustible es la cota superior que se podría obtener. Sin embargo, el valor experimental medido es siempre mucho menos porque, incluso cuando la pila se encuentra en circuito abierto, se dan pérdidas irreversibles que disminuyen el rendimiento total. Otro factor que influye en el valor del potencial final de la pila es la permeación no controlada de combustible a través de la membrana (*crossover*). En la Tabla 5. 1 se muestra una comparativa de valores teóricos y reales de la bibliografía, obtenidos para los principales combustibles en pilas de combustible de baja temperatura.

**Tabla 5. 1 Voltajes reversibles y en circuito abierto de PEMFC y DMFC.**

Combustible	Voltaje teórico, c.e.	Eoc
	[V]	[V]
Hidrógeno [5]	1.23	1
Metanol [6]	1.21	0.6

La diferencia entre el voltaje real de la celda a una determinada densidad de corriente (corriente por área activa de electrodo) y el voltaje reversible de la celda se conoce como sobrevoltaje (sobrepotencial si se refiere a un solo electrodo). La combinación de las contribuciones de sobrevoltajes hace que el voltaje de celda disminuya a medida que se demanda más densidad de corriente. En la Figura 5. 1 se representa la evolución del voltaje real de una celda frente a la densidad de corriente. Esta gráfica es la forma más sencilla que se tiene para representar el funcionamiento de una pila de combustible. En todos los tipos de pilas se puede obtener este tipo de curvas que describen claramente el comportamiento de la pila.



**Figura 5. 1 Curva de polarización (rojo) y de potencia (azul) típicas en una PEMFC.**

Otra curva que también se suele representar conjuntamente con la gráfica V vs. I es la curva de potencia (P vs. I) y se obtiene multiplicando la corriente por el voltaje. A

partir de la gráfica se puede obtener de manera inmediata el punto de máxima potencia (MPP). Se pueden distinguir cuatro zonas caracterizadas por la acumulación de pérdidas irreversibles en la celda a medida que aumenta la potencia que se le pide a la pila:

- Zona de pérdidas por potenciales mixtos de electrodo; que se deben a la difusión de combustible y la conductividad eléctrica de la membrana ( $i_n$ , corrientes internas). Se tratan de la principal razón de las pérdidas en circuito abierto, especialmente en DMFC.
- Zona de pérdidas cinéticas o de activación; que se asocia a la velocidad de transferencia de carga que tiene lugar en la superficie del electrodo. Se encuentra limitada por la barrera de activación que las especies reactantes deben superar. Los efectos de estas pérdidas son más pronunciados a bajas densidades de corriente.
- Zona de pérdidas óhmicas o resistivas, se debe a la resistencia al flujo de electrones en conexiones y electrodos y de iones en la membrana. Se encuentra directamente relacionada con la densidad de corriente y sigue la ley de Ohm (comportamiento lineal). Los efectos de estas pérdidas se comienzan a notar a corrientes intermedias.
- Zona de pérdidas por fenómenos de transporte, de difusión o concentración; que se originan por los cambios de concentración de reactantes en la superficie del electrodo a medida que se consumen, lo que origina un fenómeno de difusión sin reacción en la capa difusora de gas y una difusión con reacción en las capas del electrodo. Los efectos de estas pérdidas se pueden detectar a corrientes altas.

En la Figura 5. 2 se puede apreciar la influencia de los sobrepotenciales en el voltaje de salida de la pila.

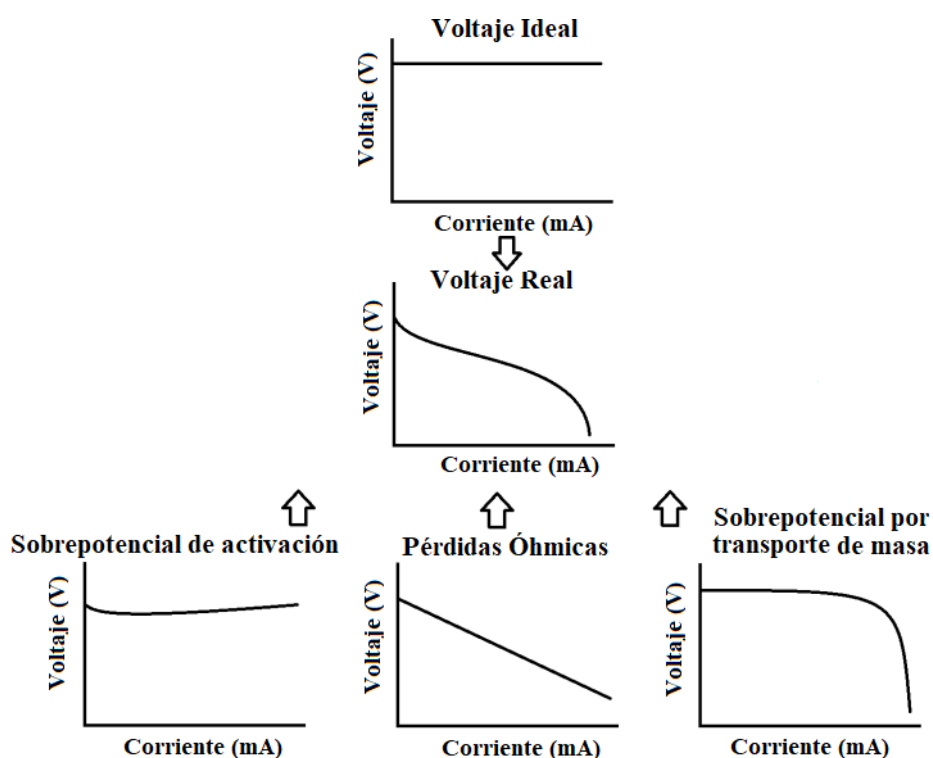


Figura 5. 2 Representación gráfica de las contribuciones al funcionamiento de una pila de combustible.

**5.1.1. Caracterización de las monoceldas diseñadas con membranas compuestas de 130kDa PVA/SSA/GO y 67kDa PVA/SSA/GO en una pila de hidrógeno/oxígeno.**

Para la caracterización de las monoceldas con electrolito polimérico se utilizaron las membranas compuestas de 130kDa PVA/SSA/GO y 67kDa PVA/SSA/GO preparadas según la descripción del capítulo 4. Para comprobar la bondad del procedimiento de medida, asegurarse del correcto estado de los electrodos y establecer un marco de referencia comparativo se ensayó una membrana de Nafión® 117 antes de empezar todos los experimentos.

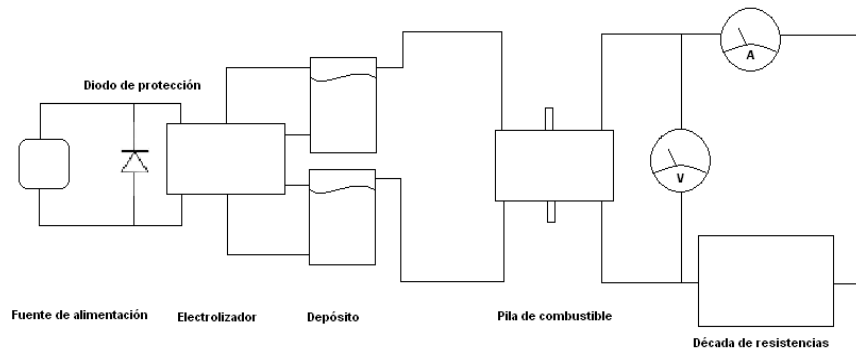
La membrana de Nafión® 117 se acondicionó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura [9] :

- Lavado de iones metálicos: Se sumergieron completamente las membranas en una disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Scharlau, 30 %) al 3 % a 373 K durante una hora. Posteriormente se enjuagaron en agua destilada.
- Protonado: Se sumergieron las membranas en otro baño de 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Scharlau, 98%) y se enjuagaron nuevamente en agua destilada.
- Lavado: Para eliminar completamente de posibles residuos químicos de los que se pudieran haber quedado de los pasos anteriores, las membranas se sometieron a tres baños consecutivos de 20 min. cada uno de agua destilada a 373 K.
- Montaje: Antes de ser montada en el marco de la pila, se tiene que eliminar cualquier rastro macroscópico de agua que pueda quedar a la vista en el membrana de manera que las gotas no reduzcan la superficie activa de electrodo.

Las membranas compuestas de 130kDa PVA/SSA/GO y 67kDa PVA/SSA/GO se recortaron en cuadrados de 5 cm de lado y se sometieron a un proceso externo de pre-acondicionamiento en una cámara de vapor frío durante una hora. Con las membranas preparadas, se introdujeron en el marco de la pila.

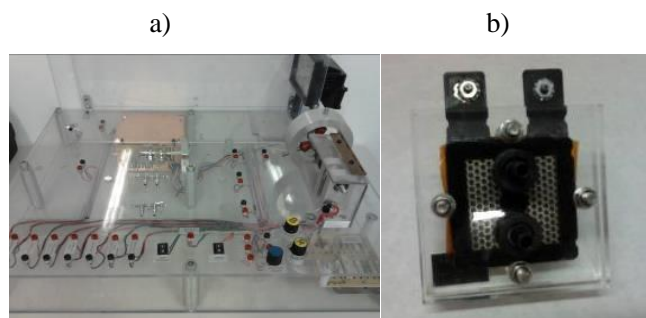
El montaje experimental para obtener las curvas de polarización se ha esquematizado en la Figura 5. 3 y consta de los siguientes componentes:

- Un electrolizador de agua con el que se proporcionan los gases húmedos a la pila de manera inmediata o diferida.
- Un grupo de resistencias equipadas con un interruptor-selector con el que se permite variar la carga del circuito de la pila.
- Un voltímetro digital Fluke 73 y un amperímetro Keithley 2410 para que se pueda trazar las curvas eléctricas.
- El marco desmontable (modelo F-107, H-Tec) de una pila de combustible.



**Figura 5. 3 Esquema representativo del banco de ensayo de pila de combustible funcionando con hidrógeno y oxígeno producidos in situ por electrólisis de agua.**

En la Figura 5. 4, a) se puede ver una fotografía del banco de ensayo y en la sección b) de la misma figura, un detalle de la monocelda de ensayo.



**Figura 5. 4 Fotografías de a) Banco de ensayo de monoceldas y b) Detalle de la celda de ensayo.**

Una vez se tuvo lista la monocelda, el protocolo de ensayo que se siguió consistió en:

- Conectar el electrolizador a la fuente de alimentación para producir los gases de reacción.
- Preparar el montaje membrana-electrodo (MEA) colocando la membrana junto a la capa de catalizador
- Conectar los conductos que suministran el combustible y comburente a la pila.

- Medir el voltaje, primero en circuito abierto y posteriormente con distintas resistencias, cambiando de valor y esperando como mínimo 30 segundos hasta su estabilización.

Las medidas de la curva V vs. I se realizaron a temperatura ambiente ( $296 \pm 1$  K) con los gases hidrógeno y oxígeno puros al 100% de humedad relativa. En la Figura 5. 5 se muestran como ejemplo las curvas obtenidas mediante este tipo de ensayo con membranas de Nafión®117 y para las membranas compuestas 130kDa PVA-69/SSA y 130kDa PVA-69/SSA/GO-1.

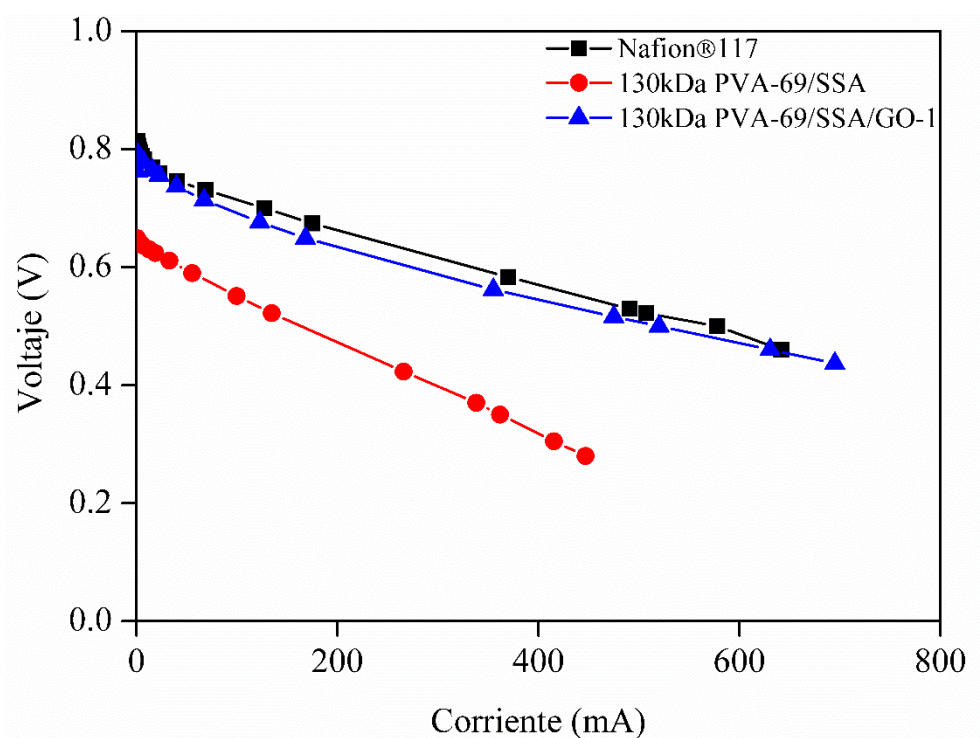


Figura 5. 5 Ejemplo de curvas V vs. I de una monocelda con membranas de 130kDa PVA/SSA/GO y Nafión® 117.

*Curvas voltaje-intensidad de corriente y potencia intensidad de corriente en una pila de hidrógeno/oxígeno para las membranas compuestas de 130kDa PVA/SSA/GO.*

Los resultados de las curvas de voltaje y potencia para las membranas compuestas de 130kDa PVA/SSA/GO con porcentajes de entrecruzante SSA de 15 y 30% se muestran en la Figura 5. 6.



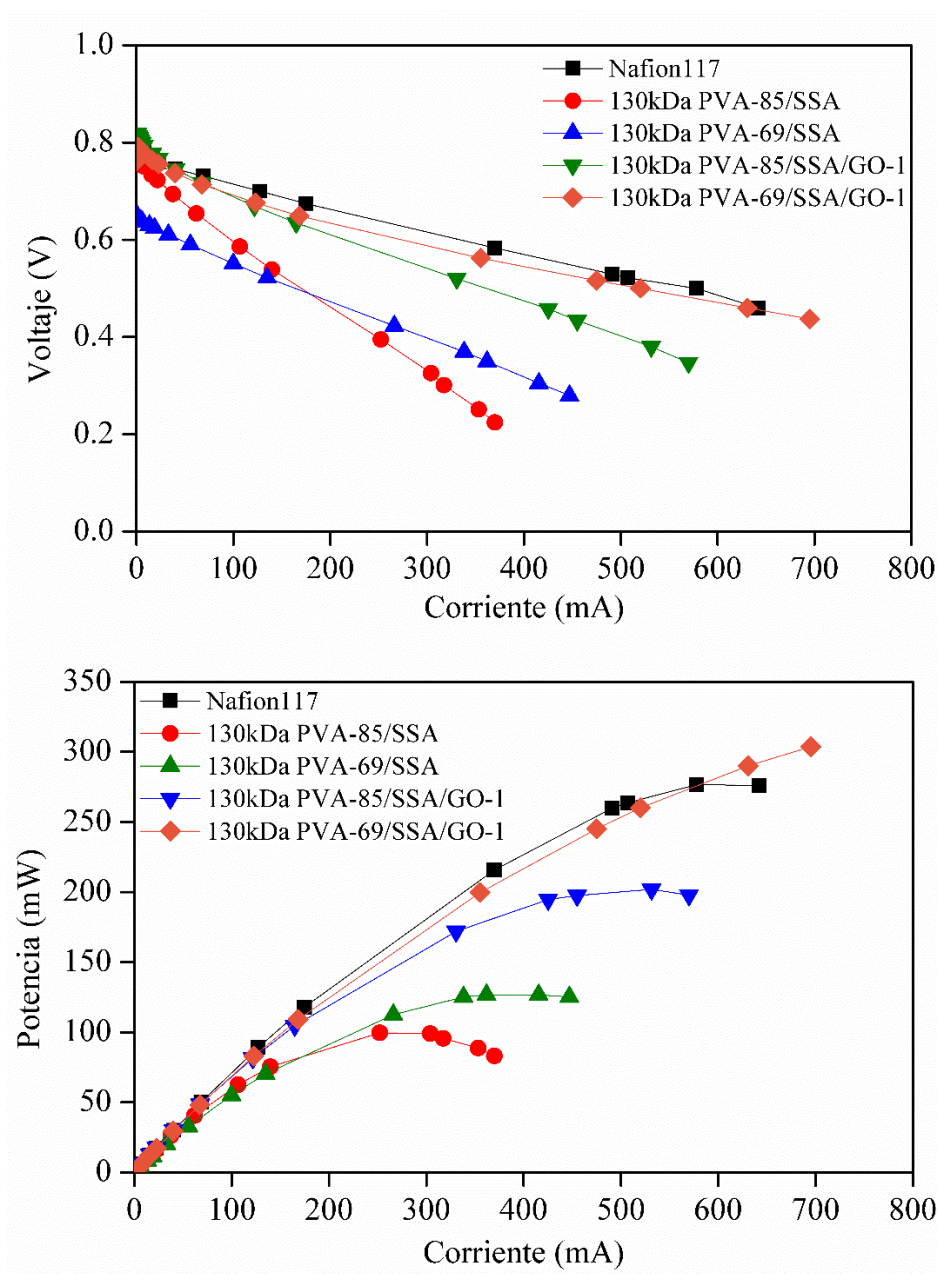


Figura 5.6 Curvas V vs I y P vs I de la monocelda con las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO, 16 cm<sup>2</sup> negro de Pt, 4.6 ml H<sub>2</sub> min<sup>-1</sup>, 2.3 ml O<sub>2</sub> min<sup>-1</sup>.

En la Tabla 5. 2 se resumen los puntos de máxima potencia obtenidos para cada membrana compuesta. De todas las membranas ensayadas con hidrógeno, la membrana 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 es la que dio valores de máxima potencia ( $18.99 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) similares a los obtenidos para el Nafión® 117 ( $17.30 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). De estos ensayos se deduce que con mayor concentración de SSA se mejora el rendimiento de la pila, ya que se dispone de más grupos portadores de protones, con lo que se consigue mejorar el rendimiento de la pila. Al añadir GO se consigue un efecto similar, al aportar grupos funcionales que facilitan la conducción de los protones.

**Tabla 5. 2 Valores de máxima potencia MPP de las membranas compuestas 130kDa PVA-85/SSA/GO y Nafión® 117 en una monocelda con hidrógeno como combustible**

Membrana	MPP ( $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Nafión® 117	17.30
130kDa PVA-85/SSA	6.23
130kDa PVA-69/SSA	7.92
130kDaPVA-85/SSA/GO-1	12.62
130kDa PVA-69/SSA/GO-1	18.99

*Curvas voltaje-intensidad de corriente y potencia intensidad de corriente en una pila de hidrógeno/oxígeno para las membranas compuestas de 67kDa PVA/SSA/GO.*

En la Figura 5. 7 se muestran los resultados de los ensayos de la curvas de potencia.

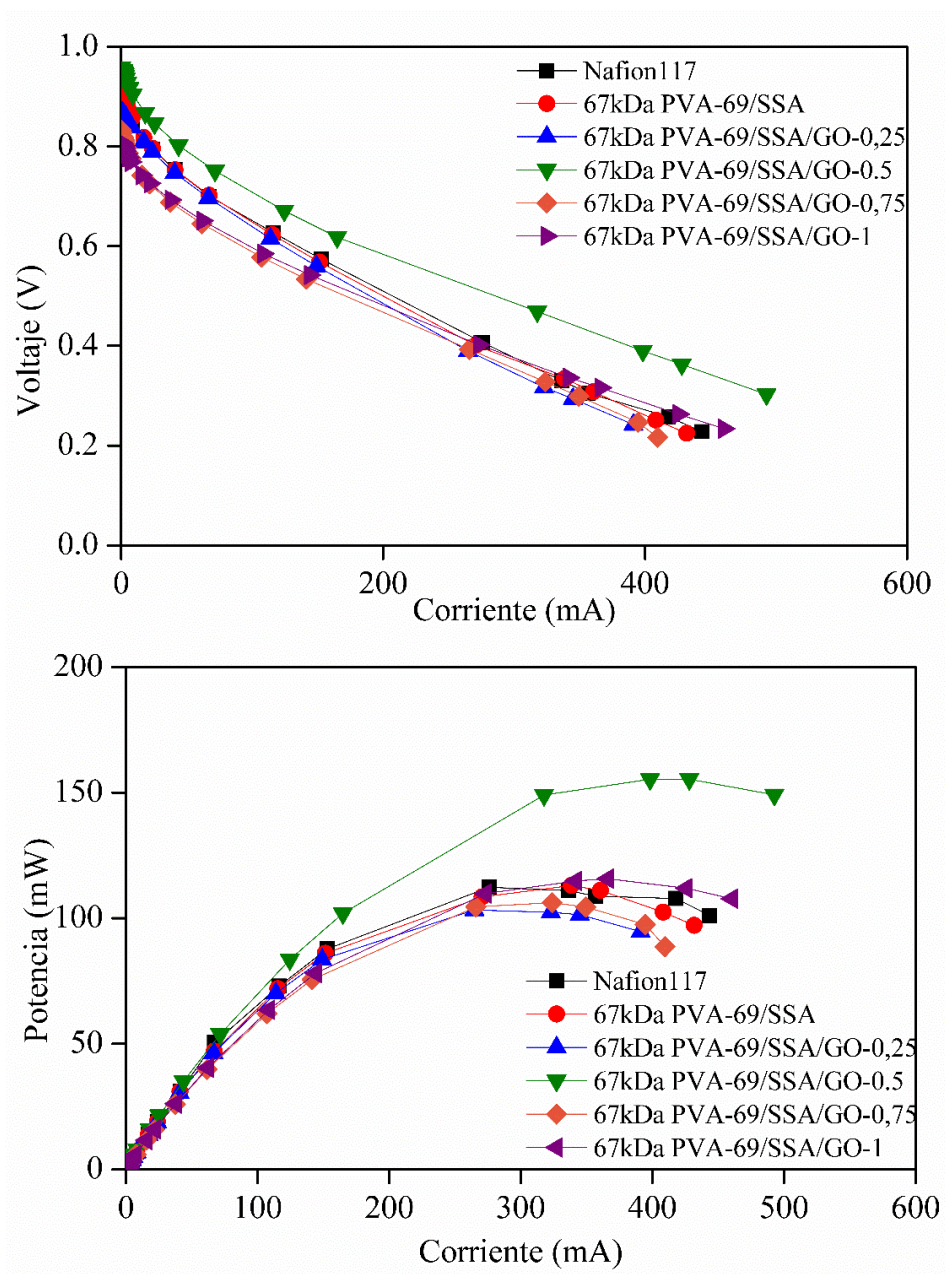


Figura 5. 7 Curvas V vs I y P vs I de la monocelda con las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO, 2 mg negro de Pt cm<sup>-2</sup>, 16 cm<sup>2</sup>, 4.6 ml H<sub>2</sub>·min<sup>-1</sup>, 2.3 ml O<sub>2</sub> min<sup>-1</sup>.

Los MEAs se prepararon con una tela de carbón en lugar de papel de carbón y se comprobó que el rango de la corriente se redujo a la mitad debido a la diferente carga del catalizador tanto para el Nafión®117 ( $7.02 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), como para las membranas compuestas. Ahora bien, las membranas de 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 ( $7.23 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 67kDa PVA-69/SSA ( $9.42 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) y 67kDa PVA-69/SSA/GO-0,5 ( $9.71 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), presentan valores similares o superiores al Nafión®117. En la Tabla 5. 3 se resumen los valores del MPP de estas membranas.

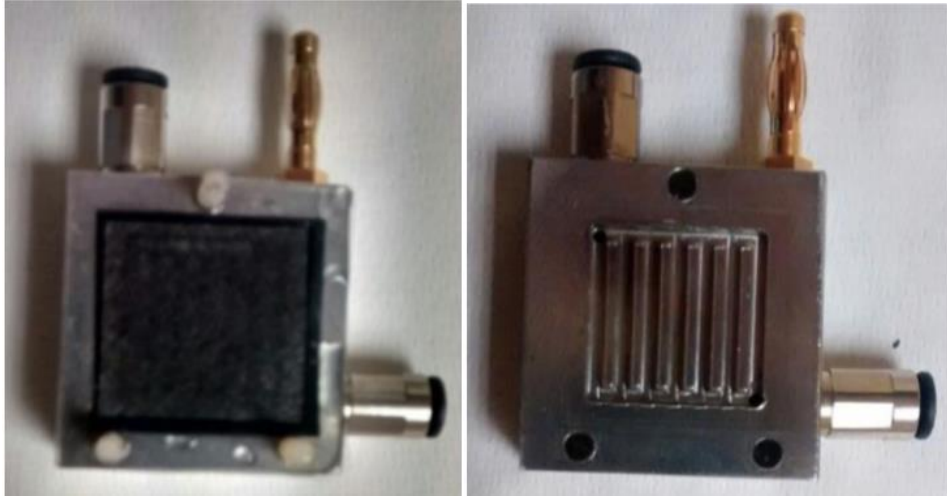
**Tabla 5. 3 Valores de máxima densidad de potencia de las membranas compuestas 67kDa PVA-85/SSA/GO y Nafion® 117 en una monocelda con hidrógeno como combustible**

Membrana	MPP ( $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Nafión® 117	7.02
67kDa PVA-69/SSA	9.42
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,25	6.46
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,5	9.71
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,75	6.64
67kDa PVA-69/SSA/GO-1	7.23

**5.1.2. Caracterización de las monoceldas diseñadas con membranas compuestas de 67kDaPVA/SSA/GO en una pila de metanol/oxígeno.**

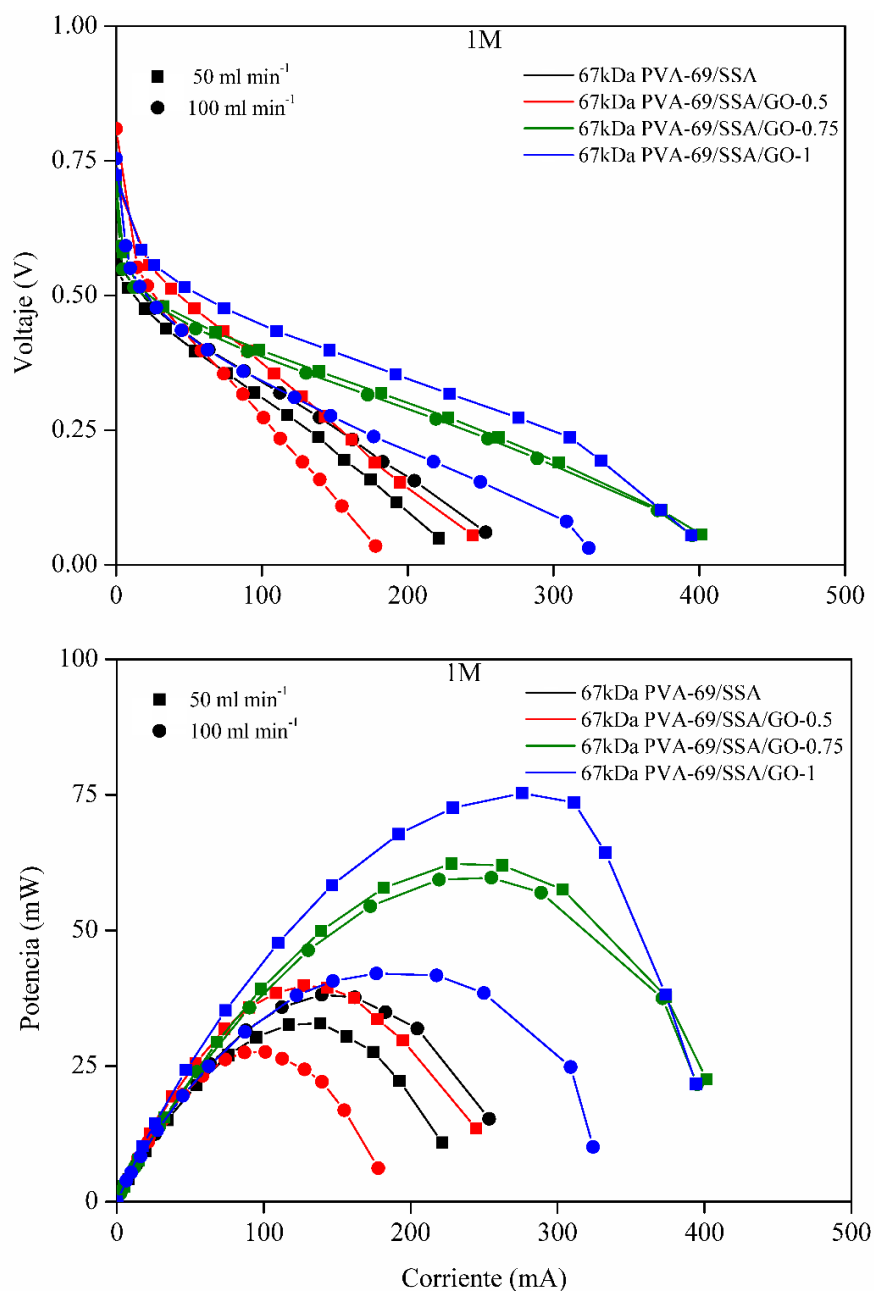
Los ensayos de monoceldas de metanol se llevaron a cabo en ETS Ingeniería Aeronáutica y del Espacio, UPM en el marco de los proyectos del Ministerio de Economía, Industria y Competitividad POLYCELL (ENE2014-53734-C2-1-R), POLYDECARBOCELL (ENE2017-86711-C3-1-R).

El procedimiento para acondicionar, las membranas fue sumergirlas 24 horas antes en agua Mili-Q. Los MEAs se prepararon de manera similar a como se prepararon los MEAs de hidrógeno. La carga de catalizador que se usó en el cátodo fue de 1 mg negro de Pt  $\text{cm}^{-2}$  y de 3 mg Pt-Ru  $\text{cm}^{-2}$  en el ánodo. Se usó una celda con un área activa de  $3.8025 \text{ cm}^2$ , Figura 5. 8. Antes de que se iniciara la primera medida en cada curva se dejó el sistema en circuito abierto durante 10 minutos. La toma de datos se realizó a 323 K, con un caudal de metanol de  $3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  en el ánodo y dos caudales de oxígeno humedecido, 50 y  $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , en el cátodo. Para determinar la concentración más adecuada se tomaron las curvas a concentraciones de metanol de 1 a 3M.

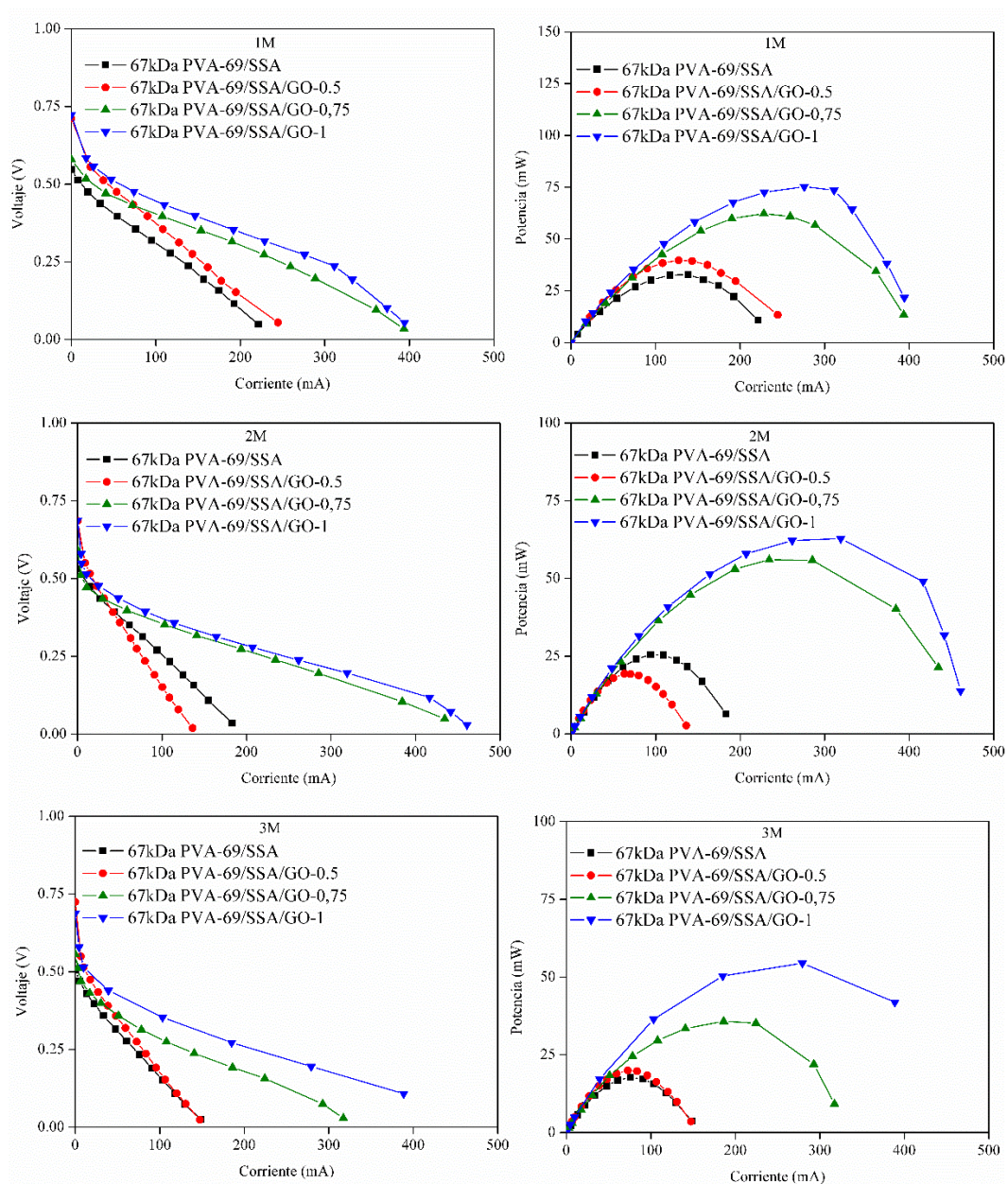


**Figura 5. 8 Fotografías de la monocelda de ensayo con metanol.**

En primer lugar, es muy importante determinar el caudal óptimo de oxígeno húmedo cuando se mantienen constantes la temperatura, la concentración y el caudal de metanol. En la Figura 5. 9 se muestran las curvas de potencia registradas a diferentes caudales. El caudal de oxígeno óptimo es el de  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . De modo que los posteriores ensayos se realizaron a este caudal fijo, para determinar la concentración más adecuada de metanol. En la Figura 5. 10 se muestran las curvas de potencia obtenidas con distintas concentraciones de metanol.



**Figura 5. 9** Influencia del caudal de O<sub>2</sub> en la monocelda de metanol de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO. An: 3 mg Pt/Ru cm<sup>-2</sup>, Ca: 1 mg Pt cm<sup>-2</sup>, 3 ml metanol min<sup>-1</sup>, 1M.



**Figura 5. 10** Influencia de la concentración de metanol en la monocelda con las membranas de 67k PVA/SSA/GO, An: 3 mg Pt/Ru cm<sup>-2</sup>, Ca: 1 mg Pt cm<sup>-2</sup>, 50 ml·min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>, 3 ml·metanol min<sup>-1</sup>.

En la Tabla 5. 4 se representan los valores de máxima potencia en función de la concentración del flujo de metanol y composición de las membranas. Se observa que cuando se aumenta la concentración del metanol, la potencia obtenida en la celda disminuye debido al efecto de crossover. Sin embargo, la adición de GO puede evitar este fenómeno, a medida que se aumenta la composición de GO, la potencia de la celda aumenta.

**Tabla 5. 4 Valores de MPP de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO en una monocelda con metanol a distintas concentraciones, 50 ml O<sub>2</sub>·min<sup>-1</sup>, 323 K.**

Membrana	MPP (mW·cm <sup>-2</sup> )		
	1M	2M	3M
67kDa PVA-69/SSA	8.64	6.70	4.67
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,5	10.47	5.10	5.26
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,75	16.39	14.73	9.42
67kDa PVA-69/SSA/GO-1	19.80	16.52	14.33

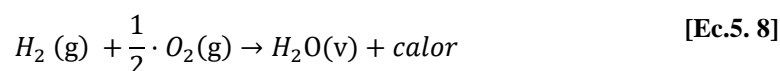
## 5.2. Termodinámica de la pila de hidrógeno y metanol directo.

El funcionamiento de la pila de combustible se puede explicar desde el enfoque fundamental de la termodinámica. La energía contenida en un combustible se puede cuantificar mediante la energía interna, U. Esta variable se encuentra asociada, a escala molecular, con los movimientos e interacciones de sus componentes. En una transformación energética, sólo una parte de toda la energía libre se llega a poder utilizar. En los procesos termodinámicos reversibles, en los que no hay pérdidas energéticas, toda la energía de una reacción electroquímica se encuentra disponible para ser convertida en electricidad. En un sistema cerrado, la transferencia de energía se puede dar en forma de calor, Q, o trabajo, W, (Primera ley de la termodinámica):

$$dU = dQ - dW \quad [\text{Ec.5. 7}]$$

En las pilas PEM, el combustible que más comúnmente se utiliza es hidrógeno gas. Durante la reacción de combustión, [Ec.5. 8], se libera energía en forma de calor (proceso exotérmico) de manera que el producto de reacción tiene menor energía interna que los reactivos.

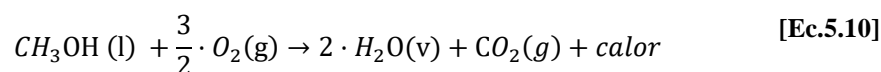




El calor que se desarrolla en una reacción (electro)química se puede entender como un cambio en la energía interna del sistema, esto es, los cambios que se dan a escala molecular en los enlaces químicos.

$$dH = dQ + dW \quad [\text{Ec.5. 9}]$$

En el caso de la combustión del metanol, los productos son agua y dióxido de carbono.



La entalpía de la reacción química, la diferencia entre el calor de formación de productos y reactivos se define entonces de acuerdo a la ley de Hess como:

$$\Delta H_C^0(\text{combustible}) = \Delta H_f^0(\text{productos}) - \Delta H_f^0(\text{reactivos}), [kJ/mol] \quad [\text{Ec.5.11}]$$

La Tabla 5. 5 recoge los valores de las entalpías de combustión en condiciones estándar de los combustibles más habituales en pilas de combustible de baja temperatura en condiciones estándar.

**Tabla 5. 5 Entalpías de combustión de los principales combustibles en PEMFC, a 1atm. y 298 K.**

Reacción	$\Delta H_C^0$ (kJ/mol)
Hidrógeno [2]	-285.83
Metanol [3]	-726.1

En un proceso isobaro, la energía que se puede extraer de un combustible dependerá de su entalpía de reacción. Sin embargo, en los procesos reales, todos ellos irreversibles, toda transformación energética conlleva cambios de energía irrecuperables asociados a la entropía (segundo principio de la termodinámica). Por lo que se puede definir un término, la cantidad de energía libre de Gibbs ( máxima energía disponible en todo sistema isoterma e isobaro) [1] de un combustible, que se identifica como la cantidad de trabajo útil por mol de combustible en un proceso reversible

$$\Delta G^0 = \Delta U + P \cdot V - T \cdot \Delta S = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S, [\text{kJ/mol}] \quad [\text{Ec.5.12}]$$

La energía termodinámica útil se puede relacionar con el trabajo eléctrico tal que:

$$W_{el} = q \cdot \Delta E_{rev}, [\text{J/mol}] \quad [\text{Ec.5.13}]$$

Donde  $\Delta E_{rev}$  es el potencial eléctrico que se da sin pérdidas y  $q$  la carga eléctrica transferida que, por mol de combustible, se determina por la siguiente relación:

$$q = z \cdot N_A \cdot q_e, [\text{C/mol}] \quad [\text{Ec.5.14}]$$

Donde  $z$  es el número de electrones transferidos por mol de combustible, 6 en el caso del metanol,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $6.022 \cdot 10^{23} \text{ eq} \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $q_e$  la carga del electrón,  $1.3052 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot \text{electrón}^{-1}$ . Dado que  $N_A$  y  $q_e$  son constantes y se usan con mucha frecuencia en electroquímica, se suelen agrupar para formar la constante de Faraday,  $F=96485 \text{ C} \cdot \text{mol de electrones}^{-1}$ .

De esta manera, se tiene definido desde el punto de vista termodinámico el trabajo eléctrico que se puede producir en una pila de combustible por un lado y la carga transferida por mol de combustible por otro. Combinado ambos puntos de vista, se puede llevar a una expresión puente tal que:

$$\Delta G^0 = - z \cdot F \cdot \Delta E_{rev}, [\text{kJ/mol}] \quad [\text{Ec.5.15}]$$

En el lado izquierdo de la igualdad se tiene la variación de la energía libre de Gibbs de los productos y reactivos. En el lado derecho se tiene la diferencia de potencial reversi-

ble,  $\Delta E_{rev}$ , que es la fuerza electromotriz teórica que se desarrolla en la pila o, dicho de otra forma, la cantidad de trabajo eléctrico que se produce al desplazar la carga generada por mol de reactivo alrededor del circuito externo.

Cuando se despeja [Ec.5.15], en condiciones estándar y con oxígeno puro en el cátodo, la fuerza electromotriz que se puede obtener de una pila de combustible en circuito abierto (sin cargas fluyendo) se expresa como:

$$\Delta E_{rev} = E^0 = \frac{-\Delta G^0}{z \cdot F}, [V] \quad [\text{Ec.5.16}]$$

En condiciones distintas a las estándar, el valor del voltaje teórico se puede recalcular para dar:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left( \frac{C^c \cdot D^d}{A^a \cdot B^b} \right), [V] \quad [\text{Ec.5.17}]$$

Esta expresión se conoce como la ecuación de Nernst [4], y con el argumento del logaritmo natural se representa el cociente de la reacción. Éste, a su vez, se calcula como el cociente de las presiones parciales (o concentraciones molares) de los productos y reactivos de la reacción. En el numerador se encuentran elevadas al coeficiente estequiométrico correspondiente a productos y en el denominador los términos de los reactivos. Con esta ecuación se puede demostrar que este valor varía poco en el rango de temperaturas y de presiones en el que funcionan las pilas PEMFC.

La eficiencia (termodinámica) del proceso en condiciones estándar y en equilibrio, se puede definir en función del trabajo eléctrico máximo que se puede obtener, lo que viene a ser el cociente de la energía libre de Gibbs y la energía total disponible para el proceso (la entalpía molar):

$$\eta_{rev} = \frac{-\Delta G^0}{\Delta H^0} \quad [\text{Ec.5.18}]$$

El rendimiento de una pila de combustible depende de la temperatura de funcionamiento y consecuentemente, a diferencia de las máquinas térmicas, su comportamiento no se encuentra ni definido ni limitado por el ciclo de Carnot. Este hecho junto con la capacidad de convertir directamente el combustible en electricidad y calor son las dos ca-

racterísticas por las que las pilas de combustible se consideran más atractivas que otros métodos de conversión de energía.

### **5.3. Modelización matemática.**

La modelización de pilas de combustible se trata de un campo activo, muy amplio y con numerosos enfoques. El modelo matemático de una pila de combustible se utiliza para conseguir prototipos virtuales que ayuden en la fabricación de la pila. También se usa para visualizar los procesos electroquímicos que se dan en el corazón de la celda y optimizar los parámetros de diseño del sistema de pilas de combustible. El modelo tiene que ser capaz de predecir el funcionamiento de la pila en un amplio rango de condiciones de operación y de parámetros físicos. Con una combinación de modelización y experimentación se pueden reducir los gastos, acelerar el ritmo de fabricación y la comprensión de los sistemas del prototipo. Todo esto es importante para la posterior comercialización de la pila de combustible.

Los primeros modelos para pilas PEM que se llegaron a desarrollar se basaban en los previamente obtenidos de pilas de ácido fosfórico [19], [20], con un electrolito sólido. Los distintos modelos se pueden agrupar en cuatro grandes familias de acuerdo a si se han modelizado en función del espacio, relación de variables, temperatura o tiempo.

#### *Modelos espaciales.*

Si los modelos se crean en función del número de dimensiones espaciales con las que cuentan se pueden clasificar como 0D, 1D, 2D y 3D.

Cuando en el modelo no se tiene ningún tipo de dependencia espacial, se trata de un modelo 0D. Se tratan de los más fáciles y rápidos de ajustar ya que el procedimiento se basa en ajustar a una ecuación los datos experimentales. A pesar de ello, no son los más adecuados para predecir o explicar el comportamiento de una pila.

Normalmente, los modelos en los que ya se empiezan a considerar las dimensiones espaciales son modelos de tipo mecanicista. A medida que se aumenta el número de las variables, se aumenta también la complejidad del modelo y la carga de cómputo. En los modelos 1D se estudia la dependencia de una o varias variables en función del plano perpendicular a la MEA. Así por ejemplo, se ha llegado a estudiar el caudal de reactivos [19], [21]–[23], productos [19], [20] y la dependencia con la temperatura [23].

Cuando se amplía el modelo 1D en una dimensión más se consiguen modelos 2D, que se utilizan en el estudio del cambio de concentración a lo largo del eje principal paralelo al canal. Los modelos 2D se pueden dividir en función de los ejes en los que se desa-

rollan. Se han llegado a realizar estudios fluido-dinámicos a lo largo del canal [24]–[28], en los que se consideran las regiones de estudio como materiales isotrópicos y sólo los efectos de evaporación y condensación del agua. Con estos modelos se predice la concentración de oxígeno en los canales en función de términos de transporte de masa [25]. Otro tipo de estudio se fundamenta en el estudio de los caudales a través del MEA. Estos modelos se pueden usar en placas con topologías de doble caras o bipolares, ya que con estos modelos en concreto se estudia el flujo de reactivos del canal a los difusores. Para aligerar el cálculo de los modelos 2D se puede recurrir a modelos pseudo-2D o 1+1D [29], [30] si a partir de un modelo 1D se va evaluando para distintas variables del canal (cambio de concentración, presión, temperatura, etc.). En este tipo de modelos únicamente se tienen en cuenta los cambios en las condiciones de contorno.

De una manera parecida, los modelos 3D se consiguen combinando dos modelos 2D con un eje común ( $x$ - $z$  /  $y$ - $z$ ) y se utilizan en el estudio de los canales de flujo, transmisión del calor y para un *stack* completo (26). De la misma manera que se pueden simplificar los modelos 2D se puede utilizar el mismo método con los modelos 3D. Dado que la carga computacional de estos modelos es considerable, se suelen modelizar en estado estacionario con la ayuda de *software* [31]–[35]. Estos modelos se utilizan en el estudio y comparación de las distintas topologías [27], [32]–[34], [36], [37].

#### *Modelo en función de la relación de variables.*

De acuerdo con su complejidad, los modelos se pueden clasificar como analíticos, semiempíricos o mecanicistas.

Los modelos con los que se obtiene la respuesta más sencilla y limitada son los modelos analíticos. Con ellos se tratan de manera empírica los datos de la curva de polarización, relacionando voltaje y corriente con otros parámetros físicos o de funcionamiento. Se puede obtener la curva de polarización restando al voltaje teórico a los sobrepotenciales [38]–[41]. Parte de la facilidad de cálculo que tienen se basa en que se realizan en condiciones estacionarias y se calculan para cada caso por separado. Como se tratan de modelos generalistas se pueden aplicar a varios tipos de pilas pero antes se deben ajustar según cada situación. En algunos casos, también se han llegado a completar con estudios de temperatura [42].

En los modelos semiempíricos se intenta relacionar los principios físicos teóricos con los datos experimentales. En estos modelos se relacionan los sobrepotenciales de celda con parámetros de diseño (área activa, espesor de membrana, etc.) y/o de funcionamiento (presión de entrada, temperatura, corriente). En la literatura se pueden encontrar tanto en estado estacionario [43], [44] como en régimen dinámico [45].

Con los modelos mecanicistas se pretende describir completamente el funcionamiento de la pila con una serie de ecuaciones basadas en principios fisicoquímicos básicos.

Los primeros modelos de este tipo que se dieron eran 1D, isotermos y estacionarios [19], [20], [25], [46], [47] aunque también se ha avanzado hasta modelos 2D [27], [48] y 3D [27], [32], [35], [49], [50].

#### *Modelos en función de la temperatura.*

Si durante la simulación se considera que la temperatura se mantiene constante, el modelo se dice que es isotermo [19], [20], [51]–[53]. Si, por el contrario, se dan variaciones de temperatura, se clasifica como no isotermo. Se han llegado a dar estudios en los que se puede tener en cuenta los efectos de generación de calor por efecto Joule [23], [52], [54] o por conducción del calor [25], [55].

#### *Modelo en función del tiempo.*

Otro tipo de clasificación se puede realizar en función de la evolución temporal de las variables del sistema de estudio. Si sus variables no cambian, se dice que son estacionarios, pero, si se presentan cambios a medida que pasa el tiempo, se dice que son dinámicos. Dada la complejidad del estudio de los sistemas dinámicos, se suelen presentar más las publicaciones de modelos estacionarios. Los modelos dinámicos se pueden subdividir en mecanicistas, de circuito equivalente y de caja negra.

En un modelo mecanicista se relacionan las interacciones físico-químicas de las variables [22], [56], [57]. Con los modelos de circuito equivalente se pretende describir la respuesta eléctrica de la pila mediante elementos eléctricos equivalentes a los procesos más significativos que suceden en su interior [58]–[64]. Cuando se utiliza la teoría de control para modelizar mediante funciones de transferencia las variables de funcionamiento, se habla de modelos de caja negra. Estos modelos se deben tratar con cuidado ya que los parámetros de las funciones de transferencia no tienen por qué necesariamente estar directamente relacionados con las variables físico-químicas de la pila.

#### *Consideraciones en el modelo matemático.*

Las PEMFC y DMFC solamente se diferencian en unos pocos aspectos relacionados como su morfología bifásica, las reacciones electroquímicas y la termodinámica en la zona ánodo-membrana. Por este motivo, desde el punto de vista de modelización, se parecen en la estructura porosa del medio, la capa de catalizador catódico y las propiedades de la membrana.

En la modelización de pilas de combustible, se suele contar con las siguientes ecuaciones de estado para definir los fenómenos físico-químicos que suceden en los componentes:

- Ecuación de Darcy para el flujo en conductos y medios porosos.
- Ley de Fick de difusión.
- Ecuación Stefan-Maxwell para la difusión multiespecie (mezclas).
- Ley de Fourier de conducción del calor.
- Ley de Faraday para la relación entre la corriente eléctrica y el consumo de reactantes en la reacción electroquímica.
- Ecuación Butler-Volmer para la relación entre la corriente eléctrica y el potencial eléctrico.
- Ley de Ohm de la conducción eléctrica de corriente.

Con estas consideraciones, el voltaje real de la pila se puede definir a partir del voltaje en circuito abierto,  $E_{OC}$  al que se le restan las pérdidas de los sobrevoltajes:

$$E(i) = E_{OC} - \eta_{act}(i) - \eta_{ohm}(i) - \eta_{trasp}(i) \quad [\text{Ec.5.19}]$$

Donde,

- $\eta_{act}$ : pérdidas de activación del electrodo por reacciones cinéticas,
- $\eta_{ohm}$ : pérdidas resistivas por resistencias electrónicas e iónicas,
- $\eta_{trasp}$ : pérdidas de concentración por efectos de transporte de masas.

Los sobrepotenciales por activación se definen como:

$$\eta_{act}(i) = b \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad [\text{Ec.5.20}]$$

En donde la constante  $i_0$  es la densidad de corriente de intercambio, valor que se establece cuando la reacción se encuentra en equilibrio termodinámico. La constante  $b$  se llama también pendiente de Tafel o coeficiente de transferencia de carga, y se corresponde con la energía que se usa en cambiar la velocidad de reacción:

$$b = \frac{R \cdot T}{\zeta \cdot n \cdot F} \quad [\text{Ec.5.21}]$$

Donde  $\zeta$  es el coeficiente de transferencia de carga y  $n$  el número de electrones implicados en la reacción del electrodo. Estas pérdidas se dan en ambos electrodos y por convención se consideran de signo positivo en el caso del ánodo y negativo para el cátodo.

En el caso del *crossover*, se debe tener en cuenta la densidad de corriente interna,  $i_n$ :

$$\eta_{xover}(i) = b \cdot \ln\left(\frac{i_n}{i_0}\right) \quad [\text{Ec.5.22}]$$

Las pérdidas óhmicas, siendo  $r$  la resistencia específica por unidad de área, se definen como:

$$\eta_{ohm}(i) = i \cdot r \quad [\text{Ec.5.23}]$$

Y las pérdidas por transporte:

$$\eta_{trans}(i) = -D \cdot \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad [\text{Ec.5.24}]$$

La constante de la pila y del estado de operación,  $D$ , se describen como:

$$D = \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \quad [\text{Ec.5.25}]$$

La densidad de corriente límite,  $i_L$ , es el valor de la corriente de la pila cuando se suministra el combustible a la máxima velocidad posible:



$$i_L = n \cdot F \cdot D_{ef} \cdot \frac{C_0}{l} \quad [\text{Ec.5.26}]$$

siendo  $C_0$  la concentración de reactante en el equilibrio,  $D_{ef}$  el coeficiente de difusión efectiva y  $l$  el espesor de electrodo. En cualquier caso, esta última ecuación sólo se puede usar cuando los caudales de alimentación no contienen impurezas (mezclas). Por otra parte, se ha conseguido obtener [65] una buena aproximación empírica para este tipo de pérdidas mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_{trans}(i) = m \cdot \exp(ni) \quad [\text{Ec.5.27}]$$

En muchos casos se da que  $i_n$  es menor que  $i_0$  y el cambio que se da en las pérdidas por activación se puede considerar despreciable. Si se tiene esto en cuenta, se puede redefinir el voltaje inicial,  $E_{term}$ , a un valor más adecuado a los valores prácticos, ya que el voltaje real en circuito abierto siempre es menor al teórico:

$$E_{term} = E_{OC} + b \cdot \ln(i_0) \quad [\text{Ec.5.28}]$$

Así, el voltaje de la pila se puede calcular como:

$$E(i) = E_{term} - N \cdot b \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - (i \cdot R_{Ohm}) - D \cdot \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad [\text{Ec.5.29}]$$

Siendo  $N$  en número de celdas de las que constaría un *stack*.

### 5.3.1. Primer modelo

Dado que el modelo matemático que se construye es tan preciso como la información de la que se dispone y de las suposiciones que se utilicen, para facilitar los cálculos se han tenido en cuenta las siguientes simplificaciones:

- Condiciones de gases ideales, flujo incompresible y laminar
- Estado estacionario con condiciones isotermas e isóbaras (las pérdidas de presión en los canales de flujo son despreciables).
- No se tienen en cuenta las pérdidas por fenómenos de transporte al considerar que la pila no va a trabajar a altas corrientes.
- Las pérdidas óhmicas se deben a la membrana y además la resistencia de la membrana se mantiene constante.
- El transporte de electrones es a través del circuito eléctrico externo y el de iones a través de la membrana.
- El transporte de agua en la membrana se debe al flujo electro-osmótico y la difusión.
- No se considera el flujo de gases y agua en la membrana.
- El transporte de reactivos en los canales es por convección y por difusión en los electrodos.
- Se desprecia el flujo convectivo en la dirección normal al plano de la membrana y se ignora el flujo difusivo en los canales de transporte.
- La estructura de las placas de flujo, electrodos y electrolito es homogénea e isotrópica.
- En el caso de estar usando  $H_2-O_2$  en la reacción, se consideran despreciables las pérdidas de activación del ánodo (reacción inmediata).
- El agua se expulsa de la celda en fase vapor.
- La capa del catalizador es infinitamente fina (una interfase) para poder despreciar los procesos de convección, difusión y conducción.

Se ha optado por desarrollar, a partir de la curva V-I de la celda, un modelo tipo OD válido tanto para celdas como para *stacks* funcionando en condiciones nominales de presión y temperatura. En el modelo se tienen en cuenta los mecanismos dominantes de pérdidas de voltaje. Para modelizar la velocidad de la reacción (las pérdidas asociadas a los electrodos) se ha utilizado la simplificación de Tafel, por lo que el modelo sólo será válido para los casos en los que la corriente sea mucho mayor a la corriente de inter-

cambio. Si se tienen todas estas consideraciones en cuenta, la simplificación a la que se llega es:

$$E(i) = E_{OC} - N \cdot b \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - (i \cdot R_{Ohm}) \quad [\text{Ec.5.30}]$$

La forma que se ha usado para determinar los tres parámetros ( $i_0$ ,  $N \cdot b$  y  $R_{Ohm}$ ) para cada ensayo ha sido establecer un sistema de tres ecuaciones:

$$\begin{cases} E_1 = E_{OC} - N \cdot b \cdot \ln\left(\frac{i_1}{i_0}\right) - R_{Ohm} \cdot i_1 & [\text{Ec.5.31}] \end{cases}$$

$$\begin{cases} E_2 = E_{OC} - N \cdot b \cdot \ln\left(\frac{i_2}{i_0}\right) - R_{Ohm} \cdot i_2 & [\text{Ec.5.32}] \end{cases}$$

$$\begin{cases} E_3 = E_{OC} - N \cdot b \cdot \ln\left(\frac{i_3}{i_0}\right) - R_{Ohm} \cdot i_3 & [\text{Ec.5.33}] \end{cases}$$

Donde cada ecuación del sistema se corresponde con un punto de cada región de pérdidas (de activación y óhmica). El primer punto que se considera es cuando la corriente es cero y se corresponde con el voltaje en circuito abierto. El segundo punto se toma en la zona de pérdidas por activación y se intenta que se encuentre a mitad de la misma. Por las características inherentes de la ecuación, el proceso de cálculo se simplifica cuando se trata de un valor de corriente cercano a la unidad. El tercer punto se escoge ya en la región de pendiente lineal, en condiciones nominales, que suele ser cuando la celda consume alrededor del 50% del caudal total de oxígeno. De manera aproximada, se puede considerar que este punto se da a mitad de la curva. El último punto es el punto del mayor valor de corriente que se obtiene y el de menor voltaje. En la Tabla 5.6 se resumen estos puntos.

**Tabla 5. 6 Puntos de caracterización de la curva.**

Punto	I (mA)	E (V)
1	0	$E_{oc}$
2	múltiplos de 10	múltiplos de 10
3	nominal	nominal
4	máxima	mínimo

Cuando se resuelve el sistema de ecuaciones de manera algebraica, se despeja en función de la resistencia R ya que ésta es la variable crítica para el funcionamiento de la pila y que se puede determinar mediante los ensayos dieléctricos:

$$\left\{ \begin{array}{l} N \cdot b = \frac{(E_1 - E_{nom}) - R \cdot (I_{nom} - I_1)}{\ln \frac{I_{nom}}{I_1}} \quad [\text{Ec.5. 34}] \\ i_0 = e^{\left(\frac{E_{nom} - E_{oc} + I_{nom} \cdot R + b \cdot \ln I_{nom}}{b}\right)} \quad [\text{Ec.5. 35}] \\ R = \frac{E_1 \cdot \ln\left(\frac{I_{max}}{I_{nom}}\right) - E_{nom} \cdot \ln\left(\frac{I_{max}}{I_1}\right) + E_{min} \cdot \ln\left(\frac{I_{nom}}{I_1}\right)}{I_1 \cdot \ln\left(\frac{I_{nom}}{I_{max}}\right) - I_{nom} \cdot \ln\left(\frac{I_{max}}{I_1}\right) + I_{max} \cdot \ln\left(\frac{I_{nom}}{I_1}\right)} \quad [\text{Ec.5. 36}] \end{array} \right.$$

### 5.3.2. Segundo modelo

En el segundo procedimiento que se utilizó para realizar el modelo se requirió del método de gradiente reducido generalizado (GRG) [66], en el que mediante una serie de límites y restricciones no lineales se consigue generalizar el método de gradiente reducido.

$$\max f(x) : h(x) = 0, L \leq x \leq U \quad [\text{Ec.5.37}]$$

donde h tiene m dimensiones. En el método se supone que se puede fraccionar  $x=(v,w)$  tal que, v tiene m dimensiones y w tiene (n-m) dimensiones. Los valores de v se en-

cuentran estrictamente dentro del límite inferior  $L_v$  y superior  $U_v$  y  $\nabla_v h(x)$  es no singular en  $x = (v, w)$ . Para cada  $w$  hay un valor único  $v(w)$  tal que  $h(v(w), w) = 0$  lo que implica que:

$$\frac{dv}{dw} = (\nabla_v h(x))^{-1} \cdot \nabla_w h(x) \quad [\text{Ec.5.38}]$$

La idea básica se concentra en, a partir de un valor inicial, escoger la dirección de las variables independientes para que sean de descenso más pronunciado,  $\nabla_w (f(x) - y^T h(x))$ , tal que:

$$y = \frac{dv}{dw} = (\nabla_v h(x))^{-1} \cdot \nabla_w h(x) \quad [\text{Ec.5.39}]$$

Si se tiene escogido el tamaño del incremento de la función, se puede aplicar un test de convergencia sobre la superficie  $h(x)=0$  hasta que se llegue al objetivo de la optimización. Este procedimiento se encuentra ya implementado en las últimas versiones de Excel dentro de las macros Solver.

*Parámetros experimentales.*

Una vez se obtienen los valores de las curvas para las monoceldas, se procede a aplicar los distintos métodos de ajuste que se han mencionado anteriormente. Como primera aproximación se ha utilizado un modelo empírico, isoterma, 0D y estacionario de pila de combustible.

$$V(i) = E_{OC} - b \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - R_{Ohm} \cdot i, [V] \quad [\text{Ec.5. 40}]$$

En la Figura 5. 11 se presenta un resumen de la metodología de cálculo para la obtención de los parámetros de ajuste. Tal y como se ha explicado, el primer método que se utilizó para el desarrollo del modelo consistió en el ajuste de un sistema de tres incógnitas mediante la selección de cuatro puntos de la curva. Tanto la pendiente de Tafel como la corriente de intercambio son variables que se pueden relacionar con el comportamiento de los electrodos y a las condiciones de medida mientras que el valor de la

resistencia se asocia principalmente a la contribución de la membrana. Para el segundo modelo se calculó la desviación estándar de cada uno de los valores del voltaje calculado frente al voltaje real. El sumatorio de la desviación estándar de todos los puntos de curva se consideró como la función objetivo a minimizar mediante el Solver del Excel. Al programa se le indica que las variables que se deben cambiar con el fin de alcanzar la función objetivo son  $R$ ,  $b$  e  $i_0$ .

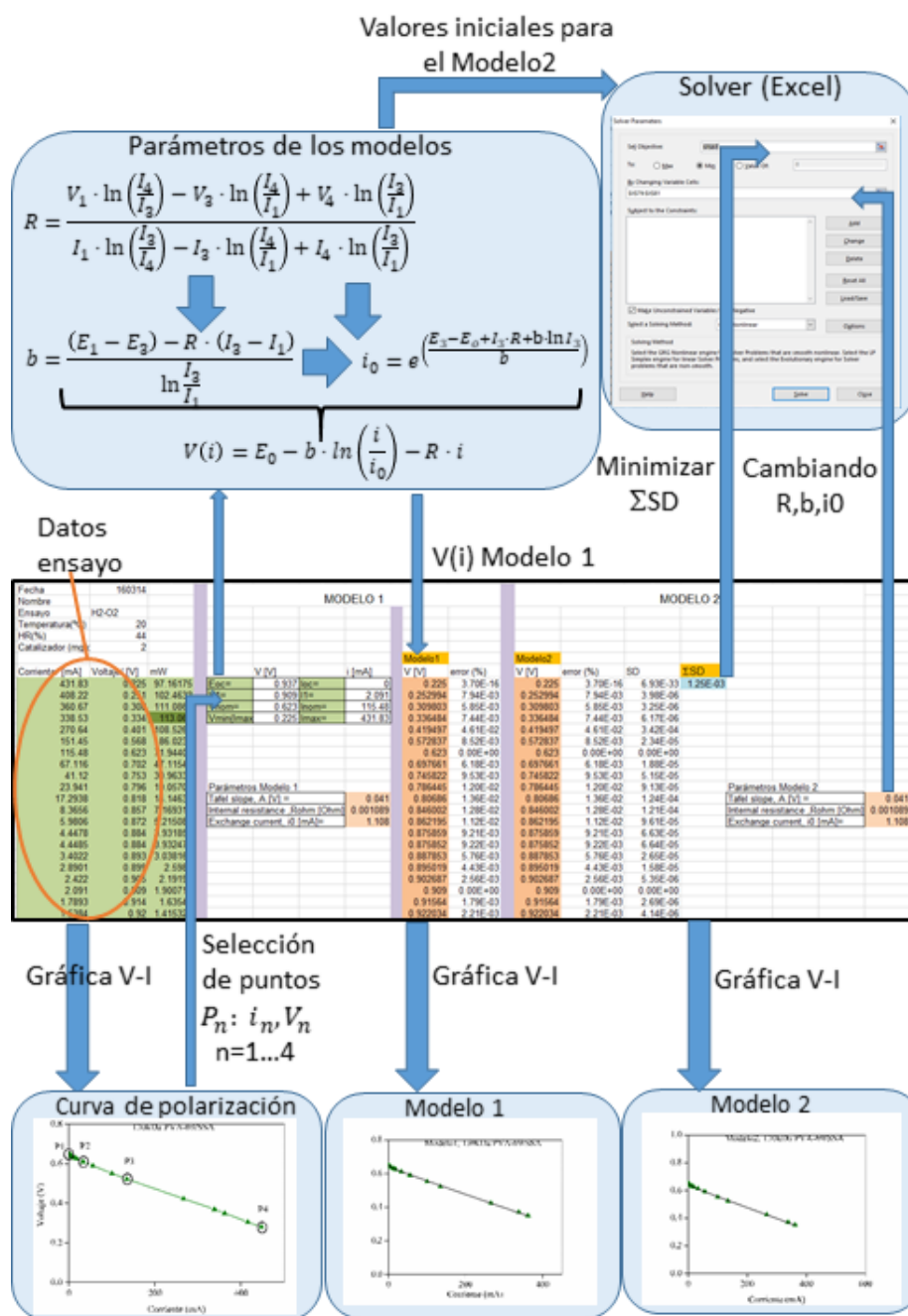


Figura 5. 11 Esquema resumen del proceso de modelizado.

En la Figura 5. 12 se muestra una captura de pantalla como ejemplo del cálculo de los parámetros del primer modelo. En la Figura 5. 13 se muestra la parte dedicada al cálculo de los parámetros del segundo modelo.

Corriente [mA]	Voltaje[V]	mW	V [V]			i [mA]		Modelo1	
0	0.868	0	Eoc	0.868	loc	0	V [V]	error (%)	
0.81642	0.867	0.70784	V1	0.867	I1	0.81642	0.867	0.00E+00	
1.4221	0.865	1.23012	Vnom	0.56	Inom	149.17	0.853	1.41E-02	
1.673	0.865	1.44715	Vmin(lma	0.242	Imax	391.18	0.849	1.90E-02	
1.9745	0.863	1.70399					0.844	2.18E-02	
2.3041	0.861	1.98383					0.840	2.44E-02	
2.768	0.861	2.38325					0.835	3.02E-02	
3.2749	0.86	2.81641					0.830	3.45E-02	
4.3043	0.855	3.68018					0.822	3.81E-02	
5.8154	0.848	4.93146	Parámetros Modelo 1				0.813	4.10E-02	
8.1784	0.838	6.8535	Tafel slope, A [V]			0.024	0.802	4.28E-02	
17.1037	0.809	13.8369	Internal resistance, Rohm [Ω]			0.001217	0.773	4.41E-02	
17.1141	0.81	13.8624	Exchange current, i0 [mA]			0.816	0.773	4.53E-02	
23.707	0.789	18.7048					0.757	4.01E-02	
40.79	0.747	30.4701					0.723	3.16E-02	
66.53	0.697	46.3714					0.680	2.41E-02	
113.99	0.615	70.1039					0.609	9.18E-03	
149.17	0.56	83.5352					0.560	0.00E+00	
264.92	0.39	103.319					0.405	3.89E-02	
322.92	0.317	102.366					0.330	4.02E-02	
344.92	0.294	101.406					0.301	2.51E-02	
391.18	0.242	94.6656					0.242	0.00E+00	
							E.medio	2.69E-02	

Figura 5. 12 Cálculo del primer modelo.

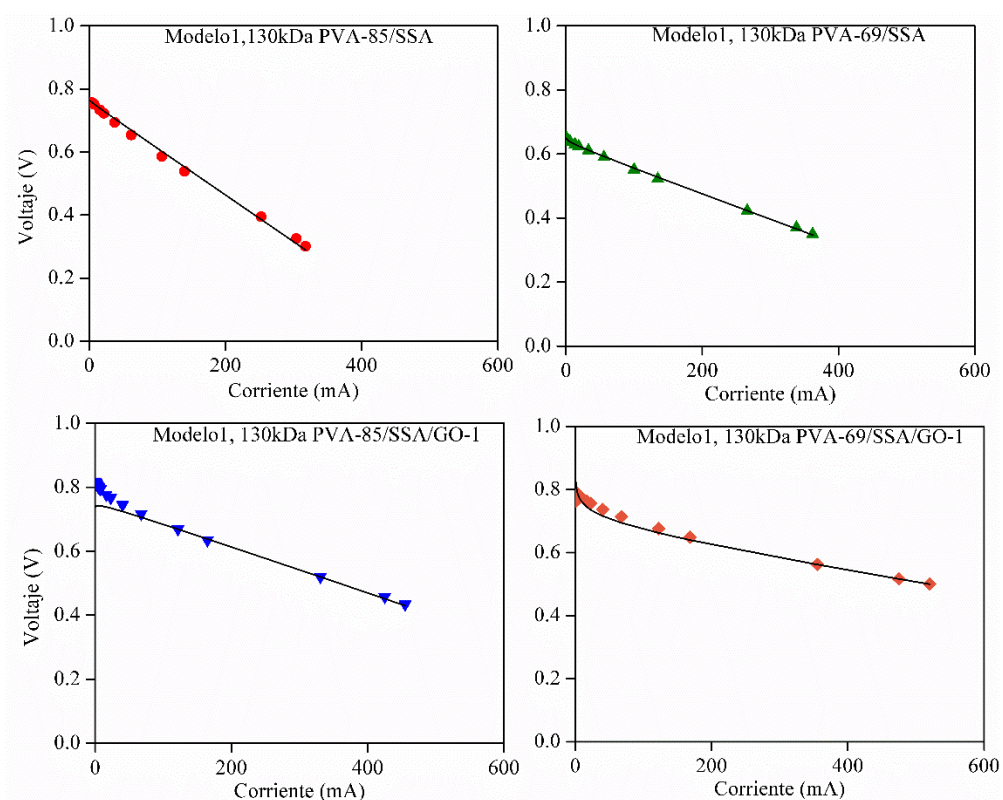
Solver Parameters		Modelo2			SSD	
V [V]	error (%)	SD	SSD			
0.886	2.16E-02	3.50E-04	2.00E-03			
0.873	9.49E-03	6.74E-05				
0.869	5.14E-03	1.98E-05				
0.866	2.95E-03	6.50E-06				
0.862	9.91E-04	7.27E-07				
0.857	4.23E-04	1.32E-05				
0.853	7.99E-04	4.72E-05				
0.846	1.08E-02	8.14E-05				
0.838	1.23E-02	1.08E-04				
0.827	1.29E-02	1.17E-04				
0.800	1.17E-02	9.00E-05				
0.799	1.30E-02	1.11E-04				
0.784	6.78E-03	2.86E-05			Parámetros Modelo 2	
0.749	2.62E-03	3.84E-06			Tafel slope, A [V]	
0.704	9.47E-03	4.36E-05			Internal resistance, Rohm [Ω]	
0.628	2.05E-02	1.59E-04			Exchange current, i0 [mA]	
0.574	2.51E-02	1.97E-04			0.021	
0.404	3.66E-02	2.03E-04			0.001362	
0.321	1.29E-02	1.66E-05			1.997	
0.290	1.46E-02	1.83E-05				
0.224	7.42E-02	3.22E-04				
E.medio	1.50E-02					

Figura 5. 13 Imagen del complemento Solver de Excel y cálculo del segundo modelo.



*Modelización de las membranas compuestas de 130kDa PVA/SSA/GO*

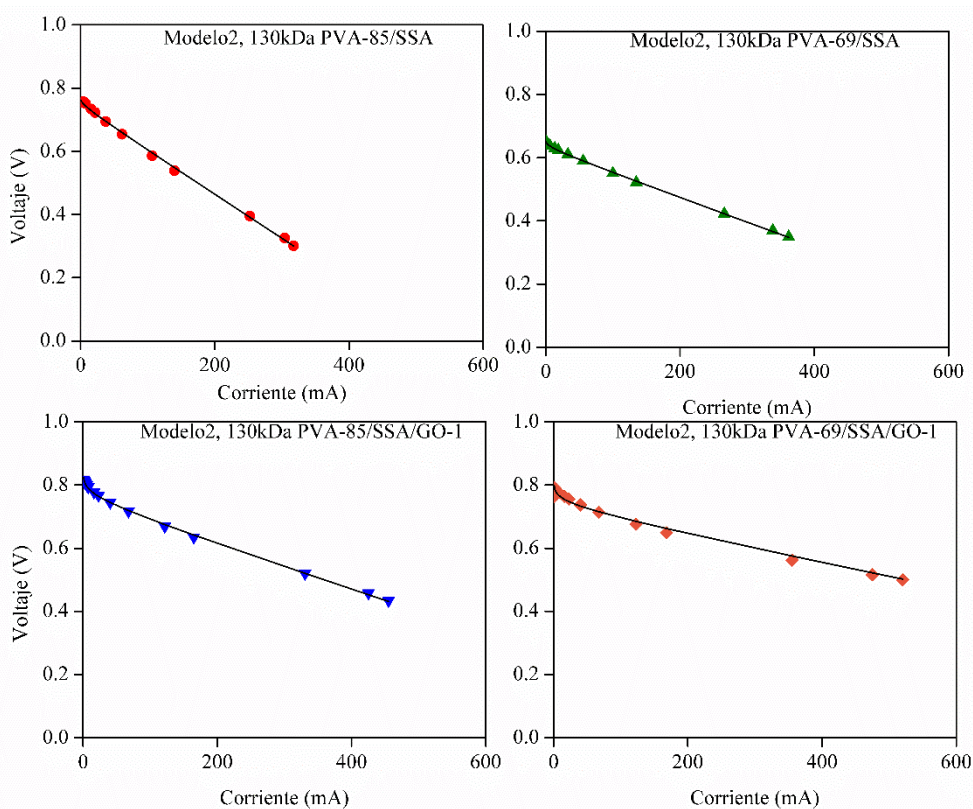
Los ajustes de las curvas de polarización de las membranas de 130kDa PVA se muestran en las Figura 5. 14 para el primer método y Figura 5. 15 para el segundo. En la Tabla 5. 7 y Tabla 5. 8 se reúnen los valores del ajuste de las curvas de potencia respectivamente.



**Figura 5. 14** Curvas ajustadas para las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO al primer método.

**Tabla 5. 7 Valores de ajuste para el primer método de las curvas de las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO.**

Membrana	$E_{oc}$ (mV)	$b$ (mV)	$i_0$ (mA)	$R$ ( $m\Omega$ )	Error (%)
Nafión® 117	820	11.20	0.42	0.45	0.61
130kDa PVA-85/SSA	760	---	---	1.48	1.91
130kDa PVA-69/SSA	650	3.05	0.51	0.78	0.24
130kDa PVA-85/SSA/GO-1	820	---	---	0.73	4.75
130kDa PVA-69/SSA/GO-1	770	0.02	7.37	0.32	1.60



**Figura 5. 15 Curvas ajustadas para las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO al segundo método.**

**Tabla 5. 8 Valores de ajuste de las curvas de polarización con hidrógeno mediante el segundo método.**

Membrana	E <sub>oc</sub> (mV)	b (mV)	i <sub>o</sub> (mA)	R (mΩ)	Error (%)
Nafión® 117	820	11.20	0.42	0.45	0.61
130kDa PVA-85/SSA	760	4.1	1.41	1.38	0.77
130kDa PVA-69/SSA	650	4.1	0.75	0.77	0.26
130kDa PVA-85/SSA/GO-1	820	3.5	1.16	0.68	0.48
130kDa PVA-69/SSA/GO-1	800	12.4	0.70	0.46	1.16

*Modelización de las membranas compuestas de 67kDa PVA/SSA/GO.*

Los ajustes para las monoceldas de hidrógeno se presentan en la Figura 5. 16 (primer modelo) y Figura 5. 17 (segundo modelo). Los respectivos valores de los ajustes se muestran en la Tabla 5. 9 y Tabla 5. 10. Las curvas de los ensayos de metanol a diferentes concentraciones y caudal de 50 ml·min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> se muestran en Figura 5. 18 y Figura 5. 19. Los valores de los ajustes para esas curvas se pueden ver en la Tabla 5. 11 y Tabla 5. 12.

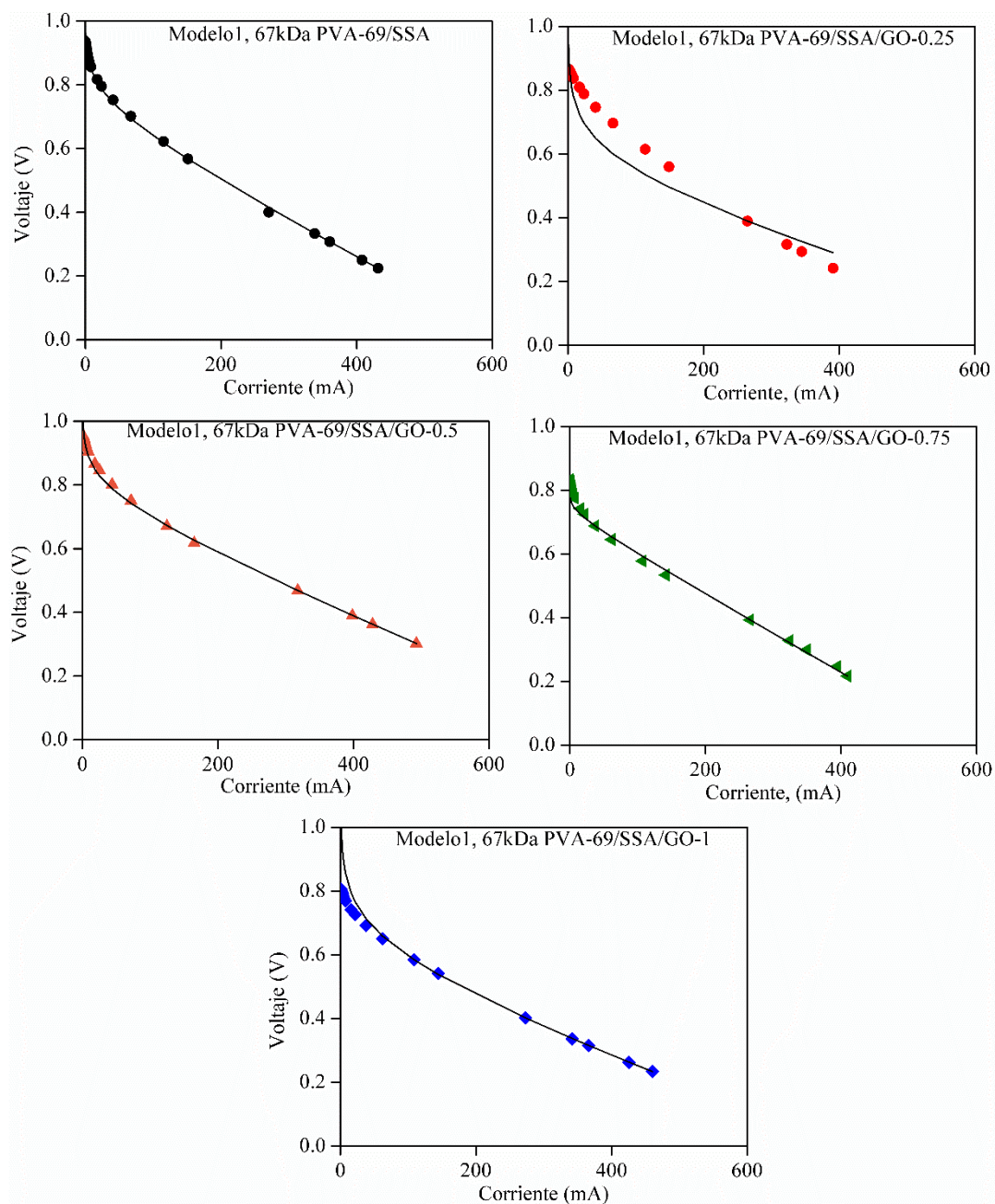


Figura 5. 16 Curvas ajustadas de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO al primer método.

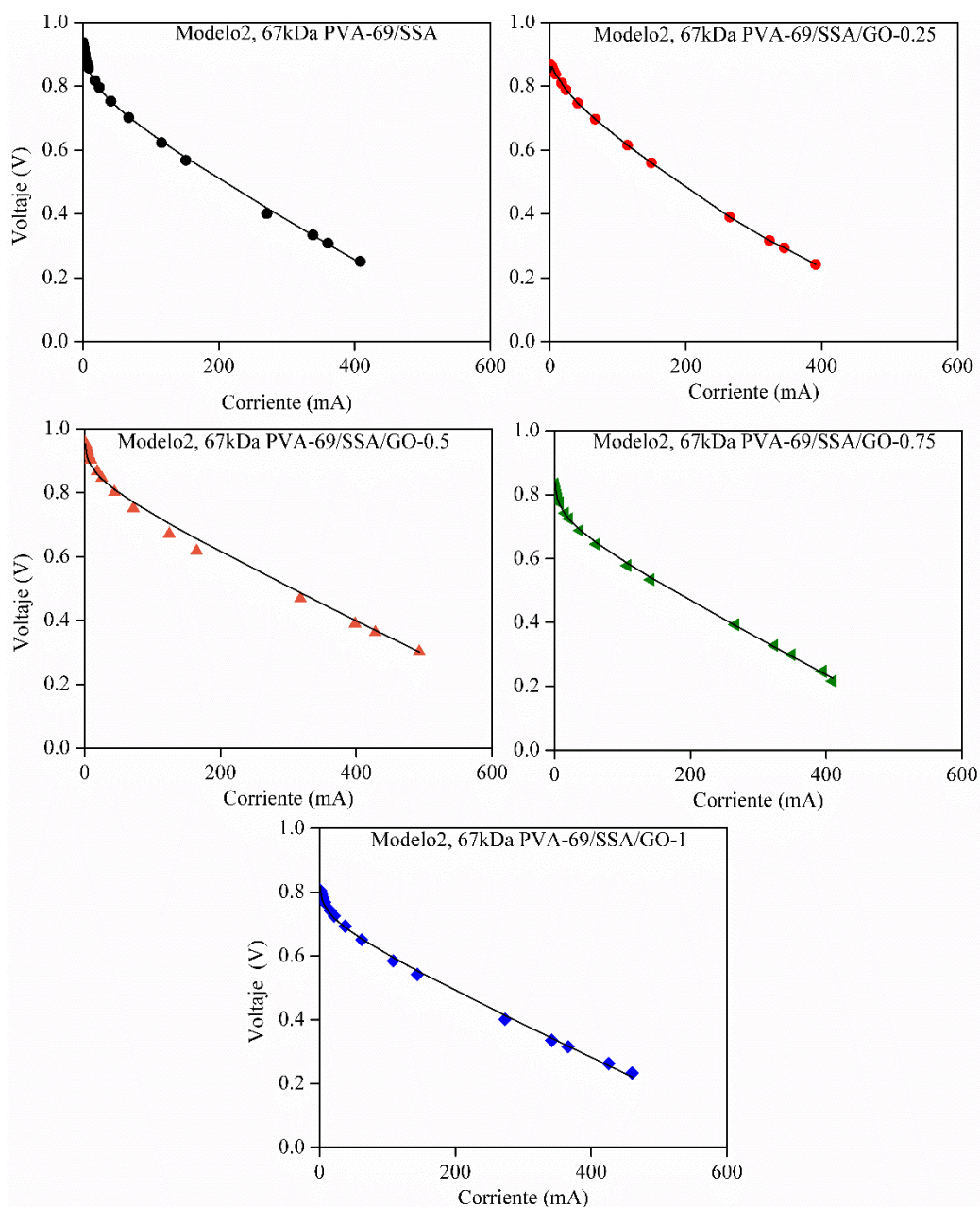


Figura 5. 17 Curvas ajustadas de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO al segundo método.

**Tabla 5. 9** Valores del ajuste para las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO al primer método.

Membrana	$E_{oc}$ (mV)	$b$ (mV)	$i_0$ (mA)	$R$ (m $\Omega$ )	Error (%)
Nafión® 117	938	52.36	5.22	0.94	3.53
67kDa PVA-69/SSA	937	46.00	1.55	1.05	0.95
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,25	860	71.00	2.87	0.57	7.63
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,5	958	45.00	2.34	0.84	1.18
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,75	833	11.32	5.44	1.19	3.73
67kDa PVA-69/SSA/GO-1	808	76.16	15.44	0.68	10.8

**Tabla 5. 10** Valores de ajuste de las curvas de polarización con hidrógeno mediante el segundo método.

Membrana	$E_0$ (mV)	$b$ (mV)	$i_0$ (mA)	$R$ (m $\Omega$ )	Error (%)
Nafión® 117	938	15.5	0.12	1.33	3.61
67kDa PVA-69/SSA	937	38.5	1.12	1.14	0.90
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,25	860	23.5	2.31	1.24	4.11
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,5	958	25.8	0.79	1.00	2.15
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,75	833	11.3	---	1.20	0.97
67kDa PVA-69/SSA/GO-1	808	76.2	15.44	0.69	9.93

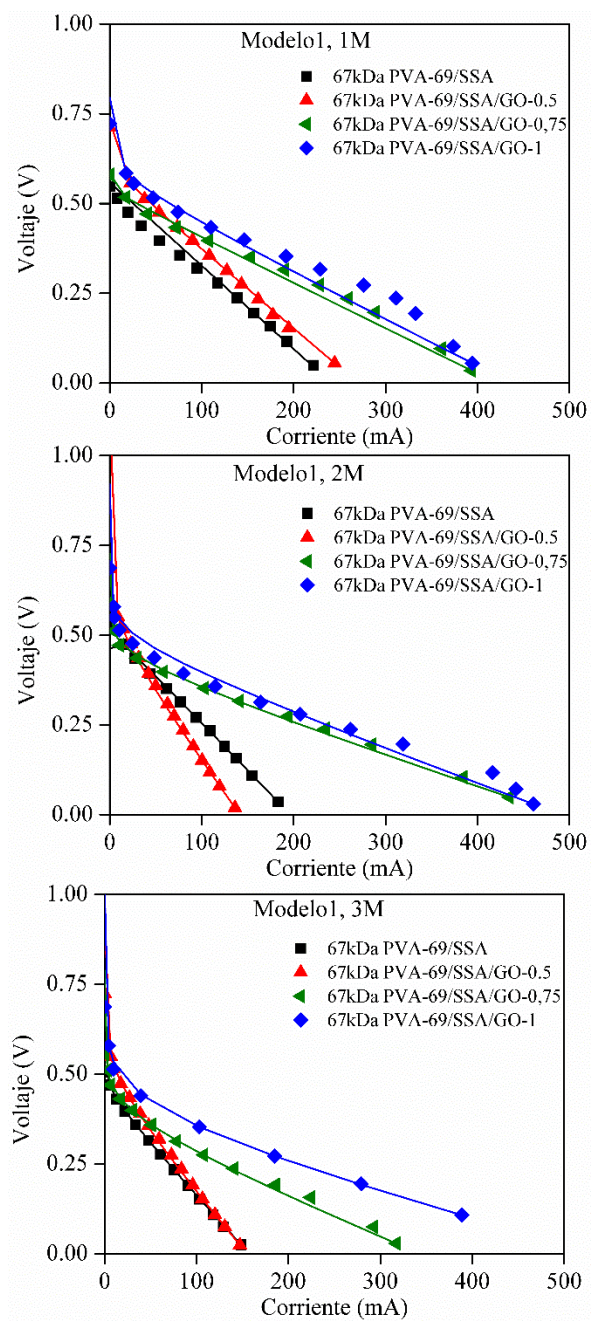


Figura 5. 18 Ajustes según el primer modelo a las curvas obtenidas con metanol.

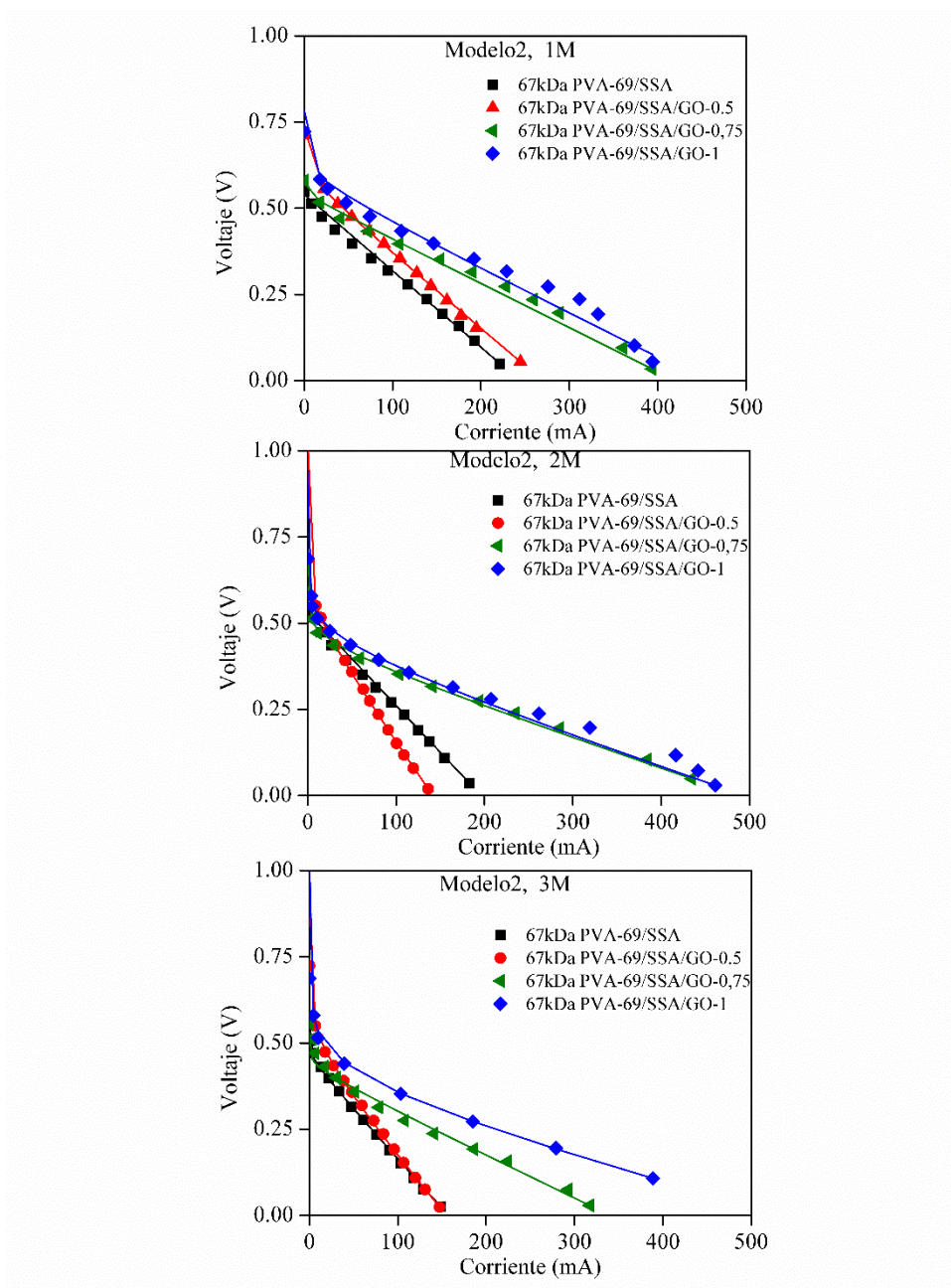


Figura 5. 19 Ajustes de acuerdo al segundo modelo de las curvas obtenidas con metanol.



**Tabla 5. 11** Valores del ajuste para las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO al primer método.

Membrana	M	Eoc (mV)	b (mV)	i <sub>0</sub> (mA)	R (mΩ)	Error (%)
67kDa PVA-69/SSA	1	547.40	0.1	---	2.32	5.03
	2	531.61	----	402.63	2.69	1.87
	3	505.51	16.68	1.31	2.70	3.16
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,5	1	711.68	12.03	---	2.13	1.64
	2	685.67	38.19	0.57	3.36	6.03
	3	724.46	40.50	0.14	2.83	3.15
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,75	1	579.79	4.40	---	1.25	6.46
	2	591.74	24.27	0.17	0.81	4.72
	3	555.87	36.66	0.92	0.99	7.30
67kDa PVA-69/SSA/GO-1	1	723.04	18.96	0.037	1.25	10.53
	2	687.03	30.44	0.13	0.89	10.24
	3	687.82	52.065	0.60	0.60	6.80

**Tabla 5. 12** Valores del ajuste para las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO al segundo método.

Membrana	M	Eoc (mV)	b (mV)	i <sub>0</sub> (mA)	R (mΩ)	Error (%)
67kDa PVA-69/SSA	1	547.40	0.1	40.92	2.24	3.10
	2	531.61	---	317.70	2.71	2.54
	3	505.51	9.06	0.090	2.78	2.24
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,5	1	711.68	12.61	0.003	2.11	1.63
	2	685.67	30.77	0.31	3.52	4.54
	3	724.46	39.92	0.14	2.87	3.12
67kDa PVA-69/SSA/GO-0,75	1	579.79	3.05	----	1.27	6.33
	2	591.74	22.17	0.11	0.82	4.26
	3	555.87	9.60	----	1.20	5.65

---

<b>67kDa PVA-69/SSA/GO-1</b>	1	723.04	16.86	0.03	1.23	9.72
	2	687.03	32.70	0.12	0.84	10.72
	3	687.82	52.43	0.59	0.6	0.89

---

#### 5.4. Resumen de los resultados más relevantes.

A partir de membranas de 67kDa PVA/SSA/GO y 130kDa PVA/SSA/GO se han preparado monoceldas de hidrógeno y metanol. Para las curvas que se han obtenido se han desarrollado dos tipos de ajustes.

Los resultados del primer modelo de ajuste se pudieron usar como valores iniciales con el segundo método, en el que se consigue mayor precisión. Por lo general, se suele conseguir que el valor del error cuadrático medio no supere el 2 %. Los modelos que se han utilizado han demostrado ser un método rápido y dan valores de error lo suficientemente bajos como para considerar validados los resultados.

De acuerdo con el criterio del MPP las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO se pueden ordenar como: 130kDa PVA-85/SSA ( $6.23 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) < 130kDa PVA-69/SSA ( $7.92 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) < 130kDa PVA-85/SSA/GO-1 ( $12.62 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) < Nafión®117 ( $17.30 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) < 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 ( $18.99 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Siguiendo el mismo criterio, las membranas de 69kDa PVA/SSA/GO se pueden ordenar como: 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25 ( $6.46 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) < 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 ( $6.64 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) < Nafión® 117 ( $7.02 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) < 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 ( $7.23 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) < 67kDa PVA-69/SSA ( $9.42 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) < 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 ( $9.71 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

De acuerdo con los rendimientos obtenidos, las mejores membranas para ser utilizadas como electrolitos en la construcción de un *stack* de hidrógeno son la 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 en el caso de las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO y la 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 para la de 67kDa PVA/SSA/GO.

El rendimiento de las monoceldas de metanol se ha visto optimizado para un caudal de  $50 \text{ ml O}_2\cdot\text{min}^{-1}$  y una concentración 1M de metanol. También se ha observado un incremento de la potencia con la carga de GO, probablemente por una disminución en el crossover.

Las membranas en función de la densidad de potencia se pueden ordenar de la siguiente manera: 67kDa PVA-69/SSA ( $8.64 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) < 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 ( $10.47 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) < 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 ( $16.39 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) < 67kDa PVA/SSA/GO-1 ( $19.80 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Por lo tanto, para el diseño de un *stack* de metanol, se considera que lo más adecuado es diseñarlo que funcione con una concentración 1 M de metanol,  $50 \text{ ml O}_2 \text{ min}^{-1}$  y membranas de 67kDa PVA, 30% SSA y 1% GO. Para tener un enfoque global del

diseño del *stack*, se deben conocer los materiales y componentes que constituyen una pila de combustible.

## 5.5.Referencias bibliográficas.

- [1] R. T. Balmer, *Modern engineering thermodynamics*. Academic Press, 2011.
- [2] V. A. Cox, J.D.; Wagman, D.D; Medvedev, "CODATA Key Values for Thermodynamics." Hemisphere Publishing Corp., New York, p. 1, 1984.
- [3] F. D. Chao, J.; Rossini, "Heats of combustion, formation, and isomerization of nineteen alkanols," *J. Chem. Eng. Data*, no. 10, pp. 374–379, 1965.
- [4] Walther Nernst, *Reasoning of theoretical chemistry: Nine papers (1889–1921)" (Begründung der Theoretischen Chemie: Neun Abhandlungen, 1889–1921)*. Frankfurt am Main: Verlag Harri Deutsch, 2003.
- [5] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, and H. Wang, "PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C," *J. Power Sources*, vol. 163, no. 1 SPEC. ISS., pp. 532–537, 2006.
- [6] Z. Qi and A. Kaufman, "Open circuit voltage and methanol crossover in DMFCs," *J. Power Sources*, vol. 110, no. 1, pp. 177–185, 2002.
- [7] W. J. Zhou, S. Q. Song, W. Z. Li, Z. H. Zhou, G. Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, and P. Tsiakaras, "Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: The effect of Sn content on the fuel cell performance," *J. Power Sources*, vol. 140, no. 1, pp. 50–58, 2005.
- [8] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, and J. M. Léger, "Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes," *J. Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 18–24, 2006.
- [9] T. A. Zawodzinski, "A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 7, p. 1981, 1993.
- [10] P. F. B. . O'Hayre Ryan , Won Cha Suk , Colella Whitney, *Fuel Cell Fundamentals*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2009.
- [11] S. Litster and G. Mclean, "PEM fuel cell electrodes," vol. 130, pp. 61–76, 2004.
- [12] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, and D. P. Wilkinson, "A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell," vol. 155, pp. 95–110, 2006.
- [13] Z. Qi and A. Kaufman, "Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 109, no. 1, pp. 38–46, 2002.
- [14] X. Wang, H. Zhang, J. Zhang, H. Xu, X. Zhu, J. Chen, and B. Yi, "A bi-functional micro-porous layer with composite carbon black for PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 474–479, 2006.
- [15] U. Pasaogullari and C. Y. Wang, "Two-phase transport and the role of microporous layer in polymer electrolyte fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 25,

- pp. 4359–4369, 2004.
- [16] A. Z. Weber and J. Newman, “Effects of Microporous Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 4, p. A677, 2005.
  - [17] V. Mehta and J. S. Cooper, “Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing,” vol. 114, 2003.
  - [18] H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan, “Metal bipolar plates for PEM fuel cell-A review,” *J. Power Sources*, vol. 163, no. 2, pp. 755–767, 2007.
  - [19] D. M. Bernardi, “A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 9, p. 2477, 1992.
  - [20] T. E. Springer, T. a. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, “Polymer electrolyte fuel cell model,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 8, pp. 2334–2342, 1991.
  - [21] K. Broka and P. Ekdunge, “Modelling the PEM fuel cell cathode,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 27, no. 3, pp. 281–289, 1997.
  - [22] D. Bevers, M. Wöhr, K. Yasuda, and K. Oguro, “Simulation of a polymer electrolyte fuel cell electrode,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 27, no. 11, pp. 1254–1264, 1997.
  - [23] A. Rowe and X. Li, “Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 102, no. 1–2, pp. 82–96, 2001.
  - [24] T. V. Nguyen, “A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 8, p. 2178, 1993.
  - [25] T. F. Fuller, “Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 5, p. 1218, 1993.
  - [26] H. P. L. H. van Bussel, F. G. H. Koene, and R. K. A. M. Mallant, “Dynamic model of solid polymer fuel cell water management,” *J. Power Sources*, vol. 71, no. 1, pp. 218–222, 1998.
  - [27] S. Um, C.-Y. Wang, and K. S. Chen, “Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 12, pp. 4485–4493, 2000.
  - [28] Z. H. Wang, C. Y. Wang, and K. S. Chen, “Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 94, no. 1, pp. 40–50, 2001.
  - [29] T. E. Springer, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, “Polymer Electrolyte Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 12, p. 3513, 1993.
  - [30] A. Z. Weber, R. M. Darling, and J. Newman, “Modeling Two-Phase Behavior in PEFCs,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 10, p. A1715, 2004.
  - [31] E. Hontañón, M. J. Escudero, C. Bautista, P. L. García-Ybarra, and L. Daza, “Optimisation of flow-field in polymer electrolyte membrane fuel cells using

- computational fluid dynamics techniques,” *J. Power Sources*, vol. 86, no. 1–2, pp. 363–368, 2000.
- [32] J. W. V. Z. S Dutta, S Shimpalee, “Three Dimensional numerical simulation of straight channel PEM Fuel Cells,” *J. Appl. Electrochem.*, pp. 135–146, 2000.
- [33] U. Pasaogullari and C. Wang, “Computational FluidDynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells using Fluent,” *Current*, 2002.
- [34] D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, and S. J. Rowen, “Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 86, no. 1, pp. 237–242, 2000.
- [35] T. Berning and N. Djilali, “Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell - A parametric study,” *J. Power Sources*, vol. 124, no. 2, pp. 440–452, 2003.
- [36] P. T. Nguyen, T. Berning, and N. Djilali, “Computational model of a PEM fuel cell with serpentine gas flow channels,” *J. Power Sources*, vol. 130, no. 1–2, pp. 149–157, 2004.
- [37] M. Hu, A. Gu, M. Wang, X. Zhu, and L. Yu, “Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell: Part I. Model development,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 45, no. 11–12, pp. 1861–1882, 2004.
- [38] G. Squadrito, G. Maggio, E. Passalacqua, F. Lufrano, A. Patti, C. N. R. Itae, S. S. Lucia, and S. Lucia, “An empirical equation for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) behaviour,” pp. 1449–1455, 1999.
- [39] H. Ghadamian and Y. Saboohi, “Quantitative analysis of irreversibilities causes voltage drop in fuel cell (simulation & modeling),” *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 2–3 SPEC. ISS., pp. 699–704, 2004.
- [40] M. G. Santarelli, M. F. Torchio, and P. Cochis, “Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature,” *J. Power Sources*, vol. 159, no. 2, pp. 824–835, 2006.
- [41] S. Renganathan, Q. Guo, V. A. Sethuraman, J. W. Weidner, and R. E. White, “Polymer electrolyte membrane resistance model,” *J. Power Sources*, vol. 160, no. 1, pp. 386–397, 2006.
- [42] D. Cheddie and N. Munroe, “Analytical correlations for intermediate temperature PEM fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 160, no. 1, pp. 299–304, 2006.
- [43] R. F. Mann, J. C. Amphlett, M. A. I. Hooper, H. M. Jensen, B. A. Peppley, and P. R. Roberge, “Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell,” pp. 173–180, 2000.
- [44] D. Candusso, F. Harel, A. De Bernardinis, X. François, M. C. Péra, D. Hissel, P. Schott, G. Coquery, and J. M. Kauffmann, “Characterisation and modelling of a 5 kW PEMFC for transportation applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no.

- 8, pp. 1019–1030, 2006.
- [45] X. Yu, B. Zhou, and A. Sobiesiak, “Water and thermal management for Ballard PEM fuel cell stack,” *J. Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 184–195, 2005.
- [46] M. W. Verbrugge and R. F. Hill, “Analysis of Promising Perfluorosulfonic Acid Membranes for Fuel-Cell Electrolytes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 12, pp. 3770–3777, 1990.
- [47] M. Eikerling and A. A. Kornyshev, “Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 453, no. 1–2, pp. 89–106, 1998.
- [48] T. Van Nguyen and M. W. Knobbe, “A liquid water management strategy for PEM fuel cell stacks,” *J. Power Sources*, vol. 114, no. 1, pp. 70–79, 2003.
- [49] W. B. Gu, “Micro-Macroscopic Coupled Modeling of Batteries and Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 10, p. 3418, 1998.
- [50] S. Mazumder and J. V. Cole, “Rigorous 3-D Mathematical Modeling of PEM Fuel Cells,” pp. 1510–1517, 2003.
- [51] Y. He, X. Li, Z. Miao, and Y. Liu, “Two-phase modeling of mass transfer characteristics of a direct methanol fuel cell,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 29, no. 10, pp. 1998–2008, 2009.
- [52] J. S. Yi, “Multicomponent Transport in Porous Electrodes of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using the Interdigitated Gas Distributors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 1, p. 38, 1999.
- [53] M. Zeroual, S. Belkacem Bouzida, H. Benmoussa, and H. Bouguettaia, “Numerical study of the effect of the inlet pressure and the height of gas channel on the distribution and consumption of reagents in a fuel cell (PEMFC),” *Energy Procedia*, vol. 18, no. 0, pp. 205–214, 2012.
- [54] M. Wöhr, “Dynamic modelling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 3, pp. 213–218, 1998.
- [55] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, “Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate),” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 2, pp. 155–158, 2006.
- [56] P. Costamagna and S. Srinivasan, “Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects,” *J. Power Sources*, vol. 102, no. 1–2, pp. 242–252, 2001.
- [57] M. Ceraolo, C. Miulli, and A. Pozio, “Modelling static and dynamic behaviour of proton exchange membrane fuel cells on the basis of electro-chemical description,” *J. Power Sources*, vol. 113, no. 1, pp. 131–144, 2003.

- [58] N. Wagner, “Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, no. 8, pp. 859–863, 2002.
- [59] M. U. Iftikhar, D. Riu, F. Druart, S. Rosini, Y. Bultel, and N. Retière, “Dynamic modeling of proton exchange membrane fuel cell using non-integer derivatives,” *J. Power Sources*, vol. 160, no. 2 SPEC. ISS., pp. 1170–1182, 2006.
- [60] X. Yuan, J. C. Sun, H. Wang, and J. Zhang, “AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack. Part II: Individual cell impedance,” *J. Power Sources*, vol. 161, no. 2, pp. 929–937, 2006.
- [61] 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 SPEC. ISS., pp. 119–125, 2006.
- [62] M. Boillot, C. Bonnet, N. Jatrudakis, P. Carre, S. Didierjean, and F. Lapique, “Effect of gas dilution on PEM fuel cell performance and impedance response,” *Fuel Cells*, vol. 6, no. 1, pp. 31–37, 2006.
- [63] 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, 2006.
- [64] U. Reggiani, L. Sandrolini, and G. L. Giuliattini Burbui, “Modelling a PEM fuel cell stack with a nonlinear equivalent circuit,” *J. Power Sources*, vol. 165, no. 1, pp. 224–231, 2007.
- [65] J. Kim, “Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 8, p. 2670, 1995.
- [66] R. M. W. Lasdon Leon S., Fox Richard L., “Nonlinear optimization using the generalized reduced gradient method,” *Rev. française d’automatique, informatique, Rech. opérationnelle.*, vol. 8, no. 3, pp. 73–103, 1974.



## Capítulo 6

# Diseño del stack

6.1.	Componentes de la pila de combustible. ....	207
6.2.	Implementación del <i>stack</i> . ....	211
6.3.	Dimensionado y construcción de la monocelda. ....	214
6.4.	Diseño y selección de los elementos físicos del sistema. ....	243
6.5.	Referencias bibliográficas. ....	250



A lo largo de los capítulos de esta tesis doctoral se ha modelizado en primer lugar el electrolito parametrizando su comportamiento en base a las propiedades físicas que lo caracterizan como la conductividad iónica, la conductividad protónica, etc. En segundo lugar se ha modelizado el comportamiento de estas membranas en una monocelda, lo que ha permitido calcular la potencia máxima que se alcanza con estos electrolitos y la concentración óptima de metanol. Finalmente, en este capítulo se van a diseñar un *stack* para alimentar un motor eléctrico en un vehículo de radiocontrol. Con tal fin se ha diseñado y construido una monocelda con las dimensiones requeridas para que se instale en el vehículo de radiocontrol. Para describir la metodología que se ha seguido para llegar al diseño del *stack* se ha considerado describir primero los elementos que componen la pila de combustible, puesto que son los que se habrá que adaptar para la aplicación concreta elegida.

### **6.1. Componentes de la pila de combustible.**

Una pila de combustible está constituida por diferentes elementos de naturaleza y funciones distintas. Como se dan dos tipos distintos de conducción de cargas, se necesitan materiales con características específicas. Para el circuito interno de protones, una membrana permeable a iones hidronio es decir, el electrolito; para el circuito externo de electrones los electrodos.

#### ***El electrolito***

La función del electrolito es transportar los protones del ánodo al cátodo. La conductividad protónica se debe a la presencia en la estructura molecular de la membrana que constituye el electrolito de ciertos grupos funcionales que le dotan de capacidad para transportar iones. Este proceso se puede dar mediante dos mecanismos: el mecanismo vehicular y el mecanismo de Grotthuss. En el mecanismo vehicular el agua y los iones de hidrógeno forman complejos como el hidronio ( $H_3O^+$ ). Estos complejos hacen las veces de vehículos de protones a través de la ruta que se forma por las regiones hidratadas [1]. Por otra parte, los iones de hidrógeno se pueden transportar por el mecanismo de Grotthuss, también conocido como “proton hopping” (salto de protones). En este proceso, los protones en exceso saltan entre las moléculas a través de puentes de hidrógeno.

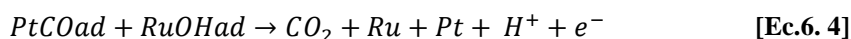
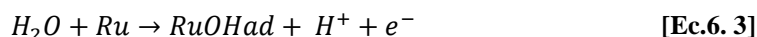
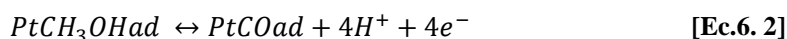
#### ***Los electrodos***

Los electrodos son materiales eléctricamente conductores y porosos, normalmente de carbono. Si bien el electrolito se usa como separador activo y selectivo en la pila, es en los electrodos donde se da la reacción RedOx. La estructura típica en un electrodo de FC se compone de una capa de catalizador (catalyst layer, CL), una capa microporosa (microporous layer, MPL) y una capa macroporosa [2]. Esta última se suele llamar también capa difusora de gas (gas diffusion layer, GDL). La CL se ubica entre la membrana electrolito y la MPL. La principal función de esta capa es crear una gran superfi-

cie activa para que se puedan dar las reacciones electroquímicas. Esto se consigue mediante una estructura muy porosa que no solo aumenta el área superficial sino que también permite el transporte de fluido a los sitios de reacción. Dada la naturaleza misma de la electroquímica de la pila, para que el área activa sea efectiva es necesario que se pongan en contacto tres fases (punto límite triple) y la conducción de protones y electrones.

Actualmente, los electrocatalizadores que se usan para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) están basados o en platino puro, Pt, o aleaciones de platino. En los últimos años las aleaciones de platino han demostrado tener mejor actividad catalítica y mayor duración que el platino puro. Para poder comercializar las DMFC, y PEMFC en general, se está intentando reducir la cantidad de Pt por debajo de  $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Se ha demostrado que reducir el tamaño de partícula, por debajo de los 2-3 nm, con el fin de mejorar la actividad catalítica no es efectivo, ya que lo que realmente se da es la desactivación de la superficie activa [1].

Los requisitos que se le exigen al electrocatalizador de la reacción de oxidación del metanol (MOR) son diferentes. El monóxido de carbono (CO) se forma como intermedio. Desafortunadamente el CO se absorbe fácilmente en la superficie del Pt, desactivando los sitios activos, y disminuyendo la velocidad de reacción. Se ha encontrado que añadiendo rutenio al Pt, se mejora la oxidación del CO a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y la tolerancia del catalizador de Pt al CO, esto se puede ver en el siguiente mecanismo de reacción [3]:



La distribución de los reactivos y retirada de productos se realiza gracias a la capa difusora de gas GDL y la capa microporosa MPL. La estructura macroporosa de la GDL se suele obtener a base de un sustrato de fibra de carbono recubierto de politetrafluoroetileno PTFE (Teflón®), mientras que la estructura microporosa de la MPL se hace uniendo partículas de polvo de carbón a PTFE en polvo. Los diferentes tamaños de poro se manifiestan de manera significativa en la resistencia mecánica y en las propiedades de transporte de fluidos, calor y electrones. En ambos casos, el PTFE se usa para conseguir una fracción hidrofóbica y determinadas morfologías de poro. Con una estructura con poros hidrofóbicos se mejora el transporte de fluidos ya que no se permite que el agua entre en contacto con la capa.

En el cátodo, los poros hidrofóbicos de la GDL ayudan a evitar un exceso de agua líquida en las zonas que tocan la placa bipolar, donde se tiende a condensar debido a los poros hidrofílicos y a los gradientes de temperatura. Si se da una excesiva acumulación de agua líquida se puede llegar a obstruir los poros y con ello el transporte de aire a la CL, y consecuentemente se reduce el rendimiento de la celda. Por otra parte, se ha demostrado experimentalmente que con una MPL se puede mejorar el rendimiento a altas densidades de corriente. El grado en que se alcanza este hecho depende de la fracción de PTFE, el tipo de polvo de carbono y la fracción de poro hidrofóbico [4],[5]. En ciertos estudios con modelos matemáticos se sugiere que con la MPL se mejora el transporte de oxígeno en la GDL, al modificar el flujo del agua hacia la membrana que de otra manera inundaría la GDL, y también el transporte de electrones al aumentar la conductividad y reducir la resistencia de contacto [6],[7].

En el ánodo de las DMFC, la situación que se da es completamente la opuesta. El combustible se encuentra en estado líquido y uno de los productos en estado gaseoso. En estas condiciones ambientales, en la GDL se mejora el transporte hacia la CL y simultáneamente se desplaza la fase gas. En la MPL se evita que la fase líquida sea transportada a la CL. De esta manera se limita el excesivo cruce de agua y metanol.

### ***Las placas bipolares***

Con el conjunto de electrodos y electrolito se prepara el llamado montaje membrana-electrodo (MEA) y se debe colocar dentro de una estructura para poder suministrar los reactivos de manera adecuada. En una monocelda de combustible, las placas de flujo sólo se tiene canales por una cara; mientras que en las pilas en las que hay más de una membrana, se han hecho surcos en ambas caras, las que se llaman placas bipolares. Las funciones de las que se encargan son:

- Distribución de combustible y oxidante.
- Separación individual de las celdas.
- Recoger la corriente eléctrica.
- Humidificar los gases y transportar la humedad fuera de cada celda

En las placas bipolares en DMFC se requieren condiciones físicas y químicas prácticamente iguales a las de las PEMFC, tal y como se recoge en la literatura [1], [8] :

- Alta compatibilidad química.
- Conductividad eléctrica  $< 0.01 \text{ cm}^2$ .
- Conductividad térmica tan alta como sea posible.

- Resistencia a la corrosión  $< 0.016 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .
- Resistencia a la compresión  $>151.685 \text{ kPa}$ .
- Densidad  $<5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Por esta razón se trata de la parte más densa de la pila de combustible y se relaciona directamente con la energía gravimétrica/volumétrica y densidad de potencia. Debido a esto, en aplicaciones de vehículos se requiere que las placas se puedan producir lo más ligeras y resistentes posibles por lo que su diseño y selección de material de fabricación son factores críticos. Normalmente las placas bipolares se fabrican con materiales conductores de la electricidad y resistentes a la corrosión (Las condiciones en el interior de la pila de combustible son muy corrosivas con calor, presión y pH muy bajo) como (Acero, titanio, etc.), metales recubiertos (Níquel, oro, etc.) y composites de grafito. También se puede utilizar grafito, con el que se cumplen la mayoría de los criterios de diseño, a pesar de su precio y que presenta dificultades para ser procesado por su baja resistencia mecánica.

Las placas de metal se pueden mecanizar bien, tanto por Control Numérico por Computador (CNC) como por prensado, y son adecuadas para la producción en masa. La resistencia a la corrosión es crítica en estos materiales, por eso se pueden encontrar con un recubrimiento protector (Grafito, metales nobles, platino, paladio, carbón, etc.) para evitar la corrosión por poros y mejorar la conductividad eléctrica. A parte de problemas de corrosión en las placas también se han dado problemas de envenenamiento del electrocatalizador y formación de capas pasivas [9].

Las placas de composite carbón-grafito se preparan con resinas termoplásticas o termoestables con rellenos conductores. Se trata de materiales químicamente estables para las pilas de combustible, con prácticamente las mismas propiedades del grafito puro aunque su conductividad eléctrica sea algo menor. La construcción y el diseño de las placas resultan en una solución de compromiso entre las propiedades funcionales del material y la capacidad de técnica del fabricante. A la hora de diseñarlas se han de considerar las tolerancias, densidad, rigidez y la variación de volumen del material.

### ***El sistema de cierre***

El diseño de los cerramientos de la celda/*stack* y los parámetros del montaje se trata de otro factor que afecta directamente al funcionamiento de la pila. La presión de contacto debe ser la adecuada para mantener unidos todos los componentes, evitar fugas y minimizar la resistencia de contacto entre capas.

Una de las características que se ve influenciada por el par de apriete es la conductividad eléctrica ya que afecta a la resistencia de contacto entre las superficies de las placas

bipolares y la capa difusora. Esta resistencia de contacto se traduce en una pérdida de voltaje en la pila. Se puede decir que, de manera global, la resistencia eléctrica dependen de las características de la superficie entre la placa y la GDL y del par de apriete. Con demasiada presión se puede impedir el flujo a la GDL o dañar el MEA, romper la estructura porosa y obstruir el paso al difusor de gas<sup>1</sup>. En todos los casos, si la presión de cierre no es la adecuada se puede llegar a reducir el rendimiento de la pila. En cada *stack* se tiene una presión de montaje única debido a los diferentes materiales de la pila y a su diseño. La fuerza necesaria para cerrar el *stack* es igual a la fuerza requerida para comprimir las capas de la pila sin que se llegue a impedir el flujo. Si la presión que se usa es desigual o inadecuada se pueden llegar a dar problemas de fugas, oxidación no controlada y a elevar el valor de la resistencia de contacto.

El método al que se recurre con más frecuencia para cerrar una pila de combustible es mediante tornillos. Los materiales atornillados aguantan mayores momentos al poner en contacto las superficies y se consigue que los momentos cortantes se distribuyan por todas las capas. Al apretar los tornillos se comprime el material, se mejora la interacción interfacial y la rigidez del *stack*.

Para conocer la presión de apriete del *stack* se tiene que saber el par de apriete óptimo de los tornillos. Los factores que afectan al par son la forma, asiento del tornillo, filo, espesor de las capas del *stack*, material y número. Para determinar correctamente la presión ideal de apriete de un *stack* de pila de combustible se ha de estimar inicialmente la rigidez de los materiales entre los que van a estar los tornillos. En el valor total se incluye la rigidez compresiva de los materiales bajo la cabeza del tornillo en serie con la de la interfaz física, que aumenta con la presión, y la del material roscado. Para determinar el valor de la sección cónica bajo la cabeza del tornillo, el primer paso que se da es el cálculo de ese valor por capa de material en el *stack*. Cuando se hace el escalado del *stack* se ha de considerar que al aumentar el término de potencia, se aumenta también la longitud del tornillo y el diámetro del cono de esfuerzos pero se disminuye su rigidez y la del *stack*, aunque el cambio se da más despacio que en el tornillo.

## 6.2. Implementación del *stack*.

Conforme a la información que se ha descrito a lo largo de los capítulos anteriores, el diseño y selección de materiales para construir un *stack* de pila de combustible se trata de un problema de carácter multifactorial, en el que se deben tener las siguientes consideraciones:

---

<sup>1</sup> Si se comparan por espesor los componentes de la pila, es en el MEA donde se puede encontrar el menor espesor y resistencia mecánica.

- Los reactivos se deben distribuir uniformemente por todas y cada una de las celdas, para ello se selecciona y propone un diseño de canales de flujo.
- La distribución de temperatura debe ser uniforme en todo el *stack*. Este punto se consigue al utilizar el mismo líquido combustible como refrigerante y con un diseño de pila compacto.
- En las membranas no se deben dar condiciones de falta ni exceso de humedad.
- Las pérdidas óhmicas se deben reducir al mínimo.
- No deben existir fugas en el *stack*.
- Todo el montaje del *stack* debe ser robusto para poder soportar el ambiente de trabajo de la aplicación.

Todas estas consideraciones se plantean como limitaciones en la construcción de los elementos de la pila. El desarrollo que se ha seguido para realizar el diseño del *stack* se ha fundamentado en los siguientes puntos:

- Término de potencia: el *stack* debe cumplir las prestaciones requeridas por camión teledirigido.
- Término técnico: Con un diseño sencillo se pueden fabricar piezas más rápida y económicamente, permitiendo implementar mejoras.
- Término económico: Ligado con el punto anterior, el *stack* se debe poder construir considerando la disponibilidad de materiales pero sin comprometer aspectos como la robustez ni la potencia.

#### ***Descripción de la aplicación.***

El diseño del *stack* de pila de combustible se centra en una maqueta de camión teledirigido, que se muestra en la Figura 6. 1.





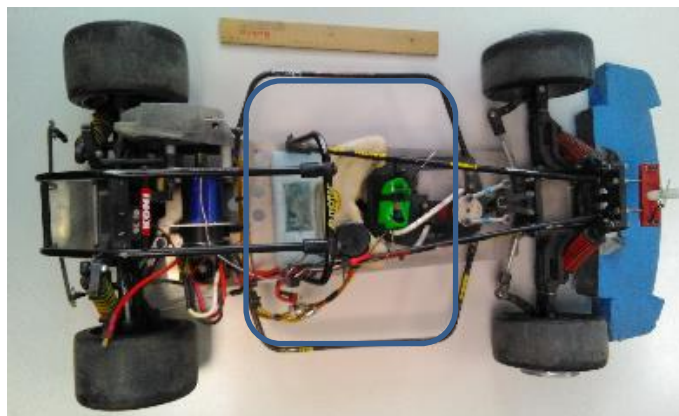
**Figura 6. 1 Maqueta del camión.**

Esta maqueta de radiocontrol se adquirió con un MCI de 2.2 CV, que se substituyó por un sistema eléctrico con baterías de litio y un motor sin escobillas, modelo KB45-08XL [10], cuyas características se describen en la Tabla 6. 1.

**Tabla 6. 1 Características del motor eléctrico.**

RPM/V	Peso (gr)	Diámetro eje (mm)	Tamaño (mm)	Vmax (V)	Corriente sin carga (@7.4V) (A)	Pmax (W)	R (mΩ)
1600	557	6	77x45	31	3.8	3528	367

Cuando se realizó la conversión al sistema eléctrico se utilizaron como fuente principal de energía dos *packs* de baterías de polímero-litio (14.8V, 4.5A, Turnigy [11]). El objetivo es reemplazar estos *packs* por un sistema de pilas de combustible. En la Figura 6. 2 se muestra el espacio disponible de aproximadamente 400x300x100 mm, para colocar el *stack* de manera que no se ocupe más espacio.



**Figura 6. 2 Vista de planta de la maqueta. La ubicación disponible para los *stacks* se muestra con el rectángulo azul.**

### **6.3.Dimensionado y construcción de la monocelda.**

En el siguiente apartado se describen los conceptos sobre los que se diseñan cada una de las secciones de una pila y los criterios para la selección de materiales de construcción.

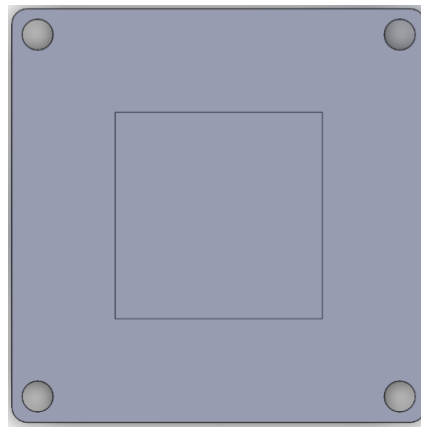
En la Tabla 6. 2 se reúnen las especificaciones técnicas de la pila de combustible que se quiere construir:

**Tabla 6. 2 Características técnicas de la pila de combustible.**

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>
Presión de trabajo	0-2,5 bar
Reactivos	H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> -aire, alcohol-O <sub>2</sub> , alcohol-aire.
Temperatura máxima de trabajo	393 K
Platos conductores	Patrones de flujo personalizables.

**M.E.A.**

Las membranas se recortan en cuadrados de 70 mm de lado. Los GDL que se usan son de tela de carbón con un área de 25 cm<sup>2</sup> y una carga de 4 mg·cm<sup>-2</sup> de electrocatalizador Pt/Ru [12]. La superficie activa que se pone en contacto directo con la tela de carbón es de 25 cm<sup>2</sup>, Figura 6. 3; se deja 1 cm a cada lado del GDE para que se pueda utilizar como sello estanco.



**Figura 6. 3 Membrana con las capas difusoras en el centro.**

**Placas bipolares**

Los materiales que se utilizan en la fabricación de las placas electrodo (placas de flujo) se pueden dividir en tres grandes grupos: metales, grafito y composites de carbono. La elección de un material u otro es siempre una solución de compromiso ya que no hay un material con el que se satisfagan todas las solicitudes de la pila, aunque el problema se puede reducir básicamente a dos variables, mecanizado y conductividad eléctrica. Los metales se mecanizan fácilmente pero no tienen muy buena conductividad y se pueden oxidar. El grafito es un buen conductor pero su mecanizado es complicado. A los composites se les puede dar prácticamente cualquier forma pero sus propiedades eléctricas no son las más adecuadas.

Para esta aplicación se decidió optar por una solución intermedia. Para los canales de flujo se usó grafito por sus buenas propiedades eléctricas y de resistencia a la corrosión. Pero, dadas las dificultades de mecanizar, se decidió utilizar juntas de grafito laminado. Este material es adecuado como colector de corriente en *stacks* de PEMFC [13]. Las propiedades químicas de la lámina de grafito son comparables a la del grafito pero se trata de un material flexible. Su viabilidad técnica y económica es adecuada

para las placas bipolares [14]. No obstante, estas placas se han usado en PEMFC y se demostró que eran necesarios pasos adicionales en el proceso de fabricación para disminuir la permeabilidad de los gases. En el caso de las DMFC, esto no sería necesario ya que la permeabilidad gaseosa no es un factor crítico cuando se usa combustible líquido.

El material que se adquirió para fabricar las placas de flujo fue el laminado SLS de la compañía Klinger. Este material se compone de 3 mm de grafito con un inserto de 0.1 mm de acero inoxidable AISI 316. Este refuerzo se considera útil a la hora de realizar el mecanizado y para dotar de rigidez y estanqueidad al *stack*. De esta manera se consigue aunar dos propiedades distintas de los materiales de grafito y metálicos.

En la Tabla 6. 3 se resumen las especificaciones técnicas del material [15]:

**Tabla 6. 3 Propiedades de la junta de grafito (1.5mm).**

Característica	Valor
Compresibilidad ASTM F36A	40%
Recuperación ASTM F36A	15%
Fuga de gas de acuerdo con DIN3535/6	<0.5 ml·min <sup>-1</sup>
Densidad	1 g·cm <sup>-3</sup>
Pureza	Min. 98%

El siguiente punto que se tiene que considerar sobre las placas de flujo es el diseño de los canales de flujo que se quieren poner. Esto se trata de un hecho crítico para el rendimiento óptimo de las FC ya que de ello depende en gran medida la correcta distribución de fluidos. Las configuraciones básicas de canales que más frecuentemente se encuentran en PEMFC y DAFC son interdigitado, en paralelo y en serpentin. La geometría de los canales de flujo influye en los caudales y en los coeficientes de transferencia de masa de los reactivos. Por tanto, se deben diseñar para proporcionar una correcta humidificación y una transferencia de masa uniforme a la capa de catalizador a través del difusor de gas. La situación en la DAFC se presenta un poco más complicada que en las PEMFC, ya que en el cátodo algunos canales se pueden inundar completamente de líquido, mientras que en el ánodo los canales se pueden bloquear por la presencia de gas. En algunos casos, como son las pilas de combustible a pequeña escala, se puede evitar usar canales de flujo y optar directamente por utilizar procesos de difusión ambientales (apodadas pilas que “respiran”).

En un patrón interdigitado los canales se hacen discontinuos, es decir, que no se comunican directamente entrada con salida al tener un extremo cerrado. La característica

particular que se presenta en este diseño es su elevada pérdida de presión. Esto se hace para forzar al reactivo a fluir bajo presión a través del material poroso por debajo la placa que no se ha rebajado para formar el canal, hasta alcanzar el canal más próximo conectado al colector del *stack*. Con este diseño se retira efectivamente el agua del electrodo, evitando la inundación y mejorando el rendimiento en PEMFC [16],[1].

En muchas pilas de combustible, los canales se disponen de manera paralela, haciendo que la pérdida de presión a lo largo del canal sea la misma que en todo el patrón de flujo pero se pueden dar problemas de heterogeneidades en el flujo. En un canal típico, el gas se mueve de un extremo al otro a una velocidad media. La fuerza impulsora del fluido es la diferencia de presión entre la entrada y la salida. Al aumentar la pérdida de presión se aumenta la velocidad. La pérdida de presión se puede aproximar usando las ecuaciones de flujo incompresible en una tubería.

En el patrón en serpentina se unen de manera continua la entrada y salida de gas. La ventaja que se presenta con este diseño es que se permite alcanzar toda el área activa del electrodo al eliminar los volúmenes muertos (flujo estancado). La desventaja que se presenta es el descenso gradual del perfil de concentración a lo largo del canal a medida que se agota el reactante y se aumenta la pérdida de presión. La solución de compromiso que se suele alcanzar es combinar el flujo en un campo de serpentines paralelos. Las pérdidas de presión que se dan siguen siendo mayores que en el flujo paralelo (por el largo recorrido que se tiene) y se puede complicar la recirculación de combustible pero son efectivos cuando se tiene que retirar burbujas de gas que se van formando en la DMFC. Cuando se trabaja con pilas de combustible de alcohol, muchas veces se utiliza un patrón de serpentina en el ánodo, para conseguir aprovechar mejor el combustible y un patrón de canales paralelos en el cátodo, para que se arrastre la humedad de manera efectiva. Es importante que se arrastre el gas generado para que no se bloquee el flujo de combustible y se seque la pila.

La sección de los conductos que se graban en las placas de flujo se puede hacer de distintas geometrías como trapezoidal, triangular o circular aunque la que se da con más frecuencia es la de corte rectangular. La acumulación de agua en la celda se puede ver influenciada por el cambio en la forma del canal y esto, en consecuencia, puede afectar al caudal. En un canal de sección redonda, el agua se condensa formando una película en el fondo del canal, y en canales estrechos el agua se acaba condensando en pequeñas gotas. El tamaño y forma de las gotas de agua depende de la hidrofobicidad del medio poroso y las paredes de los canales.

Las dimensiones de los canales se determinan en gran medida del diseño total del *stack* y de su tamaño. Con unos canales anchos se puede tener un buen contacto con la capa de catalizador, se reducen la pérdida de presión y se mejora la retirada de agua. Sin embargo, si el canal es demasiado ancho, se puede dar la falta de contacto con el MEA. Si se usa un espaciado entre canales ancho, se puede mejorar la conductividad de la placa ya que se mejora el contacto con el difusor pero se reduce el área expuesta a los reactivos y se promueve la acumulación de agua. La geometría de los canales se trata

también de una solución de compromiso entre la zona expuesta del MEA y la zona de contacto con la placa. Que se encuentre la proporción adecuada costillas/canales a lo largo del surco sigue siendo un reto. Con frecuencia, se usa como referencia la ratio abierta y se define como:

$$OR = \frac{w_{canal}}{w_{canal} + w_{costilla}} \quad [\text{Ec.6. 5}]$$

Donde  $w$  es el ancho. Se ha demostrado experimentalmente [17] que la ratio influye en la resistencia de contacto, las pérdidas óhmicas, el transporte de electrones, el flujo bifásico, las pérdidas de transporte en la GDL, el crossover de metanol y finalmente, el rendimiento de la pila.

Todos los estudios de fluidos se llevaron a cabo con la ayuda del programa SolidWorks® en concreto utilizando el complemento Fluidynamic Wizard. En este complemento se añaden un gran número de características para hacer el estudio una tarea sencilla y eficiente. La metodología que se ha seguido para las actividades de modelización se esquematiza en la Figura 6. 4 que se detallará en los siguientes apartados. De acuerdo con las dimensiones que se tienen en cuenta para el área de electrodo y el espesor del material, los canales se diseñan con una profundidad de 1 mm y un ancho de 3 mm. Las geometrías que se han estudiado consisten en una placa hueca, que se utiliza como punto de partida, una geometría “por puntos”, una en serpentín y una derivada de canales paralelos, Figura 6. 5.

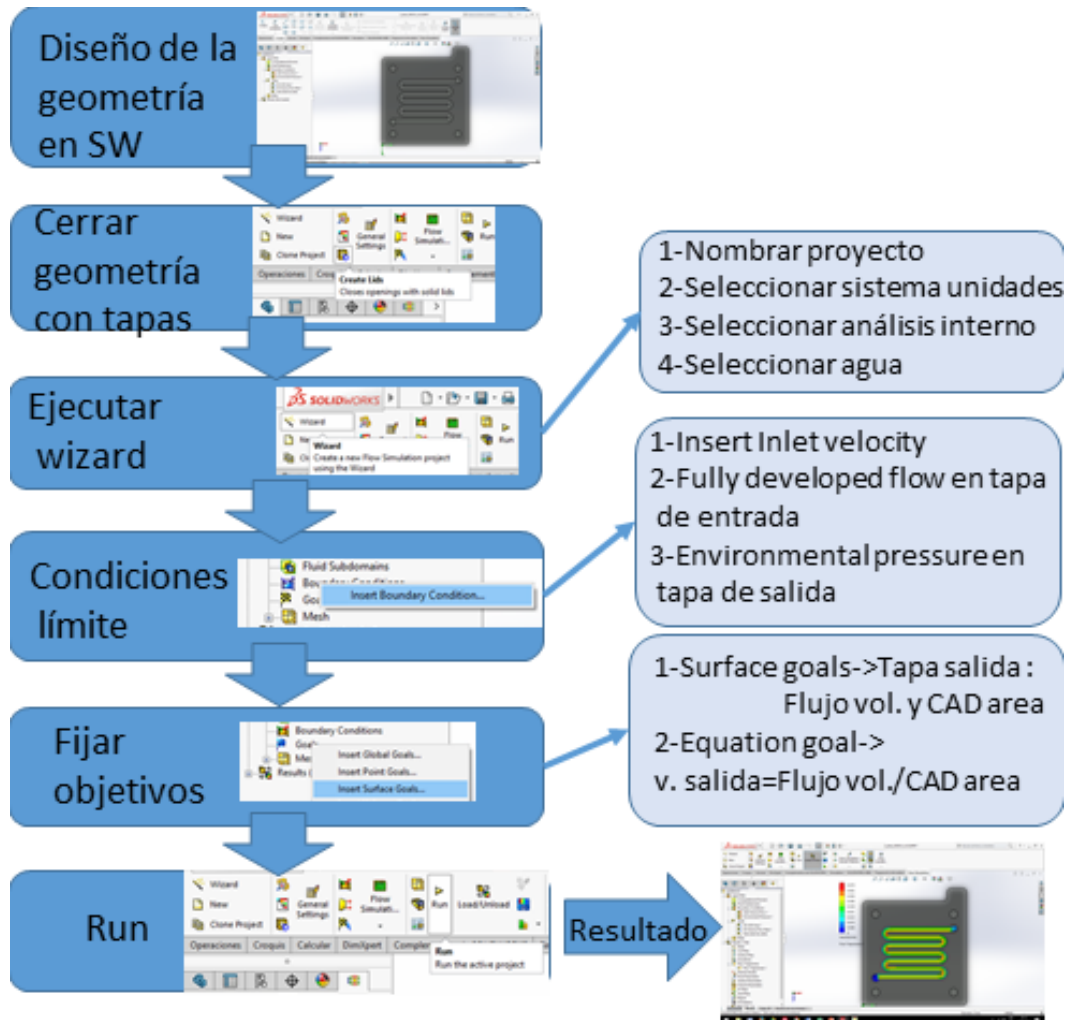
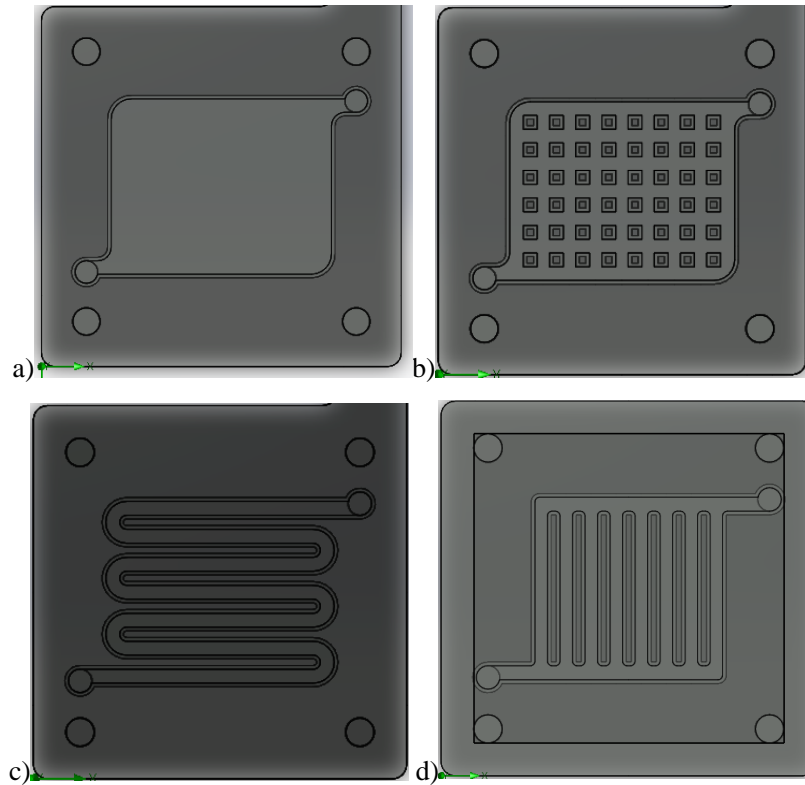


Figura 6. 4 Esquema general del proceso de cálculo fluidodinámico.



**Figura 6. 5 Geometrías de canal para el estudio a) hueco, b) puntos, c) serpentin y d) paralelo.**

#### *Uso del complemento Fluid Dynamic Wizard*

Inicialmente se construye la geometría de la placa utilizando el *software* de SolidWorks®. Una vez se tiene discretizada, se deben colocar dos tapas en las caras de la placa con la herramienta de “Create lid” del programa para poder tener un volumen cerrado, Figura 6. 6. A continuación se selecciona el “Wizard” (Flow Simulation) y se sigue el proceso en el que se nombra el proyecto, se selecciona el sistema internacional de unidades, se especifica que el análisis se va a realizar por el interior de la figura, ya que se va a realizar por el interior del canal y como fluido se selecciona el agua, por ser sus propiedades lo más parecidas a la disolución de metanol que se ensaya en las celdas, Figura 6. 7. Con esto se tiene inicializado el problema.



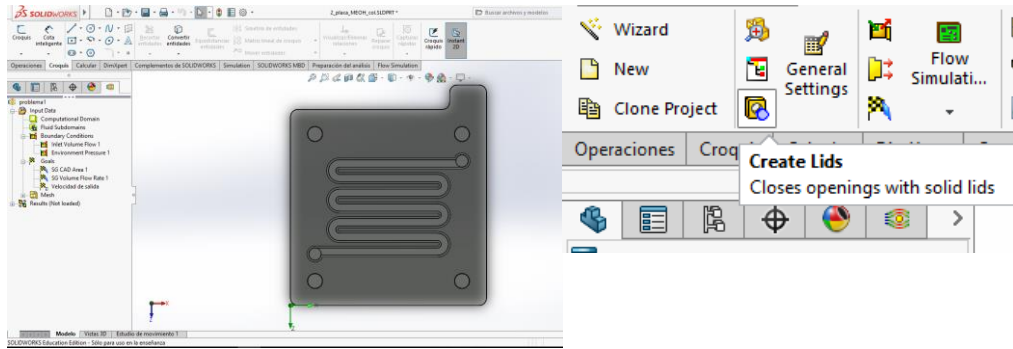


Figura 6. 6 Cerrado de la figura con tapas.

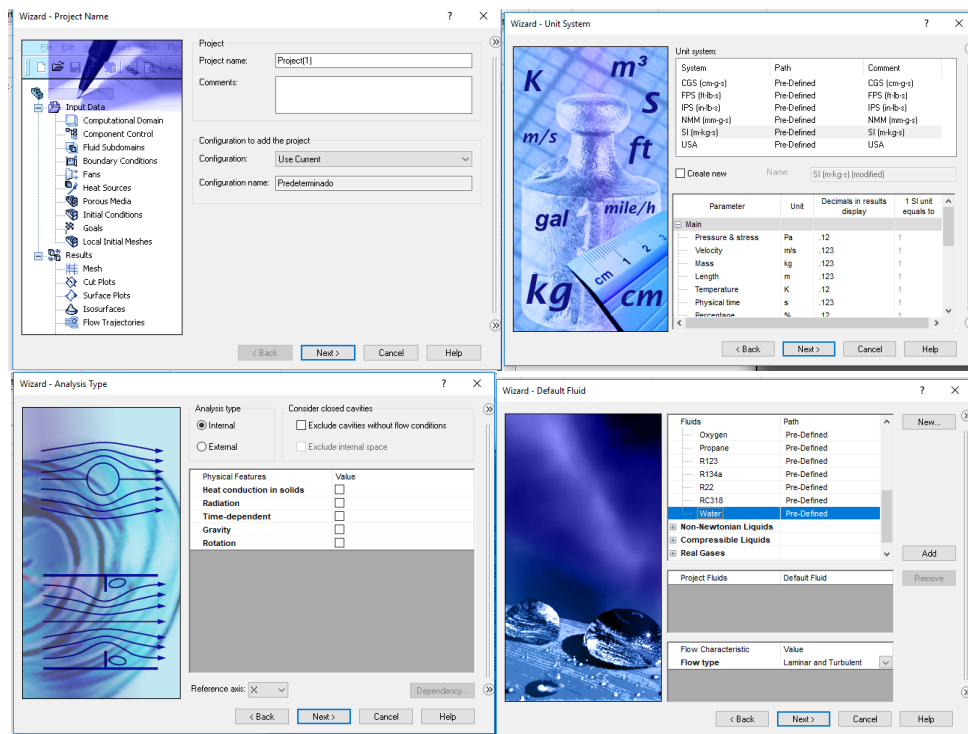


Figura 6. 7 Secuencia de etapas del Flow Simulation de SW.

### Condiciones límite

Seguidamente se tiene que definir las condiciones límite en el problema. En la superficie que se selecciona como la entrada de fluido se escoge la velocidad límite como la variable a resolver. También se escoge la opción de flujo completamente desarrollado, Figura 6. 8.

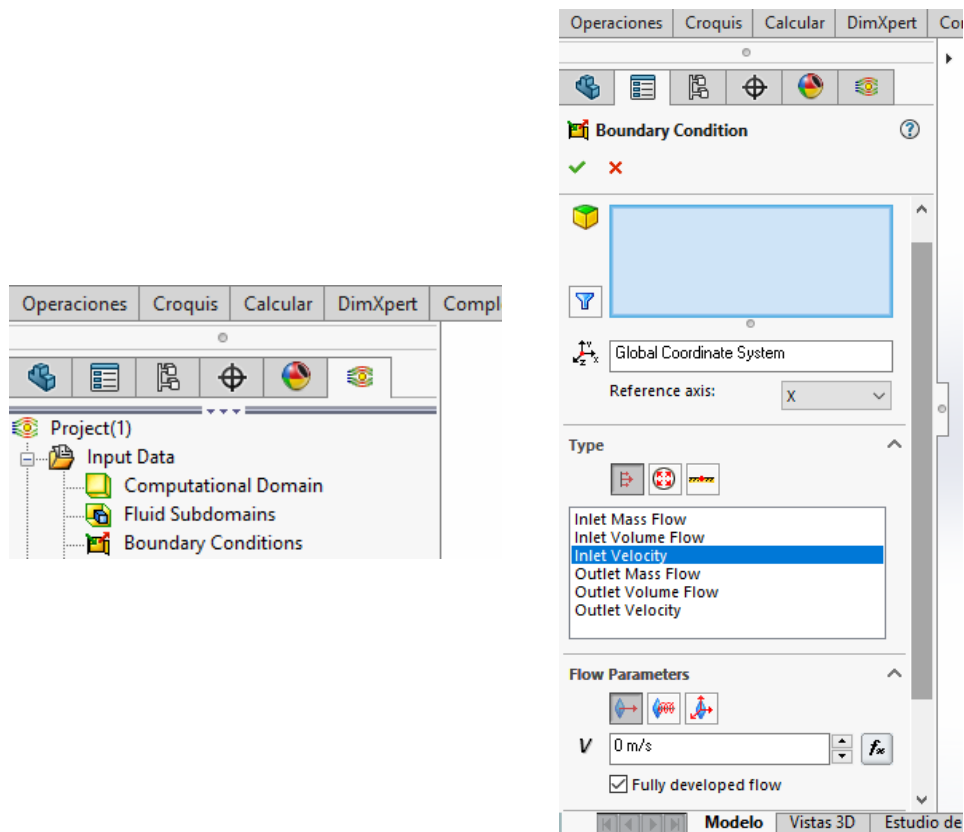


Figura 6. 8 Sección de condiciones límite del programa.

En la superficie de salida se imponen las condiciones de presión atmosférica (1 atm) ya que los fluidos se evacúan a la atmósfera.

### Objetivos del problema

Como variables en las superficies objetivo se seleccionan en la tapa de salida el caudal volumétrico (Volume flow rate) y el área (CAD area), Figura 6. 9.

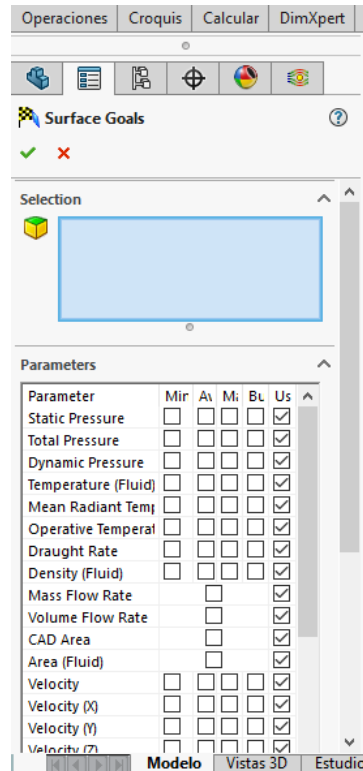


Figura 6. 9 Sección de superficies objetivo.

La ecuación objetivo que se tiene que resolver en este tipo de estudio se define tal que:

$$v_{salida} = \frac{Q}{A}, [m/s] \quad [\text{Ec.6. 6}]$$

Siendo Q el caudal volumétrico del fluido (agua), 1.6, 3, 5, y 10 ml·min<sup>-1</sup> para los distintos casos; A el área del canal, Figura 6. 10. Se ha escogido este rango de caudales porque mayores caudales pueden dar problemas de presión tanto por exceso (rotura de la membrana) como por defecto (cavitación).

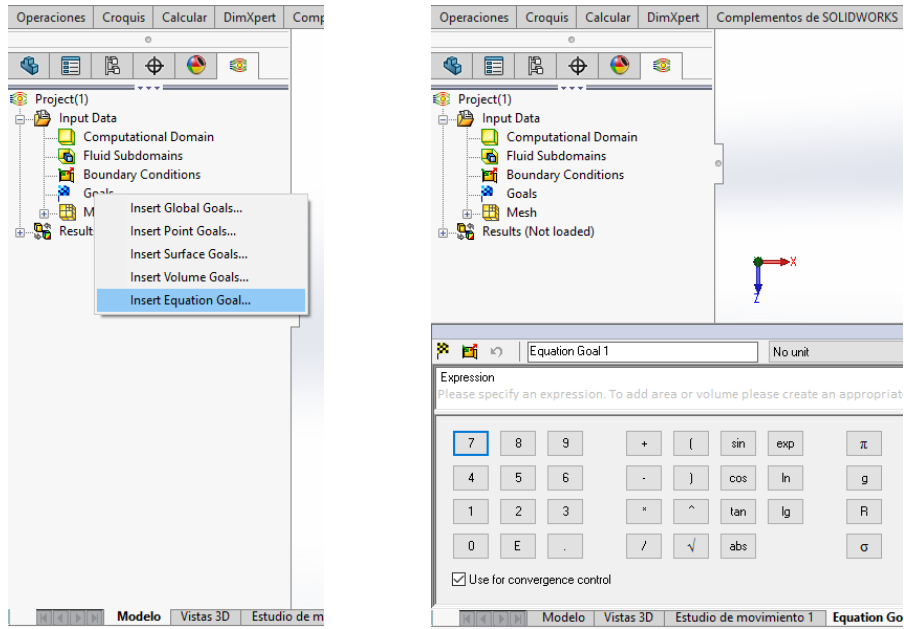


Figura 6. 10 Sección de la ecuación objetivo.

Una vez se tiene toda la información completada se puede iniciar el cálculo, Figura 6. 11.

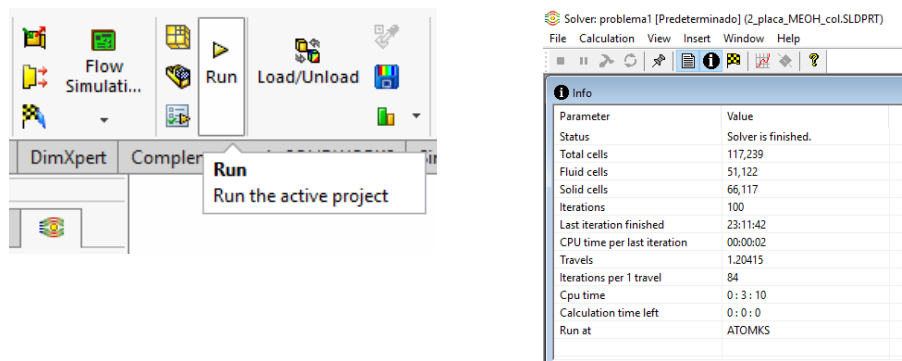


Figura 6. 11 Etapa de ejecución del programa y ventana del estado del proceso.

Al concluir la etapa de cálculo, el programa nos devuelve un informe. Los datos más importantes de la inicialización se muestran en la Tabla 6. 6 y en la Tabla 6. 5 se muestra un resumen de los resultados obtenidos de dicho cálculo.

**Tabla 6. 4 Extracto del informe de las condiciones iniciales de la simulación.**

System Info		General Info	
Product	Flow Simulation 2015 SP5.0. Build: 3247	Model	placa_MEOH.SLDPRT
Initial Mesh Settings		Units system	SI (m-kg-s)
Automatic initial mesh	On	Analysis type	Internal
Result resolution level	3	Exclude cavities without flow conditions	On
Advanced narrow channel refinement	Off	Coordinate system	Global coordinate system
Refinement in solid region	Off	Reference axis	X
Geometry Resolution		Boundary condition	
Evaluation of minimum gap size and minimum wall thickness	Automatic	2D plane flow	None
		At (X,Y,Z) min and max	Default
Physical Features		Thermodynamic parameters	
Heat conduction in solids, Time dependent, Gravitational effects, Rotation, Cavitation, High Mach number flow	Off	Static Pressure	101325.00 Pa
Flow type	Laminar and turbulent	Temperature	293.20 K
Default roughness	0 micrometer	Fluid	Water
Default wall conditions	Adiabatic wall		

Flow parameters		Equation goals	
Flow vectors direction	Normal to face	Formula	SG Volume Flow Rate 1/SG CAD Area 1
Volume flow rate	$1.6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$	Dimensionality	Volume flow rate
Fully developed flow	No	Use in convergence	On
Boundary layer type	Turbulent		

**Tabla 6. 5 Extracto del informe de resultados de una simulación.**

Mesh dimensions		Number of mesh cells	
Number of cells in (X, Y,Z)	(64,2,64)	Total cells	56450
		Fluid cells	1244
		Solid cells	18331
		Partial cells	36875
		Irregular cells	0
		Trimmed cells	0

Goals						
Name	Unit	Value	Progress	Use in convergence	Delta	Criteria
SG Volume Flow Rate 1	$\text{m}^3/\text{s}$	$-1.60 \cdot 10^{-8}$	100	$10^{-8}$	$7.60 \cdot 10^{-15}$	On
SG CAD Area 1	$\text{m}^2$	$2.07 \cdot 10^{-5}$	100	$2.07 \cdot 10^{-13}$	0	On
velocidad_salida	$\text{m}^3/\text{s}$	-0.0008	49	$1.80 \cdot 10^{-10}$	$3.66 \cdot 10^{-10}$	On

Min/Max table		
Name	Minimum	Maximum
Pressure [Pa]	101324.93	101621.30
Temperature [K]	293.20	293.20
Density (Fluid) [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	997.56	997.56
Velocity [m/s]	0	0.020
Velocity (X) [m/s]	-0.018	0.018
Velocity (Y) [m/s]	-0.006	0.007

Velocity (Z) [m/s]	-0.019	$4.851 \cdot 10^{-4}$
Temperature (Fluid) [K]	293.20	293.20
Vorticity [1/s]	$5.39 \cdot 10^{-3}$	71.14
Velocity RRF [m/s]	0	0.020
Velocity RRF (X) [m/s]	-0.018	0.018
Velocity RRF (Y) [m/s]	-0.006	0.007
Velocity RRF (Z) [m/s]	-0.019	$4.851 \cdot 10^{-4}$
Shear Stress [Pa]	$2.23 \cdot 10^{-6}$	0.27
Relative Pressure [Pa]	-0.07	296.30
Heat Transfer Coefficient [W/m <sup>2</sup> /K]	0	0
Surface Heat Flux [W/m <sup>2</sup> ]	0	0

Por último, si se quiere obtener una representación visual de las líneas del fluido por la pieza, se pueden obtener seleccionando varias opciones en el apartado de “Flow trajectories” de los resultados, Figura 6. 12.

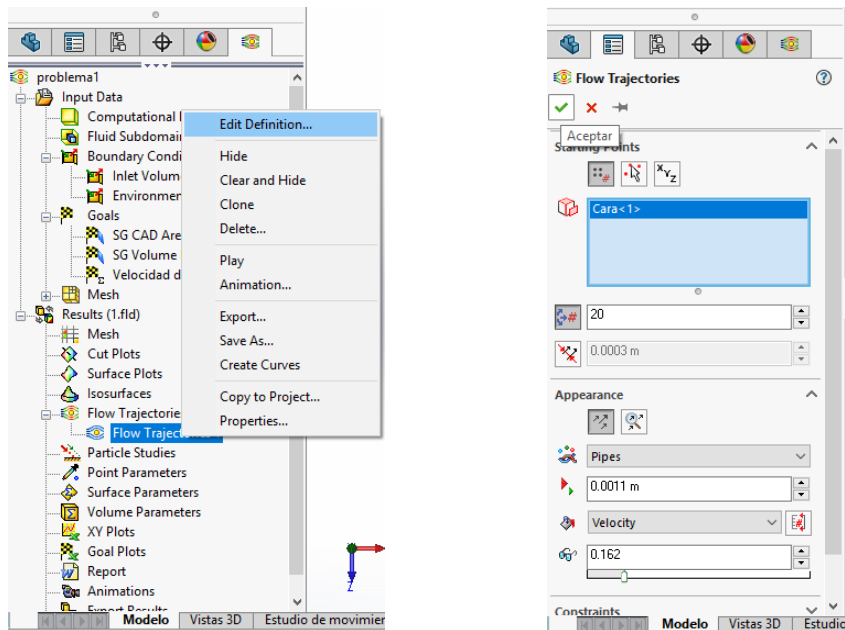


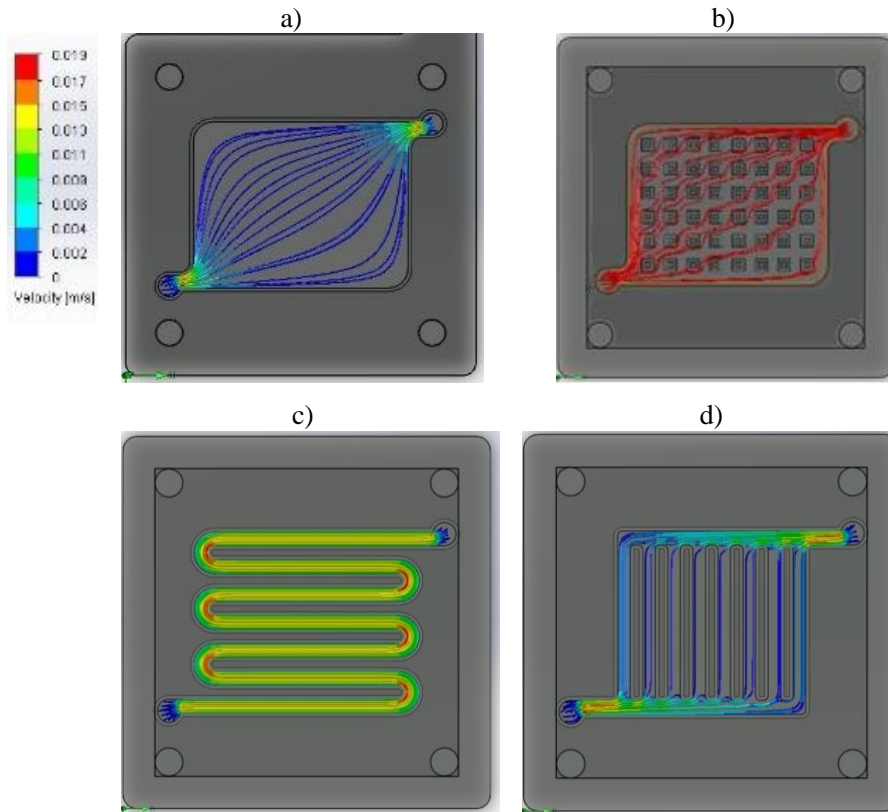
Figura 6. 12 Pestañas del programa para visualizar las líneas de flujo.

En la Figura 6. 13 se puede ver la distribución de corrientes para un caudal de  $1.6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a partir de este modelizado.

Como se puede apreciar en la geometría hueca se pueden dar regiones de flujo muerto, concretamente en las esquinas opuestas a la entrada y salida de fluido, así como velocidades de flujo bajas. Con este diseño, aunque se llega a alcanzar pronto el valor máximo de velocidad, se dan regiones con caminos preferenciales, con lo que puede que no se aproveche al completo el combustible por cada paso.

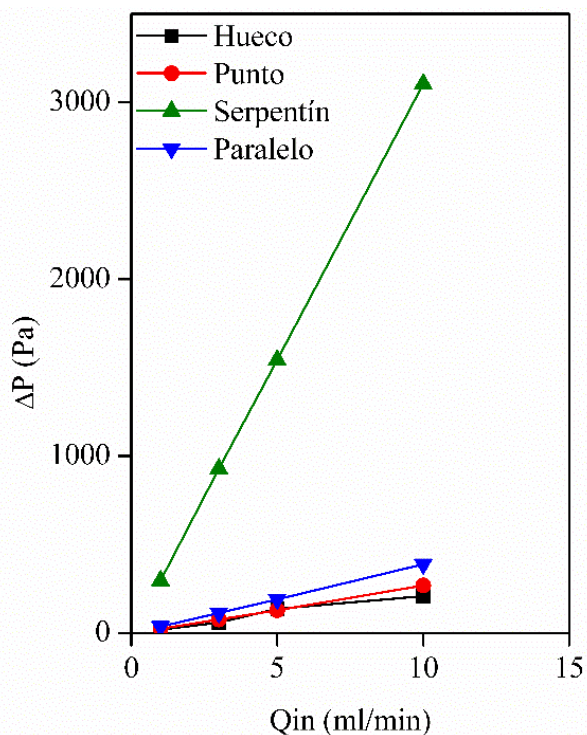
En el patrón en serpentín se alcanza una velocidad intermedia a lo largo del canal, con regiones de mayor aceleración donde se cambia de sentido el flujo. En este tipo de patrón la eliminación de las burbujas de  $\text{CO}_2$  se puede ver facilitada. El patrón de canales paralelos, a diferencia del de puntos, se puede considerar un patrón "lento", en el que se pueden ocluir uno o varios de los canales a causa de formación de burbujas, desplazando el flujo a los canales contiguos.





**Figura 6. 13 Patrones de flujo para a) canal hueco, b) por puntos, c) en serpentin y d) paralelos.**

En la Figura 6. 14 se muestra la pérdida de presión relativa que se puede experimentar entre la máxima y mínima presión calculadas en las simulaciones por ordenador. Claramente se puede apreciar que, el diseño en serpentin es el que mayor diferencia de presión, para el rango de caudales que se ha estudiado presenta entre el punto de entrada y salida. Estos valores se encuentran lo suficientemente bajos para no suponer unas pérdidas hidráulicas considerables, lo que repercutiría en un diseño de bomba más voluminosa, y lo suficientemente altos como para promover la retirada de los fluidos en la pila. Por este motivo, para la construcción de las piezas de la monocelda se decidió escoger el patrón en serpentin cuando se use metanol.



**Figura 6. 14 Pérdida de presión relativa para cada una de las geometrías estudiadas.**

Una de las ventajas que posee este diseño en concreto es que si se desea utilizar oxígeno como comburente, se puede usar otra placa con el mismo patrón, ya que se da el caso de que se trata de la imagen especular. Si se quiere utilizar aire, se propone un diseño de canales paralelos de 3 mm de ancho y costillas de 3mm, para promover el arrastre del agua condensada que se produce durante la reacción. En estas placas se añade una lengüeta en la parte superior para facilitar el conexionado eléctrico, Figura 6. 15.

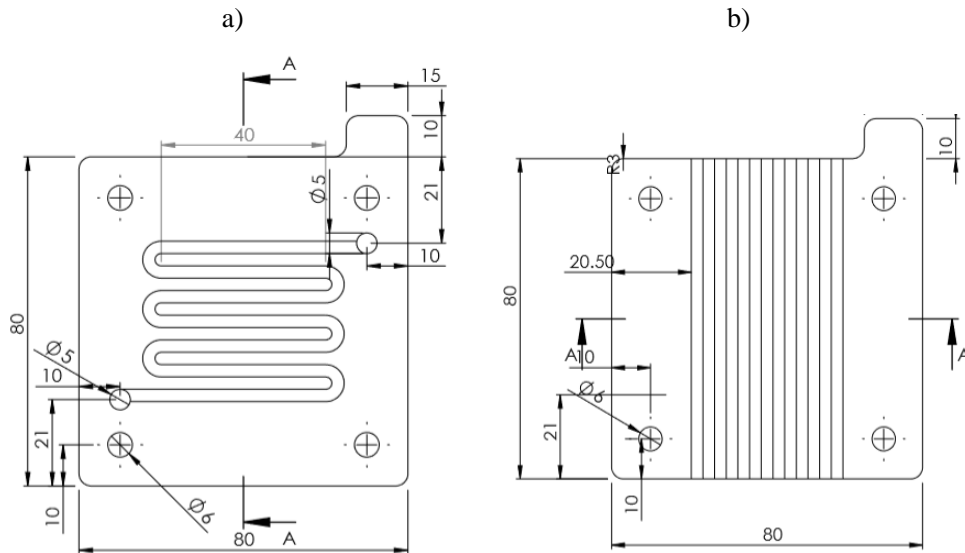
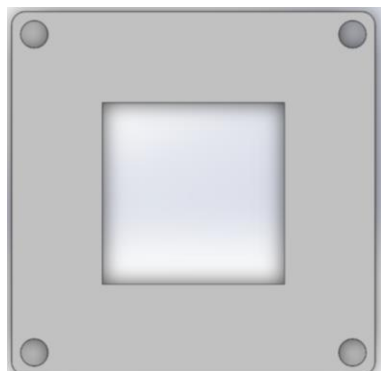


Figura 6. 15 Placa del a) ánodo (hidrógeno o metanol) y b) cátodo (aire).

### *Juntas de estanqueidad*

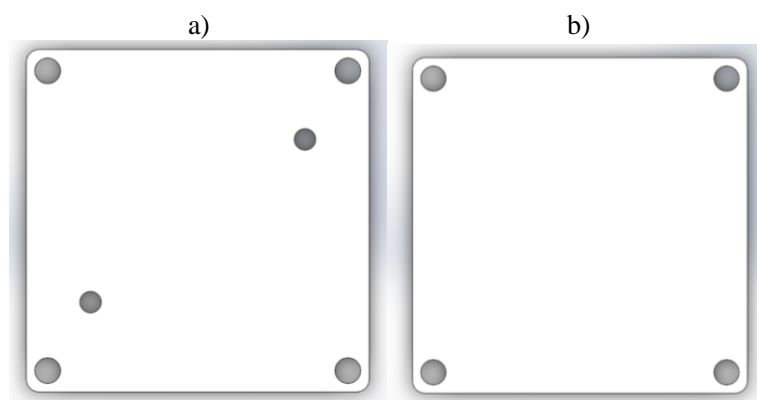
Para este componente se han utilizado láminas de Teflón® de 500  $\mu\text{m}$  con las mismas cotas que el MEA pero con un agujero cuadrado de 50 mm para que se pueda acomodar el GDL, Figura 6. 16. Se decidió cambiar a una espuma de nitrilo expandido de 3 mm de espesor [18], como las que se utilizan en las instalaciones de aire acondicionado, después de que se observara el comportamiento mecánico de las membranas composite al ser plenamente hidratadas. La junta se debe colocar alrededor de los canales de flujo para formar un sello estanco y evitar la fuga de fluidos. Además así se aíslan eléctricamente los compartimentos de las celdas.



**Figura 6. 16** Diseño de las juntas de estanqueidad.

#### ***Placas de cierre***

El diseño de las placas externas de la pila se han colocado cuatro agujeros en los vértices de la placa para poder pasar los tornillos de apriete y dos agujeros más para poder conectar la gestión de fluidos. En el caso de usar aire se puede prescindir de éstos últimos, Figura 6. 17.



**Figura 6. 17** Cerramientos para una monocelda con a) líquidos y b) aire.

Las placas de cierre se necesitan en ambos extremos de la celda para poder aplicar presión, mantener la estructura y evitar que combustible y gas se escapen entre las

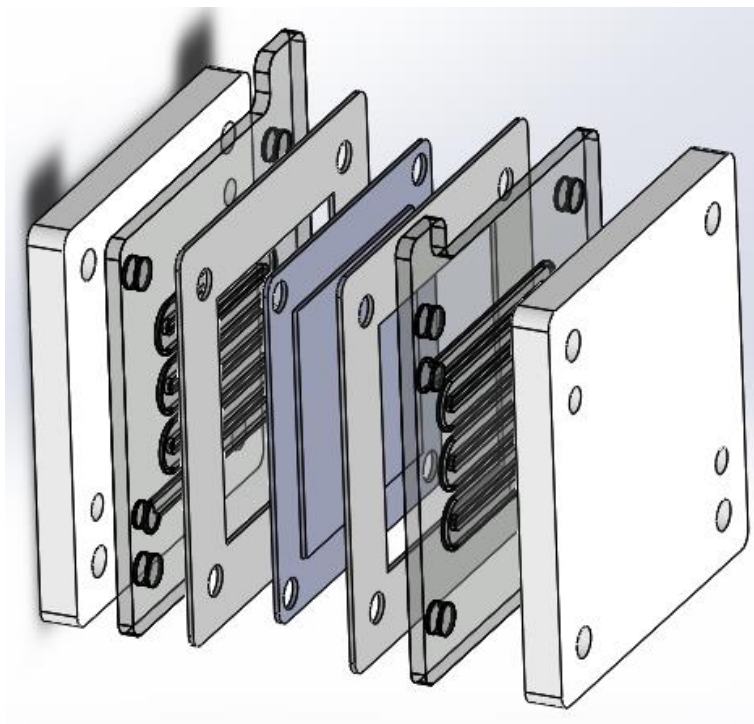
placas. Para el material de la celda propuesto en esta tesis, las placas se realizaron de Nylon® 6 fundido de 50 mm de espesor.

### ***Componentes adicionales***

Además de las piezas con las que se constituye el *stack* en sí mismo, para completar el sistema completo se necesitan:

- Cuatro tornillos de 6 mm para cerrar la pila con sus correspondientes arandelas y tuercas.
- Cuatro conectores neumáticos de acero inoxidable a 90° para que se pueda realizar el conexionado de las tuberías de silicona (6 mm) de los fluidos.
- Una bomba peristáltica para que se pueda suministrar de combustible a la pila. Se decidió utilizar este tipo de bomba ya que, a diferencia de las rotodinámicas, las bombas de desplazamiento positivo son autocebantes, el caudal depende escasamente de la altura de elevación y se puede ajustar con exactitud y reproducibilidad.

En la Figura 6. 18 se puede ver la vista explosionada del diseño de monocelda propuesto y en la Figura 6. 19 los componentes principales de la monocelda construida.



**Figura 6. 18 Vista explosionada de la monocelda.**



**Figura 6. 19 Componentes de la monocelda.**

A partir de la celda construida con el diseño propuesto se procedió a caracterizar monoceldas de metanol con las membranas de la serie 67kDa PVA. En la Figura 6. 20 se esquematizan los pasos del montaje de la monocelda.

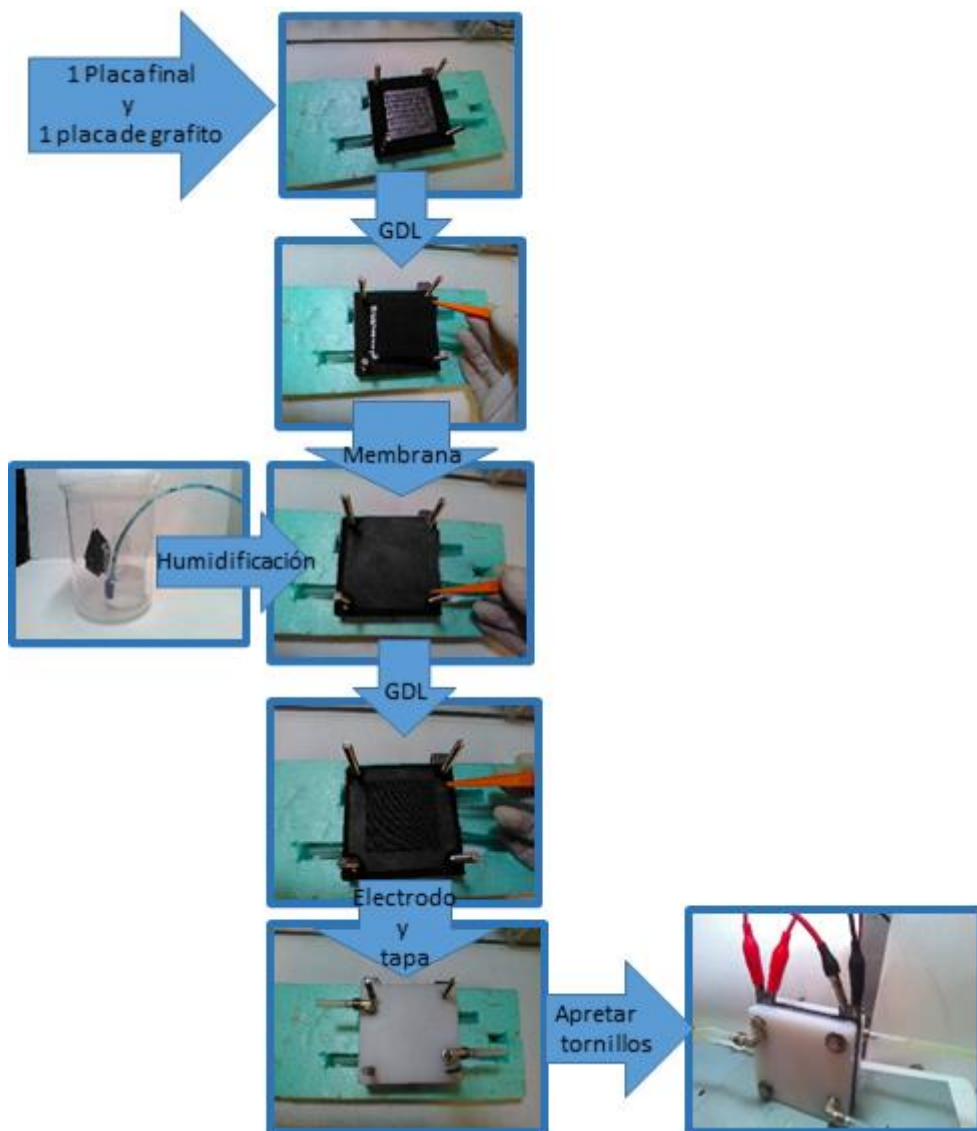


Figura 6. 20 Proceso de montaje de la monocelda de metanol.

En estos ensayos se han reproducido las condiciones óptimas que se han descrito en el capítulo 5. Se observó cualitativamente que durante la manipulación de las membranas hidratadas, su resistencia mecánica se veía comprometida considerablemente. De los materiales estudiados, sólo se consiguió obtener la curva del 67kDa PVA-69/SSA/GO-1, Figura 6. 21 , y cuya máxima densidad de potencia registrada fue de 0.25 mW·cm<sup>2</sup>. En la Tabla 6. 6 se muestran los valores ajustados según los dos modelos.

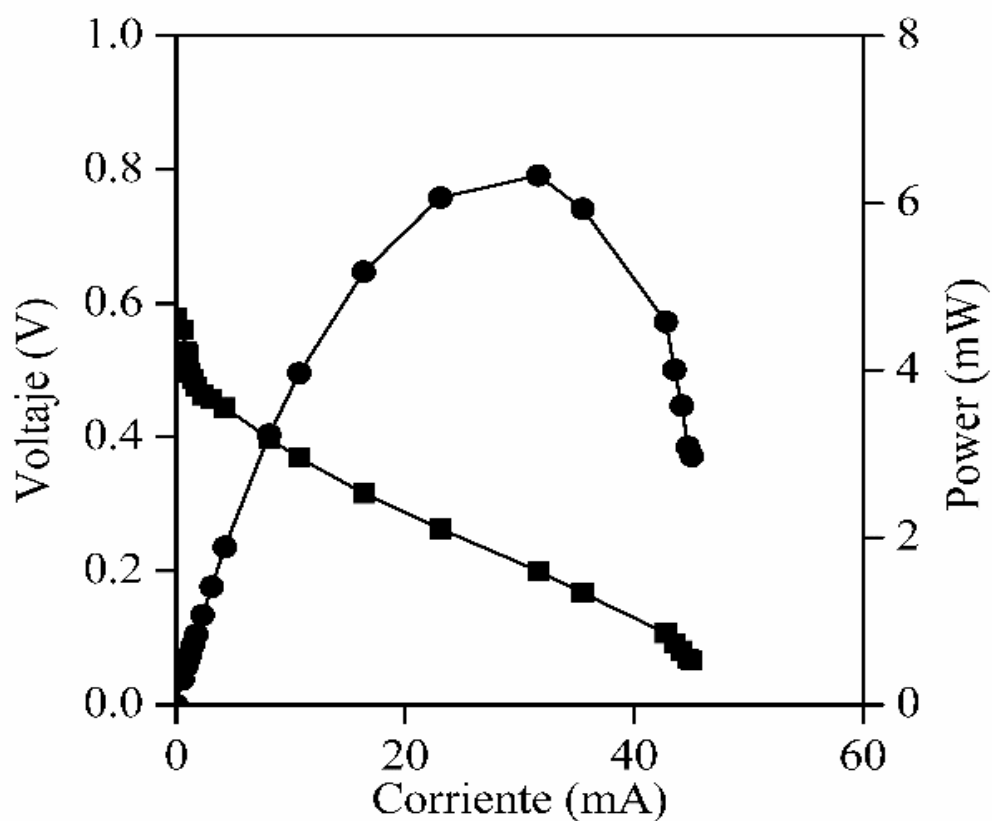


Figura 6. 21 Curva de polarización y potencia de la membrana 67kDa PVA-69/SSA/GO-1, GDL de tela de carbón, 4 mg·cm<sup>-2</sup> Pt-Ru, 4.3 ml·min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>, 3 ml·metanol min<sup>-1</sup> 1M.



Tabla 6. 6 Valores del ajuste para las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO.

Membrana	Método	$E_0$ (mV)	$b$ (mV)	$i_0$ (mA)	$R$ (m $\Omega$ )	Error (%)
67kDa PVA-69/SSA/GO-1	1	578	23.93	0.12	8.22	5.03
	2	578	32.59	0.21	7.29	4.02

### 6.3.1. Cálculo del número de celdas

Para el correcto dimensionado del *stack* se deben conocer el término de potencia específica (o densidad de potencia) y el voltaje del *stack* (o la corriente). Los requisitos de potencia específica y voltaje dependen de la aplicación y de los estándares de la industria.

A la hora de hacer los cálculos, es siempre más conveniente y seguro que se use el término más restrictivo, que se corresponde con el valor de potencia máxima y el pico de voltaje que puede ocurrir durante la operación del dispositivo. Estos valores se pueden determinar a partir de la curva de polarización como se ha visto en el capítulo 5. Si se considera que cualquier punto de la curva se puede identificar como un punto nominal de operación, entonces la curva se puede dividir en dos regiones en función del término de densidad de corriente-potencia. Cuando el término de potencia (máxima) de la aplicación resulta ser de baja densidad de potencia (<50W), se suele mirar la porción de la curva de altas corrientes ( $\pm > 300$  mA) y el *stack* se optimiza para tener pocas celdas y una gran área (aproximadamente 0.2-0.3 V/celda). Cuando se trata de una aplicación de alta densidad de potencia (>200W), el punto nominal se suele situar en la zona de bajas corrientes ( $\pm < 150$  mA). Consecuentemente se aumenta del número de celdas del *stack* (aprox. 0.4 -0.5 V/celda). La funcionalidad de este criterio se basa en la correcta gestión térmica y de fluidos.

De acuerdo con esto, se prefiere tener un número bajo de celdas con un área activa de tamaño medio ya que de lo contrario se pueden dar problemas de distribución de temperatura y humedad así como resistencias muy grandes por no mencionar que se complica el montaje del *stack*. Con las suficientes consideraciones en diseño, selección de materiales y condiciones de operación se pueden llegar diseñar sistemas de pilas de combustible con voltajes nominales superiores.

El voltaje medio y su correspondiente densidad de corriente seleccionada pueden tener un gran impacto en el tamaño del *stack* y eficiencia. Un voltaje alto implica una eficiencia mayor, que dependerá de los materiales de la pila, diseño del canal de flujo y optimización del sistema, temperatura, calor, humedad presión y flujo de reactantes.

La demanda eléctrica del camión a radiocontrol se define mediante la carga del motor eléctrico cuando la maqueta se encuentra en movimiento. Por este motivo, se toma el valor de 14.4 V @ 7.2 A como valor nominal. La decisión de tomar estos valores radica en que el motor es capaz de funcionar con este voltaje y además, se encuentra cerca del valor al que pueden trabajar el resto de sistemas auxiliares, sin necesidad de añadir un convertidor DC/DC. Como la potencia eléctrica se define por el producto del voltaje del *stack* y la corriente, la potencia de un *stack* es:

$$W_{stack} = V \cdot I = 14.4 \cdot 7.2 = 104 \text{ W} \quad [\text{Ec.6. 7}]$$

Al conectar las celdas en serie se consigue aumentar el voltaje del *stack* hasta el valor deseado. La mayoría de *stacks* de pilas de combustible tienen celdas conectadas en serie, pero los *stacks* se pueden diseñar en paralelo para aumentar la corriente total. En este caso de estudio, si se desea ampliar la potencia obtenida, se puede conseguir conectando en paralelo otros *stacks*, dando una potencia total teórica de 208 W.

A partir del voltaje del *stack* y de una celda se puede calcular el número de celdas conectadas en serie que lo conformarán. El voltaje total del *stack* es la suma de los voltajes individuales de celda o el producto del potencial medio de celda y el número de celdas en el *stack*.

$$N_{celdas} = \frac{V_{stack}}{V_{celda}} = \frac{14.4}{0.4} = 36 \text{ celdas} \quad [\text{Ec.6. 8}]$$

A partir de la densidad de corriente de una celda (se ha seleccionado el valor de 150 mA cm<sup>-2</sup>) y la corriente del *stack* se puede calcular el área de una celda:

$$A_{celda} = \frac{I_{stack}}{i_{celda}} = \frac{14.4}{0.150} = 96 \text{ cm}^2 \quad [\text{Ec.6. 9}]$$

Dado que se va a usar el diseño de las monoceldas para construir el *stack*, que tienen una superficie activa de 25 cm<sup>2</sup>, para poder satisfacer una demanda de 200 W se necesitarán cuatro *stacks* de 50 W cada uno, dos a cada lado del camión, para sustituir las baterías de litio de la maqueta.

En la Tabla 6. 7 se resumen las características del *stack* de acuerdo al criterio de potencia.

**Tabla 6. 7 Características calculadas del *stack* DMFC.**

Input		Output	
Potencia del <i>stack</i> (W)	50	Número de celdas	36
Voltaje de celda(V)	0.4	Área activa (cm <sup>2</sup> )	25
Voltaje del <i>stack</i> (V)	14.4	Lado cuadrado(cm)	5
Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	150	W/celda	1.5

### 6.3.2. Distribución de fluidos

Al ser el rendimiento de la pila dependiente del caudal de fluidos se tiene que prestar atención al método que se utilizará para distribuir los fluidos. Una distribución irregular de caudales puede resultar en diferentes comportamientos entre celdas. Los reactivos deben ser suministrados a todas las celdas por igual mediante colectores comunes al *stack*. En este aspecto, se puede optar por dos sistemas de distribución:

- Colectores internos; en los que se distribuyen los fluidos a través de canales en la misma pila con la ventaja que ofrece un diseño flexible en el *stack* y poder cambiar la dirección de los fluidos fácilmente. La desventaja que se presenta es que se complica el diseño de las placas bipolares, dependiendo del diseño que se utilice en la distribución.
- La distribución mediante colectores externos es más sencilla de implementar, ya que se permite una buena distribución de flujos y una pérdida de presión mínima en cada celda gracias a que tienen un punto de conexión asignado. Por otra parte, se pueden dar problemas de flujos cruzados entre las celdas, lo que puede ocasionar fugas y una distribución heterogénea de temperaturas.

Cuando se analiza el caudal de los colectores para poder dimensionarlos correctamente se debe tener en cuenta que:

- El flujo que entra en cada unión debe ser igual al flujo que sale.
- La pérdida de presión en cada segmento es función del caudal y la longitud del mismo.
- El sumatorio de las pérdidas de presión en un bucle cerrado debe ser cero.

Además, se deben tener en cuenta la estructura, tamaño, número, patrón global de flujo, profundidad del canal y la superficie activa del electrodo. Igual que las secciones de los canales en las placas bipolares, los agujeros de los colectores se pueden hacer rectangu-

lares o circulares. Es importante que se decida qué área se va a utilizar en los agujeros de los colectores porque con ella se determinan la velocidad y el tipo de flujo.

En la mayoría de *stacks*, indistintamente del tipo de pila, tamaño y combustible, se utiliza la configuración bipolar, en la que las celdas se colocan en serie; para ahorrar volumen de manera que el ánodo de una celda esté en contacto físico con el cátodo de la siguiente.

En el interconexión de las celdas de un *stack* se utilizan habitualmente dos tipos distintos de patrones, que se conocen como patrón en U y patrón en Z. En el patrón en U el sentido de avance del fluido a la salida de gas se invierte respecto al de la entrada. En el patrón en Z la salida discurre paralela a la entrada.

La pérdida de presión en los colectores debe ser de un orden de magnitud menor que la pérdida de presión en cada una de las celdas para que se pueda mantener una distribución uniforme de flujo en los electrodos.

#### **Fundamentos para el cálculo de caudales**

Los reactivos se consumen de manera continuada en el interior de una pila de combustible mediante una reacción electroquímica. El consumo molar de reactivos en función del flujo se puede definir mediante las leyes de Faraday tal que:

$$\dot{n}_{MeOH} = \frac{I \cdot n_{MeOH}}{z \cdot F}, \left[ \frac{mol}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.10}]$$

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{3}{2} \cdot \dot{n}_{MeOH}, \left[ \frac{mol}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.11}]$$

Donde  $I$  es la corriente eléctrica del *stack* en Amperios,  $n$  el número de celdas individuales que conforman el *stack*,  $F$  la constante de Faraday,  $z$  es el número de electrones intercambiado por mol de combustible (6 para el metanol). Sin embargo, resulta conveniente que los términos de las fórmulas se encuentren en unidades más próximas a las de la ingeniería, como son  $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$  (o  $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ) para los caudales másicos; así se puede determinar la potencia sin tener que saber la corriente ni el número de celdas que conforman el *stack*.

El valor del caudal de reactante se suele encontrar en forma de caudal másico o volumétrico. El caudal másico se puede calcular a partir del flujo molar y el peso molar:

$$\dot{m}_{MeOH} = \dot{n}_{MeOH} \cdot M_{MeOH}, \left[ \frac{g}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.12}]$$

Con el coeficiente estequiométrico,  $\lambda$ , se define la ratio del reactante que entra a la pila y el consumo de reactante dentro de la pila. Debido a causas inevitables como el diseño de la pila de combustible, gestión del agua, etc., la estequiometría que se tiene es siempre superior a 1:

$$\lambda_{MeOH} = \frac{\dot{n}_{in}}{\dot{n}_{consumido}} \geq 1 \quad [\text{Ec.6.13}]$$

Por lo que se redefine el caudal de combustible y comburente en función de la estequiometría de los electrodos:

$$\dot{n}_{MeOH,in} = \dot{n}_{MeOH} \cdot \lambda_{ánodo}, \left[ \frac{mol}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.14}]$$

$$\dot{n}_{O_2,in} = \dot{n}_{O_2} \cdot \frac{1}{\chi_{O_2}} \cdot \lambda_{cátodo}, \left[ \frac{mol}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.15}]$$

Con  $\chi_{O_2}$  como el contenido de oxígeno en el aire. El flujo molar de reactivos no convertidos (secos) a la salida se da como:

$$\dot{n}_{MeOH,out} = \dot{n}_{MeOH,in} - \dot{n}_{MeOH} = \frac{I \cdot n_{MeOH}}{6 \cdot F} \cdot (\lambda_{ánodo} - 1), \left[ \frac{mol}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.16}]$$

$$\dot{n}_{aire,out} = \dot{n}_{aire,in} - \dot{n}_{O_2} = \frac{I \cdot n_{O_2}}{6 \cdot F} \cdot \left( \frac{\lambda_{cátodo}}{\chi_{O_2}} - 1 \right), \left[ \frac{mol}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.17}]$$

No obstante, el oxígeno que se usa normalmente viene del aire, de manera que se puede convertir la fórmula a aire utilizado. Se ha considerado que la fracción molar del oxígeno en aire es 0.21 y la masa molar del aire es  $28.97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . También se ha de considerar el coeficiente estequiométrico:

$$\dot{m}_{aire} = 3.57 \cdot 10^{-5} \cdot \lambda \cdot \frac{W_{el}}{V_c}, \left[ \frac{g}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.18}]$$

El flujo másico para la entrada del ánodo y cátodo queda entonces como:

$$\dot{m}_{MeOH,in} = \frac{I \cdot n_{MeOH}}{6 \cdot F} \cdot \lambda_{ánodo} \cdot M_{MeOH}, \left[ \frac{kg}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.19}]$$

$$\dot{m}_{aire,in} = \frac{I \cdot n_{O_2}}{6 \cdot F \cdot \chi_{O_2}} \cdot \lambda_{cátodo} \cdot M_{aire}, \left[ \frac{kg}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.20}]$$

El caudal másico de aire seco a la salida del cátodo del *stack* contiene menos oxígeno que el aire y se calcula como:

$$\dot{m}_{air,out} = \frac{I \cdot n_{O_2}}{6 \cdot F} \cdot \left( \frac{\lambda_{cátodo}}{\chi_{O_2}} - 1 \right) \cdot M_{aire}, \left[ \frac{kg}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.21}]$$

El caudal volumétrico de un fluido se calcula mediante la densidad del gas o el volumen molar. Para poder determinar el volumen y la densidad de los fluidos se tiene que definir tanto la temperatura como la presión. El volumen molar de un gas es de  $22.4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  en condiciones normales. Por lo tanto:

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} = V_{0,mol} \cdot \dot{n}, \left[ \frac{l}{min} \right] \quad [\text{Ec.6.22}]$$

Sustituyendo en la [Ec.6.15] :

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{W_{el}}{6 \cdot F \cdot V_c}, \left[ \frac{mol}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.23}]$$

Y convirtiendo unidades:

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{32 \cdot W_{el}}{6 \cdot V_c \cdot F} = 5.5 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{W_{el}}{V_c}, \left[ \frac{g}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.24}]$$

La cantidad de agua que se produce en el *stack* es igual a la mitad del consumo de metanol y se describe como:

$$\dot{n}_{H_2O,prod} = \frac{\dot{n}_{MeOH}}{2} = \frac{I \cdot n_{H_2O}}{6 \cdot F}, \left[ \frac{mol}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.25}]$$

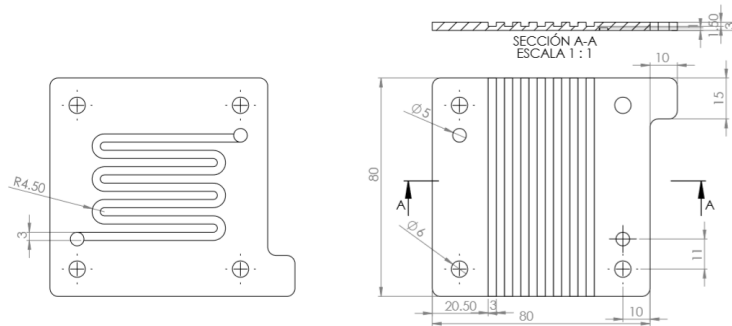
El caudal de agua que se produce es:

$$\dot{m}_{H_2O,prod} = \frac{I \cdot n_{H_2O}}{6 \cdot F} \cdot M_{H_2O}, \left[ \frac{g}{s} \right] \quad [\text{Ec.6.26}]$$

## 6.4. Diseño y selección de los elementos físicos del sistema.

### 6.4.1. Placas de flujo

Mediante el diseño de los canales de flujo en una pila de combustible se determina la distribución de corriente, el consumo de combustible y la caída de presión en la celda. El *stack* se diseña en base al plano de la monocelda bipolar para combustible-aire, Figura 6. 22. En el lado del ánodo se utiliza un patrón de serpentín, que permite que la disolución bañe todo el electrodo y se dé el arrastre de las burbujas (si se usa alcohol). Estos canales se han diseñado de 1 mm de profundidad y 3 mm de ancho, separados equidistantemente a la misma longitud para que se pueda conseguir el suficiente caudal y un buen contacto superficial. Con este diseño se consigue una OR de 0,5. El diámetro de las tomas de líquido es de 5mm.

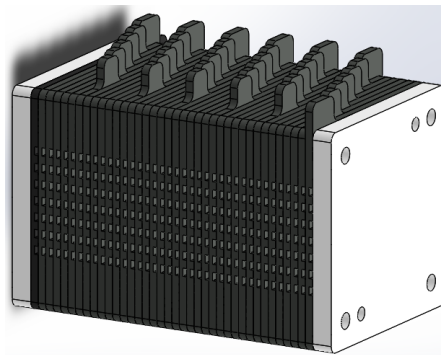


**Figura 6. 22 Plano de la placa bipolar.**

En el diseño de las placas se ha modificado ligeramente la posición de la pestaña a la que se engancha la toma eléctrica con el fin de poder tener un control del voltaje celda a celda, Figura 6. 23. Se puede considerar que la longitud total de un *stack* será la suma de los espesores de las dos placas finales, el conjunto de los 36 MEA/segmentos y las 37 placas bipolares cuando se encuentran en compresión:

$$l_{stack} = 2 \cdot 5 + 36 \cdot 0.15 + 37 \cdot 0.25 \cong 25 \text{ cm}$$

[Ec.6.27]



**Figura 6. 23 Montaje propuesto para el *stack*.**



### 6.4.2. Depósito de combustible

El depósito de combustible que se utilizará para contener la disolución de alcohol es como los utilizados en las maquetas de radiocontrol, modelo RotoFlow (JL Power products)[19], Figura 6. 24, para así poder contar con un elemento que ha pasado la normativa de seguridad. Se trata de un envase plástico de una capacidad de 1 L. Otro de los motivos por los que se ha escogido este tipo de depósito es porque se puede mantener de manera segura y constante el caudal de combustible independientemente de la posición y sin burbujas de aire.



**Figura 6. 24** Fotografías del depósito de combustible para la maqueta con detalle del sistema de cebado.

### 6.4.3. Elementos Auxiliares

Para que se puedan dimensionar los elementos de trasiego de fluidos, se necesitan sólo dos variables, el caudal y la presión de trabajo. El caudal de metanol y aire se pueden calcular a partir de la ecuación de Faraday.

#### Caudal de metanol

Si se toma como base de cálculo una potencia de 400 mW @ 0.4 V y que  $\lambda_{an}=1.25$ , el caudal másico queda como:

$$\dot{m}_{MeOH, \text{celda}}^{in} = \frac{1.5 [W] \cdot 32 \left[ \frac{g}{mol} MeOH \right]}{6 \left[ \frac{e^-}{mol MeOH} \right] \cdot 96485 \left[ \frac{A \cdot s}{e^-} \right] \cdot 0.4 [V]} \cdot 1.25 = \quad [\text{Ec.6.28}]$$

$$2.6 \cdot 10^{-7} \left[ \frac{\text{kg MeOH}}{\text{s}} \right] = 0.015 \left[ \frac{\text{g MeOH}}{\text{min}} \right]$$

Para el caso de un *stack*, el caudal requerido será de:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{MeOH},\text{stack}} &= 0.015 \frac{\text{g MeOH}}{\text{min} \cdot \text{celda}} \cdot 36 \text{ celdas} = & \text{[Ec.6.29]} \\ &0.54 \left[ \frac{\text{g MeOH}}{\text{min}} \right] \end{aligned}$$

Este valor de caudal másico se corresponde con el total necesario para uno de los cuatro *stack* que se planea montar y además con una alimentación de metanol puro. De acuerdo con los resultados del capítulo 5, los mejores resultados de potencia se consiguieron con concentraciones de 1 M. El caudal volumétrico que hará falta será de:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{total}} &= 4 \text{ stack} \cdot 0.54 \left[ \frac{\text{g MeOH}}{\text{min} \cdot \text{stack}} \right] \cdot \frac{1}{792} \left[ \frac{\text{L}}{\text{g MeOH}} \right] = & \text{[Ec.6.30]} \\ &2.7 \left[ \frac{\text{mg MeOH}}{\text{min}} \right] \cdot 32 \left[ \frac{\text{g MeOH}}{\text{L}} \right] = \\ &0.087 \left[ \frac{\text{L}}{\text{min}} \right] \end{aligned}$$

Éste se trata del valor mínimo de caudal que debe suministrar la bomba para que todo el sistema funcione. Para un factor de seguridad de 1.4, el caudal que se debe buscar cuando se seleccione la bomba será de 122 ml·min<sup>-1</sup>. De acuerdo con este valor, se consideró que el modelo 200.330.012.050 de Williamson Manufacturing [20] (12V @ 400 mA) se podía ajustar a estas especificaciones y además trabajar con un amplio margen de maniobra, Figura 6. 25.



**Figura 6. 25 Bomba peristáltica de tres rodillos, 330 rpm.**

### *Caudal de aire*

El consumo de oxígeno de la pila, si se considera que el coeficiente estequiométrico es  $\lambda_{\text{cat}}=4$ , se calcula de una manera parecida a como se ha calculado el consumo de metanol:

$$\dot{m}_{O_2, \text{celda}} = \frac{3}{2} \cdot \dot{n}_{MeOH} \cdot 32 \left[ \frac{g}{mol} O_2 \right] \cdot 4 = \quad [\text{Ec.6. 31}]$$

$$1.24 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{kg O_2}{s} \right] = 7.46 \cdot 10^{-2} \left[ \frac{g O_2}{min} \right]$$

En el diseño del *stack* se ha considerado que se pueda utilizar el oxígeno que proviene del aire.

$$\dot{m}_{\text{aire}} = 9.72 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{mol O_2}{s} \right] \cdot \frac{28.97 \left[ \frac{g O_2}{mol} \right]}{0.21} \cdot 4 = \quad [\text{Ec.6. 32}]$$

$$5.36 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{kg \text{ aire}}{s} \right] = 0.32 \left[ \frac{g \text{ aire}}{min} \right]$$

En condiciones estándar, la densidad del air seco es de  $1.1839 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , por lo tanto:

$$Q_{aire} = 0.32 \left[ \frac{g \text{ aire}}{min} \right] \cdot 0.845 \cdot 10^{-3} \left[ \frac{m^3 \text{ aire}}{g} \right] = \quad [\text{Ec.6. 33}]$$

$$2.7 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{m^3}{min} \right]$$

Este valor se puede usar tanto para una sola celda como para todo el *stack*, ya que se ha diseñado que los canales del aire sean todos paralelos entre sí. Dado este valor de caudal, se busca un ventilador para un área de como mínimo 80 x 183 mm. Con un coeficiente de seguridad de 1.2, el caudal objetivo del ventilador se queda en  $3.24 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . En este caso se ha escogido un modelo, Figura 6. 26, SanAce serie 9WL impermeable IP 98 [21]. En este modelo se puede controlar la velocidad mediante PWM (Power Width Modulation).



Figura 6. 26 Fotografía del ventilador

Tabla 6. 8 Características del ventilador.

Características SanAce 9WL	
Dimensiones (mm)	80x80x25.2
Tensión de alimentación (V)	10.8-13.2
Corriente máx. (mA)	600
Flujo de aire ( $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ )	2.07
Velocidad (rpm)	7400
Presión estática (Pa)	177

En la Figura 6. 27 se muestra el esquema de montaje que se pretende seguir. La disposición de los elementos propuesta de los elementos se puede ver en la Figura 6. 28.

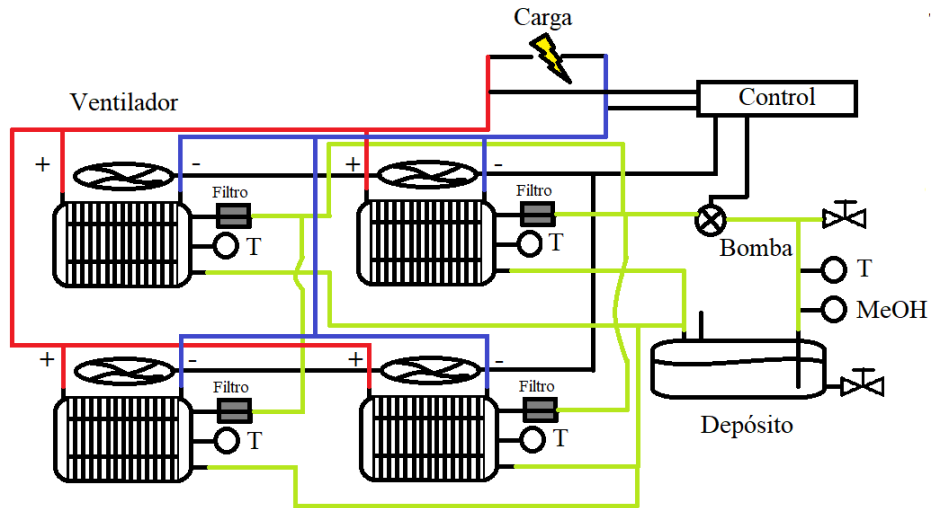


Figura 6. 27 Diagrama de flujo del sistema DMFC

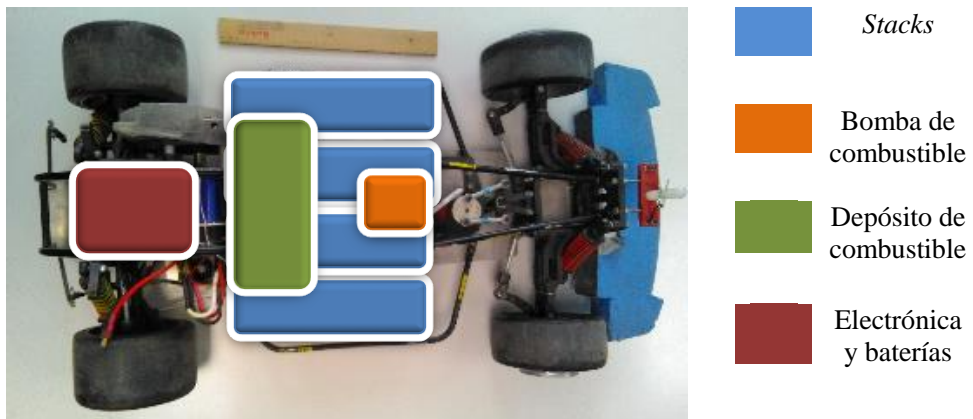


Figura 6. 28 Posible disposición de los elementos del stack.

## 6.5. Referencias bibliográficas.

- [1] P. F. B. O'Hayre Ryan, Won Cha Suk, Colella Whitney, *Fuel Cell Fundamentals*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2009.
- [2] S. Litster and G. Mclean, "PEM fuel cell electrodes," vol. 130, pp. 61–76, 2004.
- [3] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, and D. P. Wilkinson, "A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell," vol. 155, pp. 95–110, 2006.
- [4] Z. Qi and A. Kaufman, "Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 109, no. 1, pp. 38–46, 2002.
- [5] X. Wang, H. Zhang, J. Zhang, H. Xu, X. Zhu, J. Chen, and B. Yi, "A bi-functional micro-porous layer with composite carbon black for PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 474–479, 2006.
- [6] U. Pasaogullari and C. Y. Wang, "Two-phase transport and the role of microporous layer in polymer electrolyte fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 25, pp. 4359–4369, 2004.
- [7] A. Z. Weber and J. Newman, "Effects of Microporous Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 4, p. A677, 2005.
- [8] V. Mehta and J. S. Cooper, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing," vol. 114, 2003.
- [9] H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan, "Metal bipolar plates for PEM fuel cell-A review," *J. Power Sources*, vol. 163, no. 2, pp. 755–767, 2007.
- [10] "<http://www.rcecho.com/RCS-Model-KB45-08XL-1600KV-RC-Hobby-Car-Inrunner-Brushless-Motor-IM456.html>. Revisada Octubre 2011."
- [11] "[https://hobbyking.com/en\\_us/turnigy-4500mah-4s-30c-hardcase-pack-roar-approved-de-warehouse.html?\\_\\_store=en\\_us](https://hobbyking.com/en_us/turnigy-4500mah-4s-30c-hardcase-pack-roar-approved-de-warehouse.html?__store=en_us). Revisada Octubre 2011."
- [12] "<http://www.fuelcellstore.com/4-ptu-cloth-electrode>," 2018. .
- [13] P. L. Hentall, J. B. Lakeman, G. O. Mepsted, P. L. Adcock, and J. M. Moore, "New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors," *J. Power Sources*, vol. 80, no. 1–2, pp. 235–241, 1999.
- [14] X. Yan, M. Hou, H. Zhang, F. Jing, P. Ming, and B. Yi, "Performance of PEMFC stack using expanded graphite bipolar plates," *J. Power Sources*, vol. 160, no. 1, pp. 252–257, 2006.
- [15] Klinger Ltd, "KLINGER graphite SLS." Bradford BD4 6SG, pp. 99–100.
- [16] F. Barbir, *PEM Fuel Cells*. Academic Press, 2012.
- [17] H. Yang and T. S. Zhao, "Effect of anode flow field design on the performance of

- liquid feed direct methanol fuel cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 16–17, pp. 3243–3252, 2005.
- [18] “<https://es.rs-online.com/web/p/hojas-de-caucho-de-nitrilo-nbr/5063258/>. Revisada Enero 2017.” .
- [19] “<http://www.jlproducts.net/ProductRotoFlow.html>. Revisada Enero 2017.” .
- [20] “<http://www.williamson-shop.co.uk/100-series-with-dc-powered-motors-3586-p.asp>. Revisada Enero 2017.” .
- [21] “<https://es.rs-online.com/web/p/ventiladores-axiales/1249429/> Revisada Enero 2017.” .

# Capítulo 7

## Conclusiones y proyectos futuros

7.1.	Conclusiones.....	255
7.2.	Proyectos futuros.....	259





## 7.1. Conclusiones.

El modelización de las pilas de combustible, desde el electrolito hasta el *stack*, requiere un enfoque en varias etapas dada la naturaleza multifactorial de los procesos involucrados. Con este fin, se ha diseñado una metodología para llevar a cabo una rigurosa caracterización empezando por los electrolitos poliméricos y continuando por la monocelda y el *stack* para una pila de combustible bien de hidrógeno o de metanol directo. Así, se ha analizado el comportamiento dieléctrico y la conductividad de electrolitos poliméricos a partir de membranas compuestas de PVA/SSA/GO con distintas masas moleculares y distintos contenidos en óxido de grafeno. También se caracterizaron y modelizaron distintas monoceldas de hidrógeno y metanol en las que el electrolito estaba constituido por estas membranas compuestas de PVA/SSA/GO. Con los resultados obtenidos de modelizar el electrolito y la monocelda se ha diseñado un *stack* de pila de combustible para la aplicación concreta que consiste en sustituir la fuente principal de energía en un camión a radiocontrol. Las conclusiones de esta tesis se han organizado de acuerdo a las distintas etapas que se han seguido hasta alcanzar el *stack*.

### *Electrolito*

La caracterización físico-química del electrolito abarca el análisis de su estructura química, morfológica y de comportamiento dieléctrico para comprender su funcionamiento en servicio. Para ello se ha diseñado una detallada y rigurosa metodología que ha permitido concluir que:

Las membranas preparadas con ambas masas moleculares de PVA reducen el porcentaje de grupos OH libres, como consecuencia de la creación de nuevos enlaces éster con el SSA durante la reacción de entrecruzamiento, pero esta reacción aporta grupos sulfónicos a los composites entrecruzados aumentando así el número de grupos portadores de protones. Ahora bien, la proporción de entrecruzamiento compite con la movilidad molecular por lo que la proporción de entrecruzamiento adecuada está limitada.

La correcta dispersión de las nanopartículas de GO es muy importante para mejorar las propiedades finales de las membranas. La adición de GO presenta ciertas limitaciones debido a la formación de agregados al aumentar la concentración de GO, estableciéndose un valor límite alrededor de la composición del 0.75%.

En ambos tipos de membranas el entrecruzamiento unido a la adición de GO disminuye la capacidad de absorción de agua y mejora la estabilidad estructural de la membrana. Este resultado es especialmente significativo en las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO. Sin embargo, la estabilidad térmica disminuye ligeramente con la adición de GO puesto que las temperaturas de los máximos de termo-oxidación se producen a temperaturas menores.

Los parámetros elegidos para modelizar el comportamiento de la membrana son la capacidad de transferencia iónica, la conductividad protónica, la conductividad electrónica

el espectro de relajaciones dieléctricas y la permitividad dieléctrica todas ellas relacionadas con la movilidad molecular y la capacidad para el intercambio de protones o electrones.

La adición de GO modifica la capacidad de transferencia iónica de las membranas y se ha observado que tienen una naturaleza distinta. Para las muestras 130kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 temperaturas bajas alrededor de 340K la capacidad de transferencia iónica no varía con la temperatura hasta alcanzar la temperatura de 340. Sin embargo, para la membrana de 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 se produce un aumento casi lineal con la temperatura. Este fenómeno está relacionado con la retención de agua. Las membranas con mayor contenido en humedad, precisamente ésta es la variable que domina la transferencia iónica independientemente de la longitud de las cadenas, de la masa molecular o del contenido óxido de grafeno. Ahora bien, cuando la membrana tiene menor contenido en humedad la variable que gobierna el proceso a bajas temperaturas es la propia temperatura.

La capacidad de transferencia iónica aumenta al disminuir la masa molecular y aumenta al añadir óxido de grafeno, porque los grupos hidroxilo final de cadena que posee el propio GO contribuyen junto con el agua a aumentar la capacidad de transferencia iónica de la membrana. Sin embargo, existen temperaturas límite, situadas alrededor de 340K o 380K y relacionadas con la pérdida de agua o la modificación estructural de dicha membrana que modifican dicha capacidad.

La conductividad protónica aumenta con la adición de óxido de grafeno y la temperatura para las membranas compuestas 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, 67kDa PVA-69/SSA/GO-1, pero este aumento no es proporcional al porcentaje de óxido de grafeno añadido, depende también del contenido de humedad. Las membranas con un porcentaje en GO de 0,5% son las que presentan mayor conductividad protónica.

Todas las membranas presentan un espectro de relajaciones complejo formado por dos fenómenos de relajación dieléctrica relacionados con la movilidad de los grupos hidroxilo, o con movimientos la cadena principal en el que se ven involucrados un pequeño número de átomos de carbono. Sin embargo, el entrecruzamiento, la humedad y el contenido de GO tienen un efecto importante, debido a la evaporación del agua a determinadas temperaturas y las restricciones a la movilidad molecular producidas por el entrecruzamiento o por la presencia de partículas GO.

Las membranas compuestas de PVA/SSA/GO en las que el entrecruzamiento es mayor, como la membrana de 130kDa PVA-85/SSA/GO-1 (30%SSA), o es mayor la concentración de óxido de grafeno, como la membrana 67kDa PVA-69/SSA/GO-3 (3%GO), los valores de la parte real de la permitividad dieléctrica compleja  $\epsilon''(\omega)$  disminuyen, lo que significa, que el número de moléculas con capacidad para moverse es menor como consecuencia del entrecruzamiento y la presencia de óxido de grafeno. Este resultado marca

los límites para diseñar nuevos electrolitos puesto que, para conseguir un elevado número con moléculas con capacidad para orientar sus dipolos, la proporción de entrecruzamiento y óxido de grafeno debe estar limitada.

La relación entre los tiempos de relajación y la temperatura para las dos relajaciones responden a un modelo lineal por lo que se considera que los movimientos moleculares son intramoleculares y favorecen el transporte protónico que se produciría por un mecanismo de Grothuss o salto iónico.

La adición de óxido de grafeno desplaza la relajación hacia temperaturas más altas, lo que indica que el máximo de movilidad molecular se desplaza en el mismo sentido y con ello la posibilidad de utilizar estas membranas en pilas cuya temperatura de funcionamiento fuera mayor.

Como conclusión global se puede afirmar que la caracterización sistemática basada en el estudio de las corrientes de polarización y despolarización, el espectro de relajaciones dieléctricas y los parámetros elegidos para su modelar el comportamiento de las membranas: capacidad de transferencia iónica, conductividad protónica, la conductividad electrónica y la permitividad dieléctrica es una metodología que permite predecir el comportamiento de las membranas y con ello modular la estructura química y morfológica de nuevas membranas que constituirán los electrolitos en las pilas de combustible de baja temperatura.

### *Monocelda*

Se ha demostrado la viabilidad de las membranas compuestas de PVA/SSA/GO como electrolitos de pilas de combustible en las monoceldas de hidrógeno y metanol.

Se ha comprobado que la humedad de las membranas es importante para que el funcionamiento de la pila sea el óptimo.

Las membranas en las que se llegaron a dar resultados comparables a la membrana de referencia, Nafion® 117 bajo las mismas condiciones, fueron las de 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 con hidrógeno.

Las condiciones más adecuadas para en el funcionamiento de las monoceldas de metanol y cuyo electrolito es las membranas compuestas de PVA/SSA/GO son utilizar una corriente baja de oxígeno húmedo y una concentración de 1M de metanol.

Las membranas que contienen óxido de grafeno son más eficaces frente al fenómeno del *crossover* o flujo cruzado de metanol y son las membranas 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 la que presentan una mayor potencia y voltaje.

Se ha desarrollado un modelo matemático fácil de implementar y aplicar basándose en las pérdidas teóricas de la pila. Las curvas de voltaje-intensidad se modelizaron, en primer lugar, aplicando un modelo 0D, teniendo en cuenta los mecanismos dominantes de

pérdidas de voltaje y aplicando la simplificación de Tafel. En segundo lugar, se utilizó un modelo de gradiente reducido generalizado (GRG). Con él se pueden deducir parámetros significativos de la pila como la resistencia eléctrica. En base a este criterio se han identificado dos mejoras en el rendimiento de las monoceldas con los composites de PVA/SSA/GO:

Con la concentración de agente entrecruzante se consigue reducir el valor de la resistencia eléctrica.

La concentración de GO mejora la conductividad protónica.

### *Stack*

A partir de los resultados obtenidos para el electrolito y la monocelda, se ha diseñado un sistema de *stack* con las prestaciones necesarias para alimentar un motor *brushless*, que sustituye a un motor de combustión interna en una maqueta de camión teledirigido. Para ello, se diseñó una celda unitaria con el *software* de diseño SolidWorks®.

Los patrones de flujo de la placa bipolar, se evaluaron mediante las pérdidas de carga que se obtuvieron por simulaciones, realizadas con el *software* Flow Simulation, complemento del *software* SolidWorks®. El sistema de *stacks* diseñado suministra una potencia nominal de 200W al camión a radiocontrol. Para controlar el tamaño, la potencia se consigue con cuatro *stacks* de 50W. En base al volumen disponible para equipar la maqueta, se optimizó el área de la MEA a 25 cm<sup>2</sup>.

La selección de materiales se realizó en función de una cuestión de peso y de economía. Por este motivo las placas se han realizado en lámina de grafito con un patrón en serpentín de un solo canal de 3mm de ancho y 1mm de profundo. El patrón en serpentín permite además retirar las burbujas de gas que se puedan formar durante el funcionamiento normal de la pila.

A partir de los caudales de los fluidos se ha determinado el tipo de ventilador, ya que es conveniente usar aire forzado, y de bomba (peristáltica) para poder equipar el camión.

Con todo ello, se ha contribuido a optimizar el diseño de los componentes básicos de pilas de combustible de intercambio protónico: electrolitos, monoceldas y *stack*, con el fin de impulsar de forma generalizada esta tecnología.

## 7.2. Proyectos futuros.

En esta tesis doctoral se ha desarrollado el diseño de un *stack* de pila de combustible a partir de la caracterización de alternativas a los electrolitos sólidos habituales. Por tanto, la experiencia recogida en este trabajo puede ser útil como base para la elaboración de *stacks* en otro tipo de aplicaciones energéticas como por ejemplo en pequeños vehículos de reparto y mantenimiento.

Otro de los aspectos que se puede estudiar es la flexibilidad de combustibles que se puedan usar. Potencialmente, toda sustancia hidrogenada se puede utilizar en una pila de combustible. Son preferibles las moléculas orgánicas sencillas como pueden ser los monosacáridos, como la glucosa o sorbitol. La glucosa es la principal fuente de energía de los seres vivos, de esta manera el campo de investigación se vería ampliado al de la biología. En la industria papelera se produce una cantidad significativa de residuos lignocelulósicos que son infrutilizados, entre ellos el sorbitol. Poder usarlo como combustible representaría la revalorización de un producto que hasta ahora se considera un residuo.

En vista de esta ruta de investigación, el modelo matemático se puede ampliar considerablemente para considerar la influencia del *crossover* y la influencia de la temperatura. Dada la naturaleza del ajuste a tender a mínimos locales en función de los valores iniciales, el uso de algoritmos genéticos para conseguir óptimos globales sería una posibilidad a considerar.

El proceso de obtención de membranas se podría ver modificado con objeto de mejorar las propiedades mecánicas de las membranas húmedas. La resistencia eléctrica se vería reducida en membranas de menor espesor y se podría reforzar la membrana mediante fibras naturales o por ejemplo nanofibras de un electrolito catiónico, como por ejemplo, el quitosán.



**Índice de tablas y figuras**  
**Modelización del**  
**electrolito,**  
**monocelda y stack**  
**en pilas de**  
**combustible**  
**poliméricas**

Listado de tablas .....	262
Listado de figuras.....	265



## **Listado de tablas**

### Capítulo 1. Antecedentes, justificación y objetivos

Tabla 1. 1 Aplicaciones DMFC en academias de investigación.	15
Tabla 1. 2 Aplicaciones DEFC en investigación.	16
Tabla 1. 3 Aplicaciones comerciales DMFC.	17
Tabla 1. 4 Sistemas autónomos comerciales de pilas de alcohol.	19
Tabla 1. 5 Proyectos de coches FC.	23

### Capítulo 2 Aspectos generales, síntesis y preparación de membranas

Tabla 2. 1 Bandas de absorción IR de los compuestos PVA.	39
Tabla 2. 2 Bandas de absorción IR de los compuestos SSA.	41
Tabla 2. 3 Bandas de absorción IR de los compuestos GO.	44
Tabla 2. 4 Cálculo de disoluciones para PVA con peso molecular 130kDa.	49
Tabla 2. 5 Cálculo de disoluciones para PVA con peso molecular 67kDa y 30 % SSA.	49
Tabla 2. 6 Denominación de las membranas de la serie de PVA con peso molecular 130kDa.	50
Tabla 2. 7 Denominación de la serie de membranas de PVA con peso molecular 67kDa y 30% de SSA.	50

### Capítulo 4 Resultados experimentales y modelización de electrolito

Tabla 4. 1 Temperaturas de los picos de degradación de las muestras extraídas a 303 K y grado de conversión.	93
Tabla 4. 2 Temperaturas de los picos de degradación y grado de conversión de las muestras extraídas a 303 K.	114
Tabla 4. 3 Valores característicos de $\epsilon''(0.1\text{Hz})$ para las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO.	122
Tabla 4. 4 Parámetros del ajuste de Arrhenius para el 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 de la relajación $\alpha\beta$ .	133

Tabla 4. 5	Parámetros del ajuste de Arrhenius para el 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 para la relajación $\beta$ .	135
Tabla 4. 6	Energía de activación en DC para 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.	135
Tabla 4. 7	Valor de la conductividad protónica para el 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 a 303 K, 3.14 cm <sup>2</sup> de área efectiva, 10 <sup>7</sup> Hz.	139
Tabla 4. 8	Valores de las conductividades protónica a 303 K para las membranas de 67kDa PVA/SSA y con un porcentaje de 0, 0.5 y 1 GO.	144
Tabla 4. 9	Valores de $\varepsilon''(\omega)$ a 0.1 Hz del Nafión® 117 y membranas de 130kDa PVA/SSA/GO mediante el método de Hamon	150
Tabla 4. 10	Valores de $\varepsilon''(\omega)$ a 0.1 Hz del Nafión® 117 y membranas de 67kDa PVA/SSA/GO mediante el método de Hamon	151
Capítulo 5 Modelización de la monocelda		
Tabla 5. 1	Voltajes reversibles y en circuito abierto de PEMFC y DMFC.	158
Tabla 5. 2	Valores de máxima potencia MPP de las membranas compuestas 130kDa PVA-85/SSA/GO y Nafión® 117 en una monocelda con hidrógeno como combustible	166
Tabla 5. 3	Valores de máxima densidad de potencia de las membranas compuestas 67kDa PVA-85/SSA/GO y Nafión® 117 en una monocelda con hidrógeno como combustible	168
Tabla 5. 4	Valores de MPP de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO en una monocelda con metanol a distintas concentraciones, 50 ml O <sub>2</sub> ·min <sup>-1</sup> , 323 K.	172
Tabla 5. 5	Entalpías de combustión de los principales combustibles en PEMFC, a 1atm. y 298 K.	173
Tabla 5. 6	Puntos de caracterización de la curva.	184
Tabla 5. 7	Valores de ajuste para el primer método de las curvas de las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO.	190
Tabla 5. 8	Valores de ajuste de las curvas de polarización con hidrógeno mediante el segundo método.	191
Tabla 5. 9	Valores del ajuste para las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO al primer método.	194

Tabla 5. 10 Valores de ajuste de las curvas de polarización con hidrógeno mediante el segundo método.	194
Tabla 5. 11 Valores del ajuste para las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO al primer método.	197
Tabla 5. 12 Valores del ajuste para las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO al segundo método.	197
Capítulo 6 Diseño del stack	
Tabla 6. 1 Características del motor eléctrico.	213
Tabla 6. 2 Características técnicas de la pila de combustible.	214
Tabla 6. 3 Propiedades de la junta de grafito (1.5mm).	216
Tabla 6. 4 Extracto del informe de las condiciones iniciales de la simulación.	225
Tabla 6. 5 Extracto del informe de resultados de una simulación.	226
Tabla 6. 6 Valores del ajuste para las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO.	237
Tabla 6. 7 Características calculadas del stack DMFC.	239
Tabla 6. 8 Características del ventilador.	248

## Listado de figuras

### Capítulo 1. Antecedentes, justificación y objetivos

- Figura 1. 1 Diagrama Ragone para diversas tecnologías energéticas. Adaptado de [17]. 9
- Figura 1. 2 Evolución del precio del metanol (Fuente: Methanex) y etanol (Fuente: Ethanol Futures). 11
- Figura 1. 3 Cronograma aproximado del desarrollo de las pilas de combustible. 12
- Figura 1. 4 Resumen del número de documentos publicados desde 1995 extraídos de Scopus para una búsqueda de pilas de combustible de metanol y etanol. 14
- Figura 1. 5 Sistema híbrido de DMFC y baterías, Modelo Efoy Pro, 25 W, 2 cartuchos de metanol puro de 28 litros permiten su uso por 15 semanas seguidas. 19
- Figura 1. 6 Ejemplo de coches eléctricos 100% actualmente en el mercado. Nissan Leaf (Izda.) y Tesla S (Dcha.). 20
- Figura 1. 7 Coches equipados con pilas de hidrógeno como fuente de energía, Hyundai Tucson Fuel cell (Izda.) y Toyota Mirai (Dcha.) 21
- Figura 1. 8 Camión Nikola One capaz de recorrer 1200 km con sólo un tanque de hidrógeno. 22
- Figura 1. 9 Esquema resumen de la metodología aplicada para el diseño del stack a través de la caracterización de membranas. 27

### Capítulo 2 Aspectos generales, síntesis y preparación de membranas

- Figura 2. 1 Estructura general de los comonomeros funcionales usados para la producción de PFSA. 35
- Figura 2. 2 Estructura del PVA. 38
- Figura 2. 3 Espectro de infrarrojos del PVA. 39
- Figura 2. 4 Estructura química del SSA. 40
- Figura 2. 5 Espectro de infrarrojos del SSA. 41
- Figura 2. 6 Esquema de la síntesis del óxido de grafeno. 42
- Figura 2. 7 Espectro de infrarrojos del GO. 43

Figura 2. 8 Montaje experimental para la preparación de disoluciones de PVA/SSA.	45
Figura 2. 9 Preparación de la suspensión de GO mediante ultrasonidos.	46
Figura 2. 10 Vertido en moldes de la suspensión de PVA/SSA/GO.	47
Figura 2. 11 Membranas antes y después del proceso de entrecruzamiento.	47
Figura 2. 12 Toma de medidas del espesor de membrana como reloj comparador.	48
Figura 2. 13 Esquema del proceso de obtención de membranas.	48
Figura 2. 14 Espectros IR de los composites de a) 130kDa PVA-69/SSA, b) 130kDa PVA-69/SSA/GO-1, c) 130kDa PVA-85/SSA y d) 130kDa PVA-85/SSA/GO-1.	52
Figura 2. 15 Espectros IR de los composites de a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.	53
Figura 2. 16 Relación de intensidades de las bandas FTIR correspondientes a los grupos funcionales más característicos para: a) 130kDa PVA-85/SSA, b) 130kDa PVA-85/SSA/GO-1, c) 130kDa PVA-69/SSA y d) 130kDa PVA-69/SSA/GO-1.	54
Figura 2. 17 Relación de intensidades de las bandas FTIR correspondientes a los grupos funcionales más característicos para a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.	55
Capítulo 3 Metodología experimental para la caracterización del electrolito	
Figura 3. 1 Esquema de un microscopio electrónico por transmisión	66
Figura 3. 2 TEM (izq.) y molino iónico (dcha.) que se usaron para el análisis en esta tesis.	67
Figura 3. 3 Ejemplo de a) termograma de una muestra de polímero y b) su correspondiente derivada.	68
Figura 3. 4 Perfil de temperatura típico en una monocelda PEMFC.	69
Figura 3. 5 Módulo Mettler Toledo TGA/SDTA 851.	70
Figura 3. 6 DSC de PVA entrecruzado con SSA.	71
Figura 3. 7 Imagen del analizador DSC usado en esta tesis.	72

Figura 3. 8 Corrientes de polarización y despolarización de un condensador con el tiempo.	75
Figura 3. 9 Respuesta sinusoidal en corriente de un sistema lineal.	78
Figura 3. 10 Diagrama de Nyquist con vector impedancia.	80
Figura 3. 11 Diagrama de Bode con una sola constante de tiempo.	80
Figura 3. 12 Diagrama de bloques del equipo de polarización/despolarización isoterma.	81
Figura 3. 13 Montaje para ensayos de despolarización isoterma. De izquierda a derecha: PC para el control y captura de datos, estufa y femtoamperímetro.	82
Figura 3. 14 Ejemplo de la conversión de a) la intensidad de corriente de descarga de un composite PVA/SSA y b) la parte imaginaria de la permitividad compleja por la aproximación de Hamon.	83
Figura 3. 15 Equipo DETA de Novocontrol.	83
Capítulo 4 Resultados experimentales y modelización de electrolito	
Figura 4. 1 Micrografía electrónica de a) 130kDa PVA-69/SSA y b) 130kDa PVA-69/SSA/GO-1.	90
Figura 4. 2 DSC de las membranas a) 130kDa PVA-85/SSA, b) 130kDa PVA-85/SSA/GO-1, c) 130k PVA-69/SSA y d) 130k PVA-69/SSA/GO-1.	91
Figura 4. 3 Termograma de la membrana entrecruzada de 130kDa PVA con SSA. Las líneas de puntos delimitan las zonas de descomposición identificadas.	92
Figura 4. 4 Curvas DTGA de los materiales de 130kDa PVA/SSA/GO.	93
Figura 4. 5 Pérdidas porcentuales medias de masa en las membranas 130kDa PVA/SSA/GO por TGA.	95
Figura 4. 6 Corrientes de polarización de a) 130kDa PVA-85/SSA, b) 130kDa PVA-69/SSA, c) 130kDa PVA-85/SSA/GO-1 y d) 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 a distintas temperaturas.	97
Figura 4. 7 Número de transferencia iónica total de las membranas 130kDa PVA/SSA/GO a diferentes temperaturas.	99
Figura 4. 8 Conductividad de las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO a diferentes temperaturas.	100

Figura 4. 9 Campo eléctrico de a) 130kDa PVA-85/SSA, b) 130kDa PVA-69/SSA, c) 130kDa PVA-85/SSA/GO-1 y d) 130kDa PVA-69/SSA/GO-1.	101
Figura 4. 10 Corriente de despolarización a) 130kDa PVA-85/SSA, 130kDa PVA-69/SSA, c) 130kDa PVA-85/SSA/GO-1 y d) 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 a diferentes temperaturas.	b) 102
Figura 4. 11 Permitividad imaginaria de a) 130kDa PVA-85/SSA, b) 130kDa PVA-69/SSA, c) 130kDa PVA-85/SSA/GO-1 y d) 130kDa PVA-69/SSA/GO-1 a diferentes temperaturas.	103
Figura 4. 12 Corrientes de polarización del Nafión® 117 obtenido a distintas temperaturas durante su polarización.	105
Figura 4. 13 Evolución del número de transferencia iónica del Nafión® 117.	106
Figura 4. 14 Evolución de la conductividad eléctrica DC del Nafión® 117 con la temperatura.	107
Figura 4. 15 Corrientes de despolarización de Nafión® 117 obtenidas a distintas temperaturas.	108
Figura 4. 16 Campo eléctrico del Nafión 117 obtenido a distintas temperaturas durante su despolarización.	109
Figura 4. 17 Permitividad dieléctrica imaginaria del Nafión® 117 a distintas temperaturas.	109
Figura 4. 18 Micrografías de las muestras de 67kDa PVA: a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.	111
Figura 4. 19 DSC de a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.	112
Figura 4. 20 Curvas DTGA de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO.	113
Figura 4. 21 Pérdidas porcentuales medias en las membranas 67kDa PVA por TGA.	115
Figura 4. 22 Corrientes de polarización de a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 y f) 67kDa PVA-69/SSA/GO-3.	116

Figura 4. 23 Número de transferencia iónica del 67k PVA/SSA/GO a diferentes temperaturas.	117
Figura 4. 24 Conductividad de las membranas de 67k PVA/SSA/GO a diferentes temperaturas.	118
Figura 4. 25 Campo eléctrico de la a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 y f) 67kDa PVA-69/SSA/GO-3.	119
Figura 4. 26 Corrientes de despolarización de a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 y f) 67kDa PVA-69/SSA/GO-3.	120
Figura 4. 27 Permitividad dieléctrica de a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.25, c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5, d) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.75 y e) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 y f) 67kDa PVA-69/SSA/GO-3.	121
Figura 4. 28 Gráficas 3D del espectro de relajaciones dieléctricas en términos de $\tan \delta$ en función de la frecuencia y temperatura para el 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin (a-c) y con Teflón® (d-f).	124
Figura 4. 29 Curvas isotermas de la parte real de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin Teflón® (a-c) y con él (d-f).	125
Figura 4. 30 Curvas isotermas de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin Teflón® (a-c) y con él (d-f).	126
Figura 4. 31 Curvas isotermas de la parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la frecuencia del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin Teflón® (a-c) y con él (d-f).	127
Figura 4. 32 Curvas isócronas de $\tan \delta$ del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin Teflón® (a-c) y con él (d-f).	128
Figura 4. 33 Curvas isócronas de $\epsilon''(\omega)$ del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin Teflón® (a-c) y con él (d-f).	129



Figura 4. 34	Curvas isócronas de $M''$ del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin Teflón® (a-c) y con él (d-f).	130
Figura 4. 35	Dependencia con la temperatura del tiempo máximo de los procesos de relajación de 67kDa PVA-69/SSA (negro), 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 (rojo) y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 (azul).	132
Figura 4. 36	Conductividad eléctrica del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 sin Teflón® (a-c) y con él (d-f).	134
Figura 4. 37	Valores para 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 de a) conductividad DC y b) curvas ajustadas.	135
Figura 4. 38	Diagramas de Nyquist para a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.	136
Figura 4. 39	Log $ Z_s $ vs $f$ y diagramas Bode de a) 67kDa PVA-69/SSA, b) 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y c) 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.	137
Figura 4. 40	Relación de la conductividad protónica con la temperatura de 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.	138
Figura 4. 41	Conductividad protónica del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 a temperatura ambiente, 100 %HR.	139
Figura 4. 42	Influencia del peso molecular del PVA en el número de transferencia iónica de los composites.	142
Figura 4. 43	Relación de la conductividad protónica con la temperatura de 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.	144
Figura 4. 44	Conductividad eléctrica mediante a) las curvas de polarización y b) el ensayo de impedancia.	146
Figura 4. 45	Curvas isócronas de $\epsilon''(\omega)$ del Nafión® 117, 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1 a las frecuencias a) 10.2 Hz, b) 1.13 kHz y c) 1.33 MHz	147
Figura 4. 46	Relajación $\beta$ del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.	148

Figura 4. 47 Relajación $\alpha\beta$ del 67kDa PVA-69/SSA, 67kDa PVA-69/SSA/GO-0.5 y 67kDa PVA-69/SSA/GO-1.	149
Capítulo 5 Modelización de la monocelda	
Figura 5. 1 Curva de polarización (rojo) y de potencia (azul) típicas en una PEMFC.	158
Figura 5. 2 Representación gráfica de las contribuciones al funcionamiento de una pila de combustible.	160
Figura 5. 3 Esquema representativo del banco de ensayo de pila de combustible funcionando con hidrógeno y oxígeno producidos in situ por electrólisis de agua.	162
Figura 5. 4 Fotografías de a) Banco de ensayo de monoceldas y b) Detalle de la celda de ensayo.	162
Figura 5. 5 Ejemplo de curvas V vs I de una monocelda con membranas de 130kDa PVA/SSA/GO y Nafión®.	163
Figura 5. 6 Curvas V vs I y P vs I de la monocelda con las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO, 16 cm <sup>2</sup> negro de Pt, 4.6 ml H <sub>2</sub> min <sup>-1</sup> , 2.3 ml O <sub>2</sub> min <sup>-1</sup> .	165
Figura 5. 7 Curvas V vs I y P vs I de la monocelda con las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO, 2 mg negro de Pt cm <sup>-2</sup> , 16 cm <sup>2</sup> , 4.6 ml H <sub>2</sub> ·min <sup>-1</sup> , 2.3 ml O <sub>2</sub> min <sup>-1</sup> .	167
Figura 5. 8 Fotografías de la monocelda de ensayo con metanol.	169
Figura 5. 9 Influencia del caudal de O <sub>2</sub> en la monocelda de metanol de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO. An: 3 mg Pt/Ru cm <sup>-2</sup> , Ca: 1 mg Pt cm <sup>-2</sup> , 3 ml metanol min <sup>-1</sup> , 1M.	170
Figura 5. 10 Influencia de la concentración de metanol en la monocelda con las membranas de 67k PVA/SSA/GO, An: 3 mg Pt/Ru cm <sup>-2</sup> , Ca: 1 mg Pt cm <sup>-2</sup> , 50 ml·min <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> , 3 ml·metanol min <sup>-1</sup> .	171
Figura 5. 11 Esquema resumen del proceso de modelización.	187
Figura 5. 12 Cálculo del primer modelo.	188
Figura 5. 13 Imagen del complemento Solver de Excel y cálculo del segundo modelo.	188
Figura 5. 14 Curvas ajustadas para las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO al primer método.	189

Figura 5. 15 Curvas ajustadas para las membranas de 130kDa PVA/SSA/GO al segundo método.	190
Figura 5. 16 Curvas ajustadas de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO al primer método.	192
Figura 5. 17 Curvas ajustadas de las membranas de 67kDa PVA/SSA/GO al segundo método.	193
Figura 5. 18 Ajustes según el primer modelo a las curvas obtenidas con metanol.	195
Figura 5. 19 Ajustes de acuerdo al segundo modelo de las curvas obtenidas con metanol.	196
Capítulo 6 Diseño del stack	
Figura 6. 1 Maqueta del camión.	213
Figura 6. 2 Vista de planta de la maqueta. La ubicación disponible para los stacks se muestra con el rectángulo azul.	214
Figura 6. 3 Membrana con las capas difusoras en el centro.	215
Figura 6. 4 Esquema general del proceso de cálculo fluidodinámico.	219
Figura 6. 5 Geometrías de canal para el estudio a) hueco, b) puntos, c) serpentin y d) paralelo	220
Figura 6. 6 Cerrado de la figura con tapas.	221
Figura 6. 7 Secuencia de etapas del Flow Simulation de SW.	221
Figura 6. 8 Sección de condiciones límite del programa.	222
Figura 6. 9 Sección de superficies objetivo.	223
Figura 6. 10 Sección de la ecuación objetivo.	224
Figura 6. 11 Etapa de ejecución del programa y ventana del estado del proceso.	224
Figura 6. 12 Pestañas del programa para visualizar las líneas de flujo.	227
Figura 6. 13 Patrones de flujo para a) canal hueco, b) por puntos, c) en serpentin y d) paralelos.	229
Figura 6. 14 Pérdida de presión relativa para cada una de las geometrías estudiadas.	230
Figura 6. 15 Placa del a) ánodo (hidrógeno o metanol) y b) cátodo (aire).	231

Figura 6. 16 Diseño de las juntas de estanqueidad.	232
Figura 6. 17 Cerramientos para una monocelda con a) líquidos y b) aire.	232
Figura 6. 18 Vista explosionada de la monocelda.	234
Figura 6. 19 Componentes de la monocelda.	234
Figura 6. 20 Proceso de montaje de la monocelda de metanol.	235
Figura 6. 21 Curva de polarización y potencia de la membrana 67kDa PVA-69/SSA/GO-1, GDL de tela de carbón, $4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ Pt-Ru, $4.3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ O <sub>2</sub> , $3 \text{ ml} \cdot \text{metanol min}^{-1}$ 1M.	236
Figura 6. 22 Plano de la placa bipolar.	244
Figura 6. 23 Montaje propuesto para el stack.	244
Figura 6. 24 Fotografías del depósito de combustible para la maqueta con detalle del sistema de cebado.	245
Figura 6. 25 Bomba peristáltica de tres rodillos, 330 rpm.	247
Figura 6. 26 Fotografía del ventilador	248
Figura 6. 27 Diagrama de flujo del sistema DMFC	249
Figura 6. 28 Posible disposición de los elementos del stack.	249





