

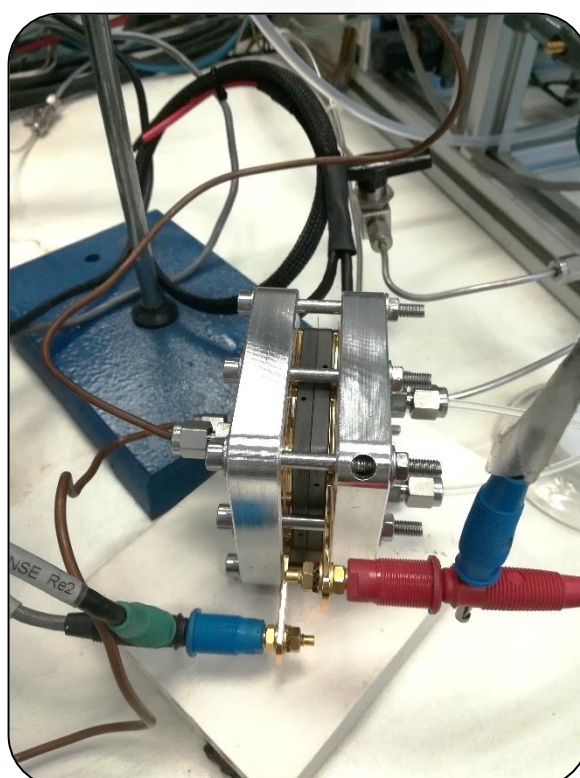
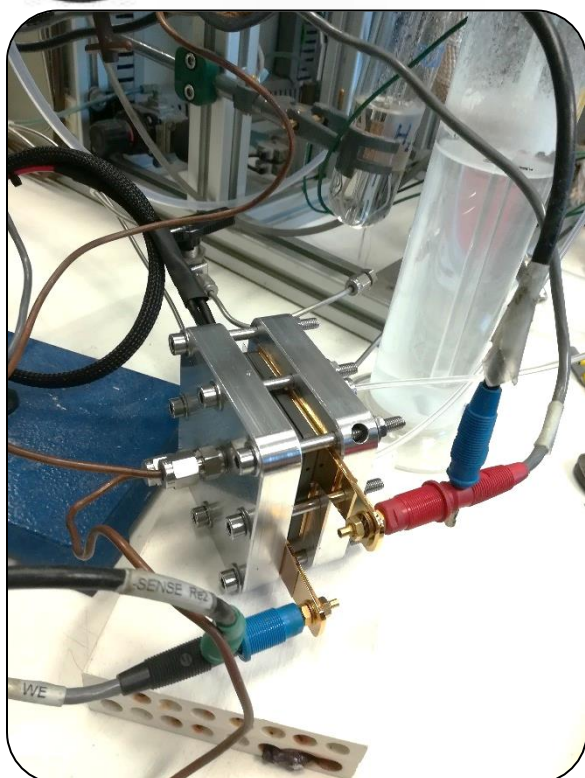


UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

Alejandro Cortés Villena
Alejandro.quimica@hotmail.com



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA

EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA

Máster Universitario en Química Sostenible 2017/2018



Tutor / Cotutores: Pascual Oña Burgos / María Balaguer Ramírez / José Manuel Serra Alfaro

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de Óxido de Cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

Memoria del Trabajo Fin de Máster en Química Sostenible presentada por Alejandro Cortés Villena

Life is a relationship between molecules

Linus Pauling

Agradecimientos

En principio, me gustaría agradecer este proyecto Fin de Máster a mis padres, que fueron mis mayores promotores en este proceso, que por ellos fue todo posible.

Agradecer a mi pareja Ana Bueno, que fue mi principal apoyo y motivador para cada día continuar sin tirar la toalla.

Agradezco también todo el esfuerzo que han hecho por mí los investigadores del ITQ que me han ayudado en todo lo que necesitaba, en especial a Silvia Gutiérrez, Julio García, Nuria Bausá, Marwan Laqdiem, Fidel Toldrá y el resto del laboratorio de Pilas (11E1).

Y, sobre todo, a mis grandes tutores y cotutores: Pascual Oña Burgos, María Balaguer Ramírez y José Manuel Serra Alfaro, por su dedicación y compromiso, ya que ellos han sido una parte importante en mi aprendizaje y sin ellos, esto no sería posible.

Por último, agradecer también a la SECAT por concederme la Beca SECAT para la realización del Proyecto Fin de Máster en Catálisis.

Firma del Tutor

Firma del Cotutor 1

Firma del Cotutor 2

ÍNDICE

Tabla de contenido

1. Resumen.....	12
2. Abstract	13
3. Resum	14
4. Introducción	15
4.1. Definición de una PC.....	15
4.2. Constitución básica de una PC.....	15
4.3. Clasificación de las PCs	15
4.3.1. Clasificación en función del electrolito	15
4.3.2. Clasificación en función del rango de temperatura de trabajo	16
4.4. Ventajas de una PC.....	16
4.5. Reacciones elementales en una PEMFC	17
4.6. Potencial de una PEMFC	18
4.7. Efecto de la temperatura en una PEMFC.....	19
4.8. Efecto de la presión en una PEMFC	20
4.9. Pérdidas de potencial de una PEMFC.....	20
4.9.1. Polarización de activación.....	21
4.9.2. Resistencia óhmica.....	21
4.9.3. Polarización de concentración	22
4.9.4. Pérdidas por difusión y corrientes internas	23
4.10. Curva de Polarización (Curva i-V) de una PEMFC.....	24
4.11. Eficiencia de una PEMCF.....	25
4.12. Componentes de una PEMFC.....	26
4.12.1. Membrana.....	26
4.12.2. Electrodo (CL).....	27
4.12.3. Capa de difusión de gases (GDL).....	30
4.12.4. Ensamblaje Membrana-Electrodo (MEA).....	31
4.12.5. Juntas de estanqueidad.....	31
4.12.6. Placas bipolares.....	32
4.12.7. Placas de conexiones.....	32
4.12.8. Placas aislantes.....	32
4.12.9. Placas finales.....	33

4.13. Problemática de las PEMFCs	33
4.13.1. Estanqueidad.....	33
4.13.2. Deficiencias de presión de contacto	33
4.13.3. Gestión de la humedad.....	34
4.13.4. Coste del Platino.....	35
5. Objetivos	36
6. Metodología experimental	37
6.1. Síntesis y soporte de los catalizadores	37
6.1.1. Síntesis del catalizador óxido de cobalto homometálico con ligandos acetato (Cubano-Hom-1).....	37
6.1.2. Soporte del catalizador Cubano-Hom-1 sintetizado sobre carbono.....	37
6.1.3. Síntesis del catalizador óxido de cobalto homometálico con ligandos benzoato (Cubano-Hom-2).....	38
6.1.4. Soporte del catalizador Cubano-Hom-2 sintetizado sobre carbono.....	38
6.1.5. Síntesis del catalizador óxido de cobalto heterometálico con ligandos acetato (Cubano-Het-1).....	38
6.1.6. Soporte del catalizador Cubano-Het-1 sintetizado sobre carbono.....	39
6.1.7. Síntesis del catalizador óxido de cobalto heterometálico con ligandos benzoato (Cubano-Het-2).....	39
6.1.8. Soporte del catalizador Cubano-Het-2 sintetizado sobre carbono.....	39
6.1.9. Reactivos y materiales.....	40
6.2. Preparación de las tintas electrocatalíticas	41
6.3. Deposición de las tintas electrocatalíticas sobre las GDLs	42
6.4. Acondicionamiento de la membrana de nafion.....	43
6.5. Prensado de la MEA.....	44
6.6. Caracterización de los catalizadores y de las MEAs	45
6.7. Sistema experimental.....	47
6.8. Prueba de la monocelda.....	49
7. Resultados y discusión	50
7.1. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	50
7.2. Optimización del método de fabricación de la MEA	52
7.3. Curvas de polarización (Curvas i-V) y potencia.....	54
8. Conclusiones	60
9. Siglas, símbolos y abreviaturas	62
10. Bibliografía	67

Índice de Ilustraciones

Ilustración 1. Funcionamiento de los diferentes tipos de Pilas de Combustible.....	16
Ilustración 2. Comparativa de la eficiencia de un sistema convencional con uno de Pila de Combustible.....	17
Ilustración 3. Esquema general de una PEMFC alimentada con hidrógeno (ánodo) y oxígeno (cátodo).....	18
Ilustración 4. Pérdidas de potencial en una PEMFC. ⁱⁱ	23
Ilustración 5. Representación de una curva típica de polarización (curva i-V) y sus zonas de caída de voltaje. ⁱ	24
Ilustración 6. Representación típica de la densidad de corriente frente a la densidad de potencia en una PEMFC. ⁱⁱ	25
Ilustración 7. Elementos que componen una monocelda de una PEMFC.	26
Ilustración 8. Estructura química del polímero Nafion®.....	27
Ilustración 9. Micrografía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) de una capa catalítica de 20 wt % Pt/C (ánodo).	28
Ilustración 10. Catalizador de óxido de cobalto (homometálico) de tipo Cubano (Co ₄ O ₄ (OAc) ₄ py ₄), OAc: acetato; py: piridina. ^{xviii}	29
Ilustración 11. Catalizador de óxido de cobalto-manganeso (heterometálico) de tipo Cubano (MnCo ₃ O ₄ (OAc) ₄ py ₄ [PF ₆]). ^{xix}	30
Ilustración 12. Modelado de resistencias de contacto en la interfase de la BPP y la GDL (Zhang, puntos; Ghosh, línea). ^{xxii}	34
Ilustración 13. Diferentes modos de transporte de agua a través de la MEA.	35
Ilustración 14. Esquema del sistema experimental de una Pila de Combustible de tipo PEM.	47
Ilustración 15. Componentes de la Pila de Combustible de tipo PEM SPK05.	48
Ilustración 16. Curvas de TGA en atmósfera de aire de los compuestos Cubano-Hom-1 (a) y Cubano-Hom-2 (b). Rango de temperatura de 40 a 600 °C, con una rampa de temperatura de 10 °C/min.....	50
Ilustración 17. Imágenes FESEM de las distintas capas de las 6 MEAs preparadas por distintos métodos de Hot-Pressing (temperatura y tiempo). En todas las imágenes, el ánodo se encuentra en la parte superior y el cátodo en la parte inferior. La escala de las imágenes, anotado con una línea con dos flechas en azul, es de 100 μm. El modo de corte fue con tijeras en sentido de ánodo → cátodo. Se observa claramente en las imágenes que la temperatura afecta más al ensamblaje que el tiempo.	54

- Ilustración 18.** Curva de polarización de una PEMFC con electrodo catódico Cubano-Hom-1 en presencia de hidrógeno y oxígeno con una relación de caudal de 20/20 mL/min como combustible y oxidante, respectivamente.....**55**
- Ilustración 19.** Curvas de polarización obtenidas con distintas relaciones de flujo hidrógeno/oxidante (20/20, 20/40 y 20/60) en presencia de dos oxidantes distintos: a) oxígeno y b) aire.....**56**
- Ilustración 20.** Representación de curvas de polarización y de potencia para cada relación de caudal: a) 20/20 mL/min (hidrógeno/oxidante), b) 20/40 mL/min (hidrógeno/oxidante) y c) 20/60 mL/min (hidrógeno/oxidante); con 2 tipos de gases oxidantes: oxígeno y aire.....**58**

Índice de Imágenes

Imagen 1. Fotografías de los 4 catalizadores sintetizados. a) Cubano-Hom-1; b) Cubano-Hom-2; c) Cubano-Het-1; d) Cubano-Het-2.....	40
Imagen 2. De izquierda a derecha. Fotografía del electrocatalizador Cubano-Hom-1, de la disolución de nafion al 5 %, del isopropanol y de la tinta catalítica.	42
Imagen 3. De izquierda a derecha. Fotografía de la GDL (5 cm ²), tintas catalíticas de Pt/C, aerógrafo y pinzas metálicas.	43
Imagen 4. De izquierda a derecha. Fotografía de una membrana de nafion sin pretratar y pretratada.	44
Imagen 5. Fotografía de la prensa empleada para ensamblar, troqueles, pinza y MEA.	45

Índice de Tablas

Tabla 1. Reactivos utilizados para la síntesis de los 4 electrocatalizadores.	40
Tabla 2. Materiales utilizados para la síntesis de los 4 catalizadores.	40
Tabla 3. Cargas y cantidades de los reactivos empleados para la preparación de las tintas catalíticas.....	41
Tabla 4. Materiales empleados en la preparación de las tintas catalíticas.	42
Tabla 5. Materiales empleados en la deposición de las tintas electrocatalíticas.....	43
Tabla 6. Parámetros del Hot-Pressing de las MEAs. En total se prensaron 6 MEAs para esta prueba del compuesto Cubano-Hom-1.....	45
Tabla 7. Cantidades de cada uno de los distintos elementos que componen los distintos Cubanos caracterizados por 2 técnicas analíticas: Análisis elemental e ICP/AES.....	46
Tabla 8. Valores de pérdida de masa reales en el TGA y valores teóricos calculados de los compuestos Cubano-Hom-1 y Cubano-Hom-2.....	52
Tabla 9. Observación morfológica de la estructura de las MEAs.	52
Tabla 10. Valores de OCV de las MEAs con los correspondientes electrocatalizadores. ...	55
Tabla 11. Valores del voltaje de celda obtenido para una demanda de densidad de corriente de 40 mA/cm ²	57
Tabla 12. Valores de densidad de potencia máxima en mW/cm ² obtenidos a partir de las curvas de potencia de la ilustración 18.....	58

1. Resumen

En este proyecto se han preparado 4 electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto sobre un soporte de carbono para utilizarlos como electrodo catódico en Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC) que opera a temperatura ambiente y presión atmosférica, y evaluar su actividad. También, se ha preparado una pila formada por dos electrodos de platino sobre carbono para comparar los resultados con los anteriores. Durante el proceso de preparación de los electrocatalizadores, se han realizado una serie de caracterizaciones por diferentes técnicas experimentales, además de estudiar el efecto que tienen las condiciones del prensado en caliente (*Hot-Pressing*) (temperatura y tiempo) en la microestructura del ensamblaje membrana-electrodo (MEA). Por último, se ha estudiado el efecto que tiene la variación en la relación de los caudales de los gases reactantes y el tipo de oxidante empleado, oxígeno y aire, en las curvas de polarización (curvas i-V) y de potencia (curvas i-W).

Palabras clave: Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFCs), prensado en caliente (*Hot-Pressing*), ensamblaje membrana-electrodo (MEA), curvas de polarización (curvas i-V) y de potencia (curvas i-W).

2. Abstract

In this project 4 electrocatalysts based on cobalt oxide clusters on a carbon support have been prepared for use as a cathodic electrode in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) that operates at room temperature and atmospheric pressure and evaluate their activity. Also, a stack consisting of two electrodes of platinum on carbon has been prepared to compare the results with the previous ones. During the process of preparation of the electrocatalysts, a series of characterizations have been made by different experimental techniques, besides studying the effect that *Hot-Pressing* conditions (temperature and time) have on the microstructure of the membrane-electrode assembly (MEA). Finally, the effect of the variation in the ratio of the flow rates of the reactant gases and the type of the oxidant used, oxygen and air, in the polarization curves (curves i-V) and power curves (curves i-W) has been studied.

Keywords: Protonic Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs), *Hot-Pressing*, membrane-electrode assembly (MEA), polarization curves (curves i-V) and power curves (curves i-W).

3. Resum

En aquest projecte s'han preparat 4 electrocatalitzadors basats en clusters d'òxid de cobalt sobre un suport de carboni per a utilitzar-los com a elèctrode catòdic en Piles de Combustible de Membrana d'Intercanvi Protònic (PEMFC) que opera a temperatura ambient i pressió atmosfèrica, i avaluar la seua activitat. També, s'ha preparat una pila formada per dos elèctrodes de platí sobre carboni per a comparar els resultats amb els anteriors. Durant el procés de preparació dels electrocatalitzadors, s'han realitzat una sèrie de caracteritzacions per diferents tècniques experimentals, a més d'estudiar l'efecte que tenen les condicions del premsat en calent (*Hot-Pressing*) (temperatura i temps) en la microestructura de l'acoplament membrana-elèctrode (MEA) . Finalment, s'ha estudiat l'efecte que té la variació en la relació dels cabals dels gasos reactants i el tipus d'oxidant empleat, oxigen i aire, en les corbes de polarització.

Paraules clau: Piles de Combustible de Membrana d'Intercanvi Protònic (PEMFCs), premsat en calent (*Hot-Pressing*), acoplament membrana-elèctrode (MEA), corbes de polarització (corbes i-V) i de potència (corbes i-W).

4. Introducción

4.1. Definición de una PC

Las Pilas de Combustible (PCs) son dispositivos electroquímicos que se encargan de convertir directamente la energía química almacenada en un combustible en energía eléctrica en forma de corriente continua.ⁱ Esta definición implica el ajuste del funcionamiento de una PC a las leyes de la termodinámica, y a sus limitaciones. No obstante, pese a la sencillez de la reacción que permite extraer energía de estos dispositivos existe un entramado de procesos y reacciones que involucran simultáneamente ciencias tan dispares como la termodinámica, la electroquímica y mecánica de fluidos.ⁱⁱ

4.2. Constitución básica de una PC

Una PC está constituida básicamente por dos electrodos separados por un electrolito, ya sea sólido o líquido. El combustible se hace circular continuamente por el compartimento anódico (electrodo positivo), mientras que un oxidante se alimenta continuamente por el compartimento catódico (electrodo negativo). Las PCs son capaces de producir potencia durante tanto tiempo como se mantenga la alimentación del combustible y oxidante a los respectivos electrodos.

4.3. Clasificación de las PCs

Los diferentes tipos de PCs se pueden clasificar en función de la temperatura o del tipo de electrolito empleado.ⁱⁱⁱ Entre los tipos de PCs con un mayor esfuerzo en I+D destacan las Pilas de Combustible de Óxido Sólido (SOFCs)^{iv} y las que se emplean en este trabajo, las Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico.

4.3.1. Clasificación en función del electrolito

La clasificación en función del electrolito es la más habitual, y en la mayoría de los casos el tipo de electrolito da nombre al tipo de PC. Según el electrolito empleado (el cual a su vez delimita el margen de temperatura de trabajo), se pueden distinguir entre los siguientes tipos de PCs (ilustración 1).ⁱⁱ

- a) Pilas de Combustible de Óxido Sólido (SOFCs, *Solid Oxide Fuel Cells*)^{iv}
- b) Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MFCs, *Molten Carbonates Fuel Cells*)^v
- c) Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFCs, *Phosphoric Acid Fuel Cells*)^{vi}
- d) Pilas de Combustible de Metanol Directo (DMFCs, *Direct Methanol Fuel Cells*)^{vii}
- e) Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFCs, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)^{viii}
- f) Pilas de Combustible Alcalinas (AFCs, *Alkaline Fuel Cells*)^{ix}

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

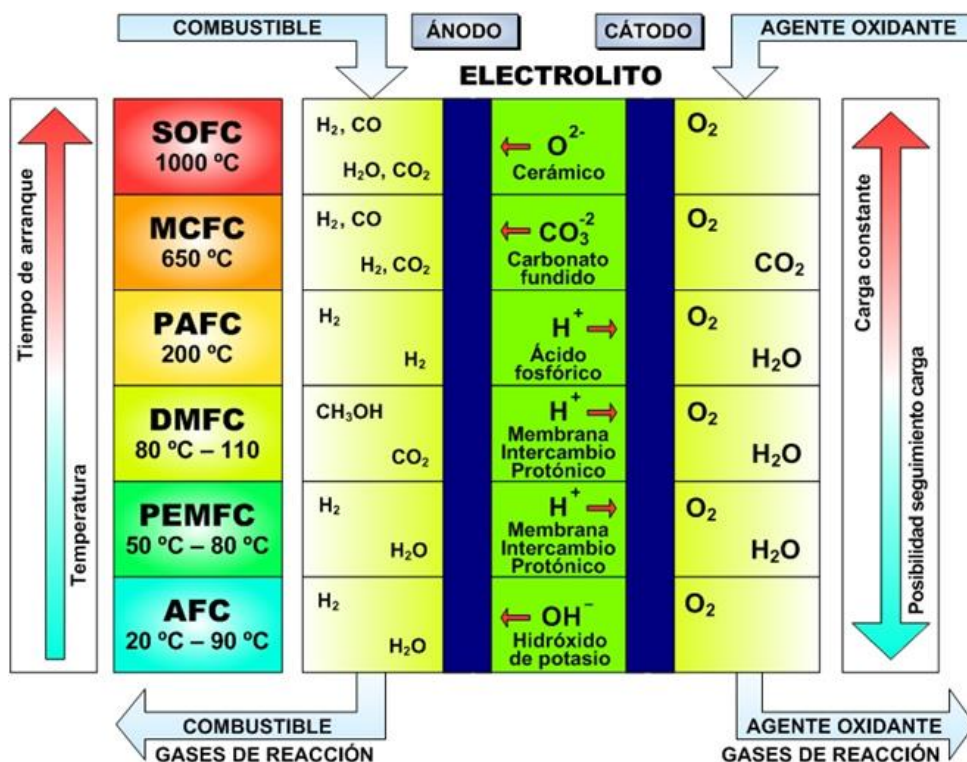


Ilustración 1. Funcionamiento de los diferentes tipos de Pilas de Combustible.^x

4.3.2. Clasificación en función del rango de temperatura de trabajo

Las PCs también se pueden clasificar en dos grupos según el rango de temperaturas en el que trabajen. Por un lado, las pilas que trabajen a baja temperatura (hasta 200 °C) necesitan el uso de metales nobles, típicamente platino, como electrocatalizadores para las reacciones de oxidación y reducción, ya que a estas temperaturas las cinéticas de reacción son muy lentas. Y, por otro lado, las pilas que trabajan a temperaturas elevadas (hasta 1000 °C). Debido a que a tan altas temperaturas la cinética de los electrodos aumenta considerablemente, no es necesario el uso de metales nobles para usarlos como electrocatalizadores como el platino.

4.4. Ventajas de una PC

Las PCs presentan diversas ventajas frente a los dispositivos de generación de energía convencionales. En primer lugar, los diferentes tipos de PCs presentan rendimientos del orden de 40-85 % mayores que los motores de combustión interna (alrededor del 35 %). La conversión electroquímica de energía directamente en corriente eléctrica permite alcanzar rendimientos más elevados que los motores térmicos, ya que estos últimos están limitados por el ciclo de Carnot y, por tanto, siguen un ciclo termodinámico. En la ilustración 2, se muestra una comparativa de la eficiencia de un sistema convencional y uno de PC. Se observa claramente que los sistemas de PCs transforman la energía química en energía eléctrica en un solo paso, evitando así, las pérdidas asociadas con los procesos energéticos convencionales.ⁱⁱ

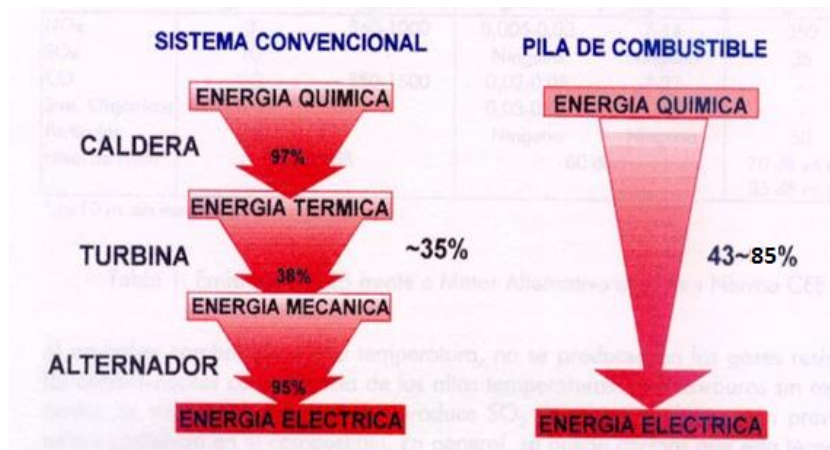


Ilustración 2. Comparativa de la eficiencia de un sistema convencional con uno de Pila de Combustible.^{xi}

Por otra parte, cuando una PC emplea hidrógeno como combustible, oxígeno como oxidante y una membrana de intercambio protónico (PEM, siglas en inglés *Proton Exchange Membrane*) para mantener separadas ambas reacciones, como es en el caso de este Trabajo Fin de Máster (TFM), únicamente se produce agua, electricidad en forma de corriente continua y calor. Aunque, hay que considerar el origen del hidrógeno para etiquetarla como una tecnología total o parcialmente limpia, las Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFCs, siglas en inglés *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*) reducen la contaminación local y gracias a su elevada eficiencia dan lugar a bajas emisiones totales, incluso con hidrógeno procedente del reformado del metano. Este elevado rendimiento y la baja emisión de contaminantes las hacen muy interesantes para aplicaciones en transporte. Además, presentan una gran flexibilidad de combustibles, y son modulables en cuanto a potencia conectándolas en serie.ⁱⁱ

4.5. Reacciones elementales en una PEMFC

Como se ha comentado, las PEMFCs transforman en energía eléctrica el resultado de una reacción electroquímica, es decir, la oxidación del hidrógeno y la reducción del oxígeno con la consiguiente migración de protones y electrones. Los productos de la reacción son agua, ya sea en fase líquida o vapor, corriente continua y calor. A continuación, se muestra las ecuaciones de las semirreacciones anódica, catódica y global del funcionamiento de una PEMFC (1, 2 y 3):



Estas reacciones poseen una serie de pasos intermedios, tales como las incluidas en toda la cinética catalítica de ambos electrodos, además de algunas reacciones no deseadas que disminuyen el rendimiento de la reacción global. En la ilustración 3, se muestra el esquema general de una PEMFC alimentada con hidrógeno y oxígeno. El hidrógeno es suministrado por el compartimento anódico, propagándose por una capa de

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

difusión de gas (GDL, siglas en inglés de *Gas Diffusion Layer*) hasta llegar a la capa catalítica (CL, siglas en inglés de *Catalytic Layer*), donde el H₂ pierde dos electrones y pasa a formar dos protones H⁺. Los protones generados en la CL atraviesan la PEM hasta llegar al compartimento catódico. Debido a que dicha membrana es eléctricamente aislante, los electrones liberados en el ánodo circulan por un circuito externo hasta llegar al cátodo, generando una corriente eléctrica. Por otro lado, el oxígeno suministrado por el compartimento catódico difunde por la GDL hasta llegar a la CL y, en combinación con los protones procedentes del hidrógeno y los electrones generados en el ánodo, se forma agua como único producto y se desprende calor, al ser la reacción exotérmica ($\Delta H_r < 0$).ⁱⁱ

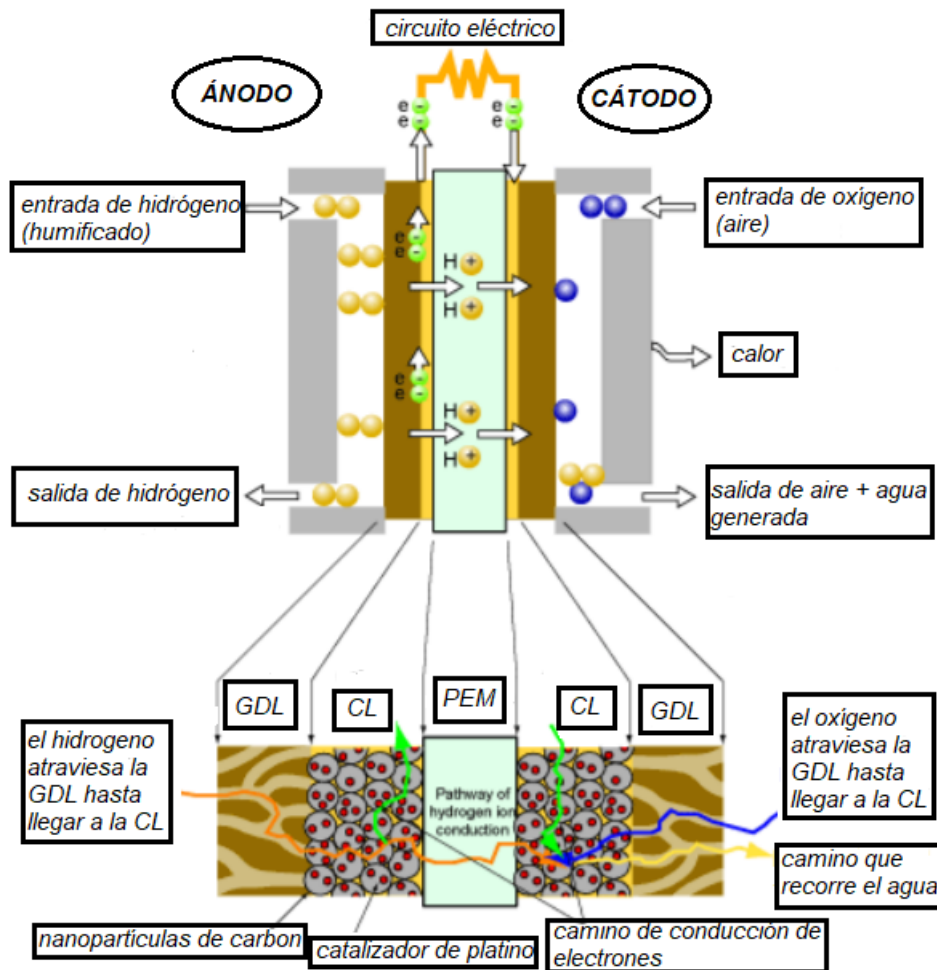


Ilustración 3. Esquema general de una PEMFC alimentada con hidrógeno (ánodo) y oxígeno (cátodo).^{xii}

4.6. Potencial de una PEMFC

Existe una diferencia de potencial asociado a la corriente generada entre el ánodo y el cátodo, que se relaciona directamente con el trabajo eléctrico de la pila.

$$W_{el\acute{e}ctrico} = n \cdot F \cdot E \tag{4}$$

Siendo:

- $W_{\text{eléctrico}}$: trabajo eléctrico de la pila (J)
- n : número de electrones por molécula de H_2
- F : constante de Faraday (96485 Culombios/electrón)
- E : potencial (Voltios)

El potencial E es conocido como potencial de Nernst y proporciona la tensión eléctrica que se puede obtener cuando se produce una reacción electroquímica de forma reversible, es decir, sin pérdidas asociadas al potencial de salida, y en condiciones de circuito abierto.

Considerando que, termodinámicamente, la máxima cantidad de energía eléctrica que una pila puede suministrar corresponde con la energía libre de Gibbs de la reacción global (3), se tiene que

$$W_{\text{eléctrico}} = -\Delta G_{\text{reacción}} \quad (5)$$

con lo que el potencial teórico que es posible extraer de una pila es

$$E_{\text{teórico}} = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} = \frac{-(-237,34)}{2 \cdot 96485} \cdot \frac{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,23 \text{ V} \quad (6)$$

siendo este valor de potencial teórico a 25 °C de temperatura y 1 atm de presión (condiciones estándar). No obstante, dicho potencial está sometido a una serie de restricciones o resistencias, tanto termodinámicas como electroquímicas, por lo que el valor de potencial de celda que en realidad se podrá obtener dependerá de ciertas condiciones de operación, de diseño y de materiales utilizados.

4.7. Efecto de la temperatura en una PEMFC

La máxima cantidad de energía eléctrica que es posible suministrar una PEMFC se relaciona directamente con la energía libre de Gibbs de la reacción. Además, el único término variable de la ecuación 6 es la propia ΔG , con lo que aquellos factores que hagan variar su valor influirán también sobre el potencial.

La ecuación definitoria de la energía libre de Gibbs es la siguiente:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (7)$$

con lo que, sustituyendo en la ecuación 6, se tiene

$$E_{\text{teórico}} = \frac{\Delta H}{n \cdot F} - T \cdot \frac{\Delta S}{n \cdot F} \quad (8)$$

Un incremento de la temperatura traerá consigo una disminución del potencial de celda, con un comportamiento a primera vista lineal; no obstante, ΔH y ΔS también dependen de la temperatura (ecuaciones 9 y 10):

$$H_T = H_{298,15} + \int_{298,15}^T C_p \cdot dT \quad (9)$$

$$S_T = S_{298,15} + \int_{298,15}^T \frac{1}{T} \cdot C_p \cdot dT \quad (10)$$

A temperaturas menores de 100 °C, las variaciones de C_p , ΔH y ΔS son muy pequeñas. Por lo que un incremento mayor que 100 °C en el valor de temperatura repercute en un menor potencial teórico de celda. Sin embargo, se prefiere operar las PEMFCs en valores elevados de temperatura debido a la consecución de mayores voltajes de celda. Este hecho se justifica electroquímicamente con unos menores valores de resistencia óhmica, que se comentará más adelante, y con ello de pérdidas de voltaje.ⁱⁱ Además, existe un aumento de la cinética de la reacción en los electrodos a mayores temperaturas de operación.ⁱ

La preferencia de un potencial elevado se asocia al establecimiento de un nivel de eficiencia máximo de la pila, es decir, sabiendo que el nivel máximo de eficiencia teórico viene dado por la siguiente expresión:

$$\varepsilon_{teórica} = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} \cdot 100 \quad (11)$$

La eficiencia definida por la ecuación 11 es la máxima teórica que podría alcanzarse en las condiciones de operación consideradas. Sin embargo, cuando una pila se encuentra en operación (demanda de corriente) se ve obligada a superar una serie de sobretensiones, además de otros factores y mecanismos, que resultan en un menor valor de voltaje de celda. Con lo cual, el voltaje definido por la ecuación 6, es el máximo que podría obtenerse en ausencia de demanda de corriente o, dicho de otro modo, en circuito abierto; a dicho potencial de celda se le conoce como OCV (siglas en inglés de *Open Circuit Voltaje*).ⁱⁱ Por tanto, si el proceso es reversible, entonces toda la energía libre de Gibbs de la reacción debería convertirse en energía eléctrica (trabajo eléctrico).^{xiii}

4.8. Efecto de la presión en una PEMFC

A partir de la ecuación 12, se observa que el potencial de celda es mayor cuando se opera a altas presiones de hidrógeno y de oxígeno. También se deduce que este potencial será mayor si se utilizan mezclas puras hidrógeno/oxígeno, al presentar estas presiones parciales mayores que en casos de utilización de aire o mezclas con impurezas (presencia de CH₄ en la alimentación del ánodo, por ejemplo).

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}}\right) \quad (12)$$

4.9. Pérdidas de potencial de una PEMFC

El OCV que aporta una pila está por debajo a 1 V. Esta diferencia con respecto al valor teórico de 1,23 V es debida a procesos irreversibles de la pila que provocan un voltaje menor, es decir, a la cinética de las reacciones electroquímicas, a resistencias eléctricas e iónicas internas, o incluso a la dificultad de las especies reactantes para llegar a los centros activos del catalizador.

Estas caídas de voltaje se ven disminuidas o agravadas según diversas condiciones de diseño, estado de los materiales y funcionamiento. El objetivo es entonces diseñar, elegir los materiales adecuados y establecer las condiciones de operación que hagan mínimas las magnitudes de pérdida de voltaje.

4.9.1. Polarización de activación

La polarización de activación se debe a pérdidas asociadas a bajas cinéticas de electrodo. Para que las reacciones electroquímicas comiencen, los reactivos deben superar una energía de activación. En realidad, en los electrodos no ocurre una sola reacción sino varias, cada una de ellas con su propia velocidad y energía de activación. Así, las pérdidas por activación son el resultado de las pérdidas debidas a cada una de estas reacciones sucesivas. Estas pérdidas serán mayores en el cátodo, al ser la reacción de reducción del oxígeno mucho más lenta que la de oxidación del hidrógeno. Por tanto, la polarización de activación depende del tipo de catalizador.

La polarización de activación se expresa matemáticamente mediante la ecuación de Tafel:

$$\Delta V_{act} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (13)$$

Siendo:

- i : densidad de corriente (A/cm²)
- i_0 : densidad de corriente de intercambio (A/cm²)
- α : coeficiente de transferencia de carga (adimensional)

4.9.2. Resistencia óhmica

Las pérdidas óhmicas se deben a la resistencia al flujo de iones y electrones en el electrolito y en el electrodo, respectivamente. En estos materiales predomina un comportamiento lineal del voltaje frente a la intensidad de corriente. Por tanto, las pérdidas óhmicas se pueden expresar a través de la Ley de Ohm:

$$\Delta V_{Ohm} = I \cdot R_{int} \quad (14)$$

Siendo I la corriente que fluye a través de la pila y R_{int} es la resistencia interna total que engloba a las resistencias iónica, electrónica y de contacto:

$$\Delta V_{Ohm} = i \cdot (R_{ánodo} + R_{cátodo} + R_{electrolito} + R_{electrónica} + R_{contacto}) \quad (15)$$

Los valores típicos de la resistencia óhmica de una PEMFC se sitúan en torno a 0,1-0,2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, siendo los factores que más afectan a su valor:

- Conductividad de los materiales. Los materiales con alta conductividad iónica favorecerán la conducción y, por tanto, resultarán en una menor resistencia iónica. Esto implica menores valores de pérdidas de potencial.
- Espesor de los materiales. Las pérdidas óhmicas son directamente proporcionales a la distancia recorrida por la corriente, con lo que diseños más compactos tendrán menores caídas de potencial.
- Presión de contacto. La resistencia de contacto es la derivada de uniones imperfectas entre interfases de elementos. Allá donde no exista una continuidad entre el contacto de elementos, se generará una resistencia iónica o electrónica. Así pues, a mayor grado de compresión del sistema se tendrá, a priori, una menor resistencia de contacto, aunque dicho grado de compresión debe encontrarse dentro de unos rangos determinados.
- Grado de humificación. Un elevado contenido de humedad en el sistema resulta en unas menores resistencias iónica, electrónica y de contacto; al facilitar tanto el flujo electrónico como homogeneizar el contacto de los elementos (supresión de espacios vacíos entre interfases).

Se comentará más adelante la problemática de la alta presión de contacto y del alto grado de humificación del sistema (problemas de gestión de humedad durante el funcionamiento del dispositivo).

4.9.3. Polarización de concentración

A elevadas densidades de corriente se produce un rápido consumo de las especies reactantes con lo que se genera un gradiente de concentración entre la superficie del electrodo (donde se produce el consumo) y las entradas de suministro de las especies gaseosas, siendo el consumo más rápido que la propia difusión de los reactivos en los electrodos, que contribuye negativamente al potencial de salida. Estas pérdidas de potencial son generadas por una alimentación de hidrógeno y oxígeno deficiente, en la cual, los gases que reaccionan no difunden constante y homogéneamente por toda la superficie del electrodo. La ecuación 16 define la caída del potencial debida a la polarización de concentración:

$$\Delta V_{conc} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \quad (16)$$

Siendo:

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

La densidad de corriente límite i_L se define como aquella a la que la demanda de reactante es tan grande, que se considera que todo lo que llega a la superficie activa del electrodo se consume en el instante.

De la observación de esta, queda claro que a bajas densidades de corriente ($i < i_L$), la caída de potencial resultante es muy baja. En cambio, es a elevadas densidades de

corriente ($i > i_L$) cuando esta tiene una mayor relevancia, mostrando un comportamiento marcadamente exponencial, como se observa en la ilustración 4.ⁱⁱ

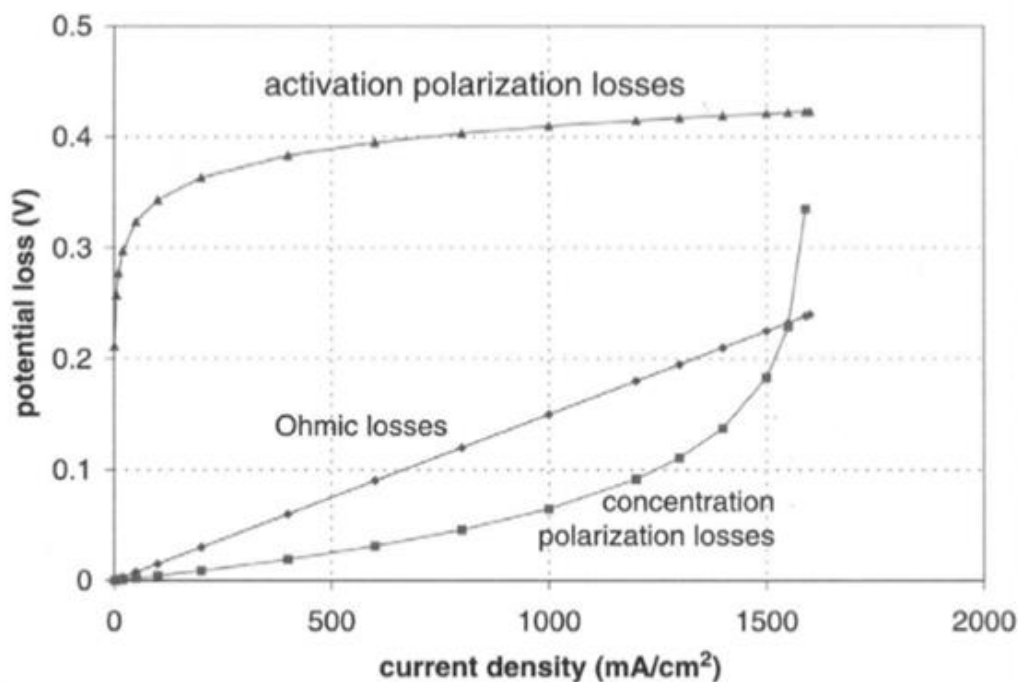


Ilustración 4. Pérdidas de potencial en una PEMFC.ⁱⁱ

4.9.4. Pérdidas por difusión y corrientes internas

Puede darse el caso que, pequeñas cantidades de hidrógeno y electrones encuentren un camino a través del electrolito para difundirse del ánodo al cátodo a pesar de ser eléctricamente no conductiva e impermeable al paso de los gases. Así pues, por cada molécula de H₂ que se difunda a través de la membrana y reaccione con una molécula de O₂ en el cátodo, se tendrán dos electrones menos en la circulación de la corriente a través del circuito externo. Este fenómeno se conoce como *crossover*.

El efecto de estos fenómenos es despreciable cuando el dispositivo se encuentra en funcionamiento, ya que las cantidades de hidrógeno permeado y de electrones que atraviesan la membrana a través de un cortocircuito son despreciables frente al hidrógeno consumido y la densidad de corriente del circuito externo. Pero en condiciones de OCV, cuando no hay consumo ni circulación externa, los efectos de la difusión son notables, influyendo directamente en una disminución apreciable del valor del OCV. Por lo tanto, la difusión de H₂ a través del electrolito polimérico tendrá un efecto adicional de caída de voltaje al reaccionar éste con el O₂ en el cátodo, provocando una despolarización de la pila.

Normalmente, los valores de OCV oscilan entre 0,94-0,97 V. Al tener lugar los fenómenos de difusión y corrientes internas, el OCV se encuentra por debajo de 0,9 V. El hecho de partir de un OCV bajo tendrá una consecuencia acumulada en todos los puntos de funcionamiento del dispositivo.

La presencia de estas anomalías puede ser indicativa de:

- Cortocircuitos internos
- Fugas de hidrógeno
- Alto estado de degradación del electrolito

4.10. Curva de Polarización (Curva i-V) de una PEMFC

La curva característica que se usa para definir las prestaciones de una PEMFC (rendimiento) en distintos puntos de operación se denomina curva de polarización o curva i-V. Normalmente, se representa la densidad de corriente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) o la intensidad de corriente (A) en el eje de abscisas respecto al voltaje o potencial de celda (V) en el eje de ordenadas, representando los resultados en magnitudes específicas a fin de poder comparar diversos dispositivos, independientemente de su superficie activa y número de celdas.ⁱⁱ

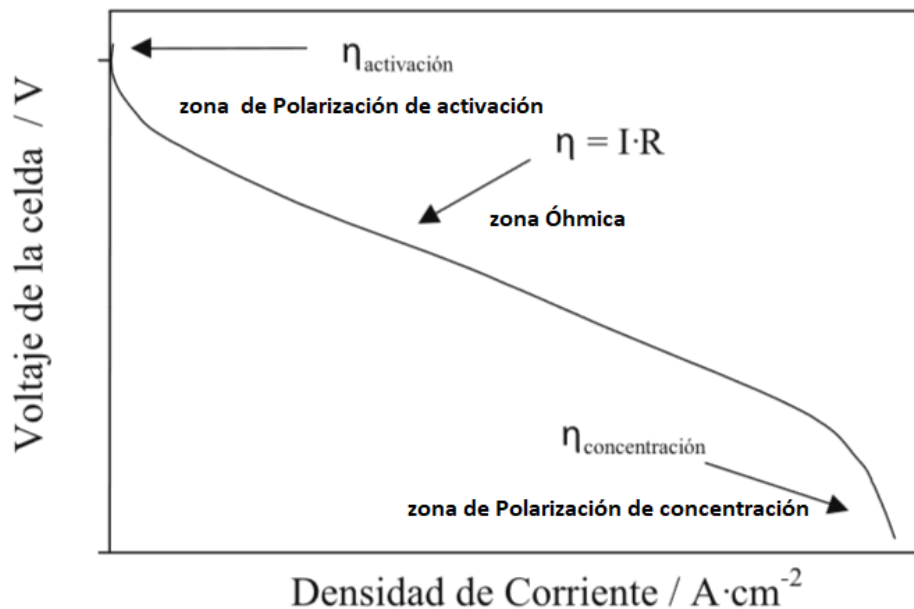


Ilustración 5. Representación de una curva típica de polarización (curva i-V) y sus zonas de caída de voltaje.ⁱ

La forma que posee una curva i-V está directamente influenciada por las pérdidas de voltaje presentadas en el punto anterior, con lo que se distinguen tres zonas: zona de polarización de activación, zona óhmica y zona de polarización de concentración.ⁱⁱ

Además de la relación densidad de corriente-voltaje, se puede representar otras variables y sacar otro tipo de información. Por ejemplo, la densidad de potencia, W ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) es el producto del voltaje y la densidad de corriente:

$$W = V \cdot i \quad (17)$$

Por tanto, también se suele representar la densidad de corriente frente a la densidad de potencia (ilustración 6). Tal gráfica, muestra que hay un máximo de densidad de potencia alcanzable por la pila.^{xiv}

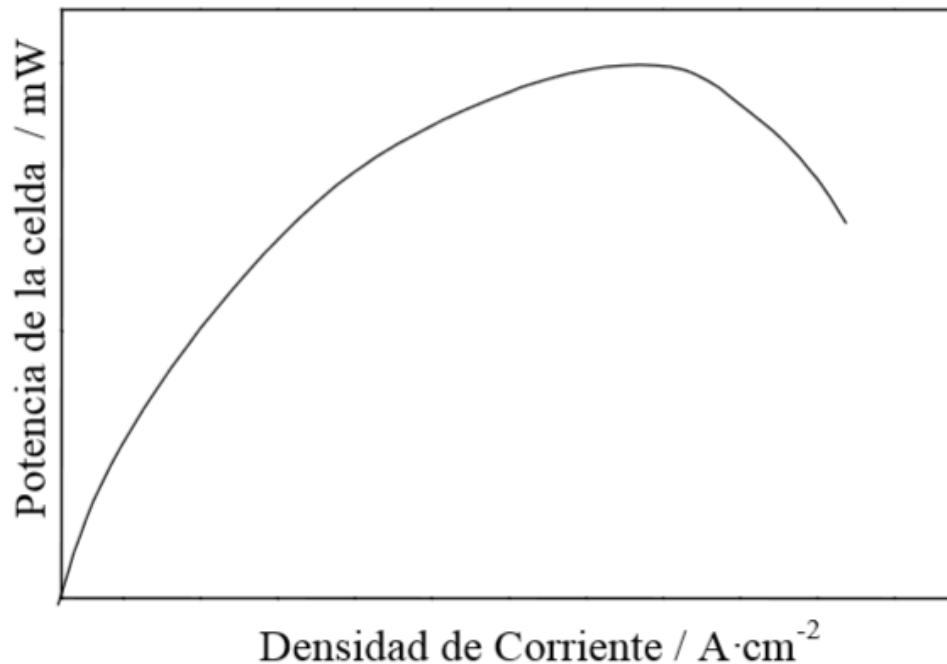


Ilustración 6. Representación típica de la densidad de corriente frente a la densidad de potencia en una PEMFC.ⁱⁱ

4.11. Eficiencia de una PEMCF

Como se definió en la ecuación 11, se tiene una eficiencia teórica de celda que es función de la variación de la energía libre de Gibbs y de la variación de la entalpía de la reacción global de la celda. Por tanto, se trata de valores teóricos en condiciones de ausencia de pérdidas. Al manipular valores reales de funcionamiento, se define una eficiencia eléctrica real ϵ_{elec} , obteniéndose de la relación entre la potencia eléctrica entregada por la celda y la potencia química suministrada a la misma en forma de hidrógeno; de este modo se tiene:

$$\epsilon_{elec} = \frac{P_{elec}}{P_{quim,H_2}} = \frac{E_{celda} \cdot I}{PCI \cdot m_{H_2}} \quad (18)$$

Siendo:

- PCI: Poder Calorífico Inferior del H₂, equivalente a 120 MJ·kg⁻¹
- m_{H_2} : caudal másico de hidrógeno suministrado por celda (kg·s⁻¹)

4.12. Componentes de una PEMFC

El dispositivo de una PEMFC se compone de múltiples elementos. A continuación, se muestran en la ilustración 7 los componentes de una monocelda de una PEMFC.ⁱⁱ

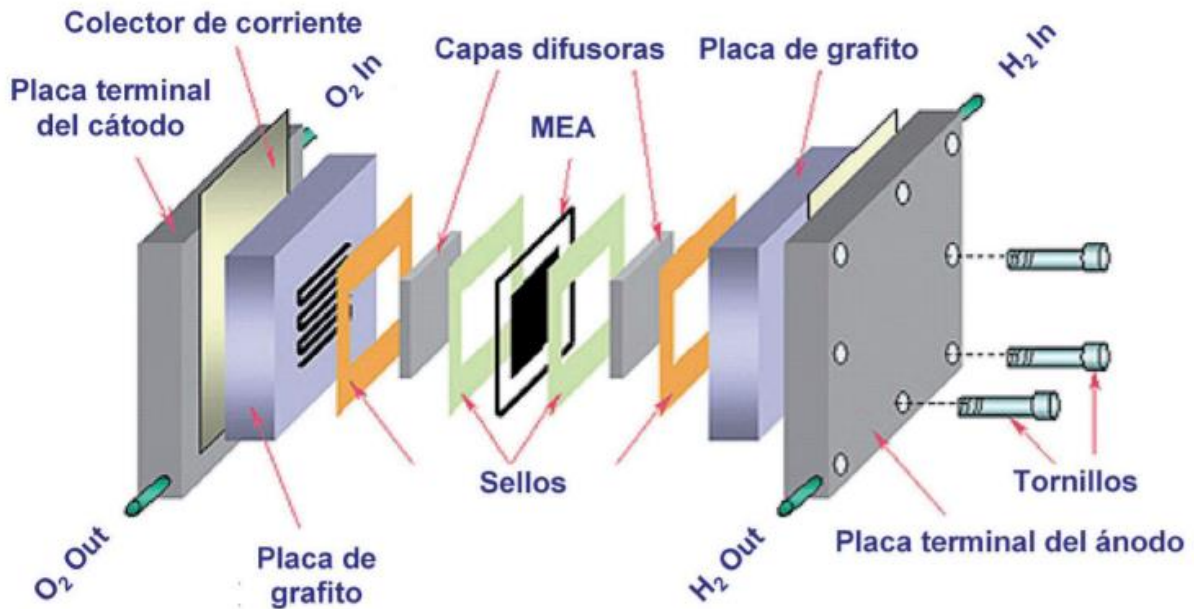


Ilustración 7. Elementos que componen una monocelda de una PEMFC.^{xv}

4.12.1. Membrana

Este es uno de los componentes más importantes de una PEMFC.ⁱ La PEM cumple las funciones electroquímicas de un electrolito, permitiendo el paso de los protones H⁺ del ánodo al cátodo y estableciendo una barrera aislante que obliga a los electrones a desplazarse al cátodo por el circuito exterior, generándose así la corriente eléctrica.

Las membranas son unas finas láminas de materiales poliméricos, de entre los que destaca el Nafion[®], con espesores variables en un rango entre 20-254 μm. La estructura interna consiste en una cadena principal de politetrafluoroetileno (PTFE), con ramificaciones en las que están incluidas los grupos sulfonato SO₃⁻, responsable del intercambio protónico. A continuación, se muestra en la ilustración 8 la estructura del Nafion[®].ⁱⁱ

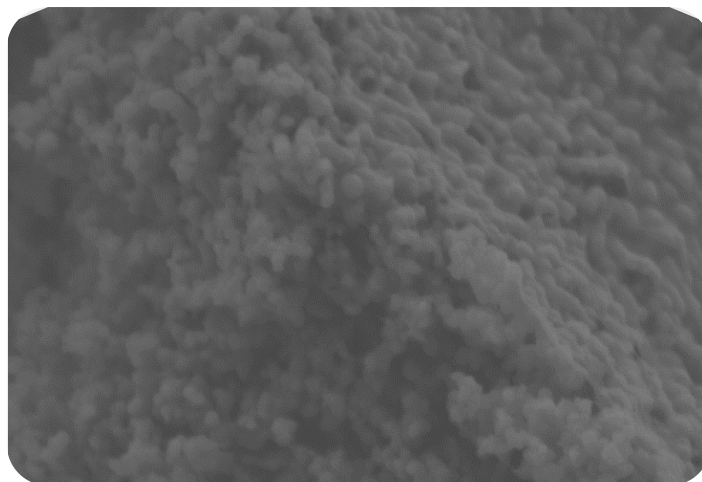


Ilustración 9. Micrografía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) de una capa catalítica de 20 wt % Pt/C (ánodo).

Inicialmente, se empleaban cantidades de platino alrededor de $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-1}$, lo que actualmente se ha reducido a menos de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-1}$, por ser un material altamente costoso en este tipo de dispositivos.ⁱ En una etapa inicial de desarrollo de las PEMFCs, los avances relacionados con los materiales de electrodo se limitaron al desarrollo de electrocatalizadores de platino nanoparticulados, que maximizasen la superficie activa de dicho catalizador de forma que la actividad se mantuviese reduciendo la cantidad de platino deseado. Posteriormente, se han ensayado un número muy elevado de catalizadores alternativos, de muy diversos tipos, desde metales o aleaciones tales como las ya clásicas Pt/Ru hasta óxidos, e incluso polímeros conductores o materiales híbridos.^{xvii}

El reto principal se centra en la sustitución del platino en el electrodo negativo (cátodo), donde tiene lugar la reacción de reducción del oxígeno. Este es un proceso que involucra cuatro electrones y, por tanto, cinéticamente complejo y delicado.ⁱ A pesar de que el platino es peor catalizador para la reducción del oxígeno que para la oxidación del hidrógeno, hasta el momento no se ha descubierto ningún material electrocatalizador que lo supere.^{xvii} Este es uno de los grandes objetivos pendientes para llegar a la implementación práctica de las PEMFCs y uno de los que se centra en este TFM.

Algunos materiales de óxido de cobalto pueden catalizar la reacción de evolución de oxígeno (OER) a partir de la oxidación del agua (fotosíntesis artificial) y son potencialmente escalables debido a la abundancia del cobalto en la corteza terrestre. Un ejemplo de estos materiales son los óxidos de cobalto molecular con estructura tipo *Cubano*.

Estos catalizadores están formados por una estructura cúbica (denominado *Cubano*), en el cual, cuatro átomos de oxígeno y cuatro de cobalto se encuentran situados en los vértices del cubo, y cuatro ligandos acetato y cuatro de piridina se encuentran coordinando a estos átomos, ecuatorial y axialmente, respectivamente. A continuación, se muestra en la ilustración 10 este tipo de catalizador.^{xviii}

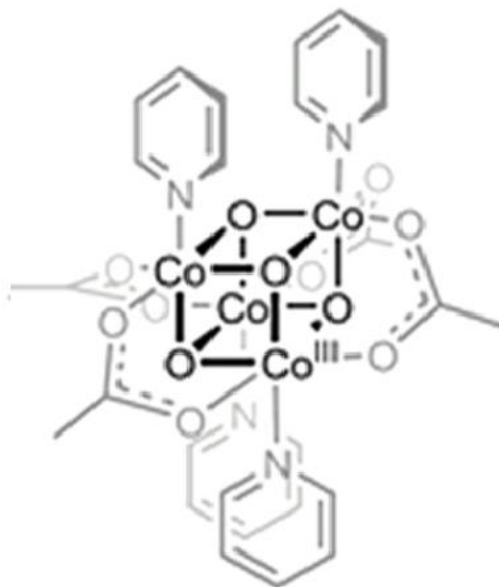


Ilustración 10. Catalizador de óxido de cobalto (homometálico) de tipo *Cubano* ($\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4\text{py}_4$), OAc: acetato; py: piridina.^{xviii}

Los intentos de mejorar la actividad del óxido de cobalto se han visto obstaculizados por una limitada comprensión mecanística que se deriva de la dificultad inherente de caracterizar la estructura y la reactividad en superficies de materiales heterogéneos.

Estos sistemas se han utilizado para el estudio mecanístico, aparte de como posible catalizador de fotosíntesis artificial, de la oxidación endergónica del agua en fase homogénea, como se observa en la ecuación 19:^{xviii}



La incorporación de un átomo de manganeso a la estructura establecida del catalizador de oxidación de agua de tipo *Cubano* $\text{Co}(\text{III})_4\text{O}_4$ trajo consigo una mejora en la catálisis OER.

Estas observaciones sugieren que hay unos efectos cooperativos entre ambos centros metálicos que influyen en los mecanismos OER en el sistema heterometálico. En la ilustración 11 se muestra este catalizador heterometálico.

Al introducir un catión Mn^{4+} , el compuesto queda cargado positivamente, por lo tanto, para neutralizar el compuesto es necesario la presencia de un contracación como el hexafluorofosfato PF_6^- , y formar una sal.^{xix}

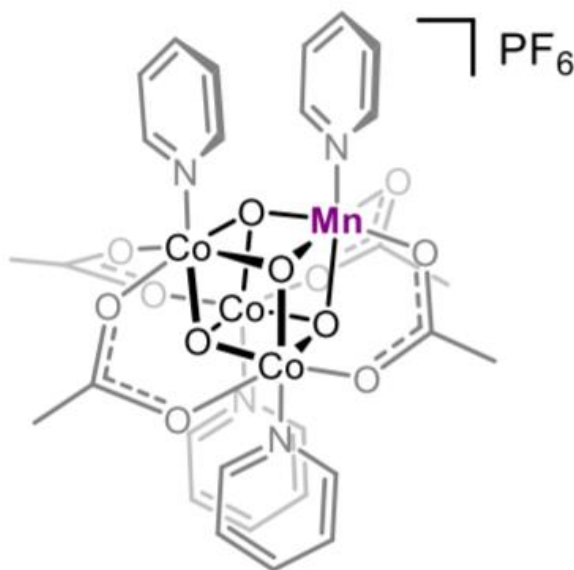


Ilustración 11. Catalizador de óxido de cobalto-manganeso (heterometálico) de tipo *Cubano* ($\text{MnCo}_3\text{O}_4(\text{OAc})_4\text{py}_4[\text{PF}_6]$).^{xix}

Con el catalizador homometálico se ha reportado la síntesis con otros tipos de ligandos, tales como benzoato,^{xx} $\text{Co}_4\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_4$, Ph: Fenilo.

En este TFM también se ha preparado el catalizador heterometálico con ligandos benzoato, que no se ha encontrado en literatura.

Estos clústeres con ligandos benzoato son estructuralmente más robustos que con ligandos acetato, y han demostrado propiedades catalíticas prometedoras en la oxidación de diversos sustratos orgánicos tales como alquilaromáticos, alcoholes y terpenoides en condiciones favorables al medio ambiente.^{xxi}

Por tanto, estos cuatro catalizadores (dos homometálicos y otros dos heterometálicos con los dos tipos de ligandos) se han utilizado para la reacción inversa (reducción del oxígeno en el cátodo para formar agua) en las PEMFCs, para comprobar si estos catalizadores son activos en ambos sentidos.

4.12.3. Capa de difusión de gases (GDL)

La capa de difusión de gases (GDL) consiste en un entramado de fibras de carbón con un elevado índice de porosidad. Sus dimensiones son iguales a las de la superficie activa del electrodo). La función básica y principal de la GDL es la de permitir la difusión de los gases reactantes de forma homogénea y suficiente hasta los sitios activos; no obstante, también posee otras funciones no menos importantes:

- Servir como medio conductor para los electrones
- Permitir la disipación térmica entre la capa catalítica y la placa bipolar, a fin de que el sistema de refrigeración de ésta (si existe) elimine el calor del sistema
- Proporcionar un soporte mecánico para el electrodo y el electrolito

Aunque el material de carbón empleado es altamente hidrofílico, a las GDLs se les suele realizar un tratamiento de teflonado (20 % aproximadamente del peso total) con el fin de dotarlas con propiedades hidrofóbicas, consiguiendo así una mejor gestión del agua formada, al facilitar la evacuación y evitar el inundamiento de los poros de la GDL.ⁱⁱ

4.12.4. Ensamblaje Membrana-Electrodo (MEA)

La MEA (siglas en inglés de *Membrane-Electrode Assembly*) está constituida, como su nombre indica, por la membrana y ambos electrodos a cada lado de esta. En la interfase electrodo-membrana deben estar en contacto el gas correspondiente a ese compartimento, el catalizador adecuado soportado sobre carbón y el electrolito. Al mismo tiempo se debe producir la disociación del hidrógeno sobre el platino, los protones han de ser transportados a través de la membrana electrolítica y los electrones hacia el circuito exterior que conecta el ánodo y el cátodo. Simultáneamente, en el cátodo los protones y los electrones han de alcanzar el Pt/C u otro tipo de catalizador, y reaccionar con el oxígeno para generar agua. Para que se produzcan todos estos fenómenos, ha de existir un buen contacto entre los electrodos y la membrana formando un ensamblaje membrana-electrodo. Esto se consigue empleando diferentes técnicas de preparación.

En primer lugar, se ha de preparar una tinta catalítica del Pt/C en un disolvente adecuado. Para mejorar la adhesión de los electrodos a la membrana, se puede incluir una parte del polímero del cual está fabricada la membrana que también servirá como aglutinante. El modo más habitual de preparar las MEAs consiste en aplicar esta tinta sobre la GDL para después evaporar el disolvente. Dos electrodos así preparados, ya sean los dos con Pt/C o uno solamente y el otro con otro tipo de electrocatalizador, se colocan a ambos lados de la membrana, y se prepara la MEA aplicando presión y calentando simultáneamente (técnica conocida como *Hot-Pressing*). Otros métodos alternativos consisten en depositar la tinta catalítica sobre una cara de la membrana empleando diferentes técnicas (aerógrafo, pincel, etc.), dejar secar y aplicar la otra tinta sobre la otra cara de la membrana.ⁱ

4.12.5. Juntas de estanqueidad

Las PEMFCs son unos dispositivos con un potencial elevado de presentar fugas. Esto se debe a la gran cantidad de interfases de elementos en contacto y a la utilización de gases H₂ y O₂, siendo el primero el elemento de menor tamaño. La presencia de fugas supone un desperdicio de un gas tan caro como el hidrógeno, además de la pérdida de eficiencia de la pila.

Pero la razón principal por la que es necesario estancar una pila es debido a la peligrosidad que supone tener una emanación constante de hidrógeno al exterior, presentando un alto nivel de inflamabilidad. Además de estancar el dispositivo hacia el exterior, también se ha de asegurar la estanqueidad interna de los reactivos, evitando el paso de H₂ a la zona del cátodo, donde podría formarse una mezcla explosiva en combinación con el O₂.

4.12.6. Placas bipolares

La denominación de placas bipolares sólo tiene sentido en stacks de PEMFCs de dos o más celdas, ya que la estructura definitoria de una placa bipolar, o BPP (siglas en inglés de *Bi-Polar Plate*) es la distinta polaridad de cada una de sus caras: una actúa como ánodo y la otra como cátodo. En una PEMFC monocelda sólo se tiene un ánodo y un cátodo, actuando ambas placas como terminales o placas colectoras de corriente.

Las funciones de una BPP son las siguientes:

- Conducción de la corriente
- Conexión en serie de las distintas celdas
- Medio de conducción y difusión de los reactantes, a través de los canales o *flow-fields*, mediante los cuales también se ha de asegurar una correcta eliminación del exceso de agua formada
- Conducción del calor generado en la superficie activa y disipación de este mediante un sistema de refrigeración (normalmente también incluido en la BPP)
- Separación y confinamiento de cada una de las celdas y, especialmente, de los compartimentos anódico y catódico de una misma BPP
- Rigidez y estabilidad estructural del conjunto del dispositivo

Para el caso de una PEMFC monocelda se pueden utilizar placas monopolares, que se diferencian de las primeras en que las monopolares únicamente tienen mecanizados los canales en un lado, el otro entra en contacto con la placa de conexión para mantener el contacto eléctrico.

El material tradicionalmente utilizado y que cumple la mayoría de los requisitos anteriores es el grafito.

4.12.7. Placas de conexiones

En una PEMFC existen dos placas de conexiones, independientemente del número de celdas. Estas placas están en contacto con las placas terminales anódica y catódica, por lo que se tendrá una placa de conexiones que actuará como ánodo y otra como cátodo.

Las placas de conexiones actúan como colectoras de la corriente y conectan el sistema de la pila con la carga a la que el dispositivo alimenta eléctricamente. Por tanto, su función es de conducción eléctrica, por lo que el requisito principal es el de poseer una muy buena conductividad. Los materiales más conductores son la plata y el cobre, aunque por cuestiones económicas se utiliza más el cobre. Como estos metales son muy fácilmente oxidables a condiciones atmosféricas, se les aplica una capa de un material más estable, siendo dicho material más comúnmente el oro.

4.12.8. Placas aislantes

Las placas o láminas aislantes se sitúan entre las placas finales y las placas de conexiones (siendo estas últimas metálicas), de forma que se aísla el sistema del exterior y se evita el cortocircuitado que se produciría entre las placas finales, unidas por los

elementos de apriete y sujeción. Los materiales poliméricos son los mayoritariamente utilizados.

4.12.9. Placas finales

Las placas finales son los elementos responsables del mantenimiento del ensamblaje de toda la PEMFC. Estas suelen fabricarse de materiales metálicos, ya que poseen una adecuada robustez y dureza en vistas a la transmisión de la fuerza. El metal más utilizado para este caso es el aluminio.

4.13. Problemática de las PEMFCs

Las PEMFCs presentan una serie de problemas tales como:

4.13.1. Estanqueidad

La presión de trabajo para la junta debe ser la adecuada para evitar la degradación mecánica de la misma, o de cualquiera de los elementos en contacto con ella: BPPs, MEA, etc. De este modo, demasiada presión resultará en una sobrecarga mecánica de la junta, mientras que una presión insuficiente comprometerá la estanqueidad del sistema.

4.13.2. Deficiencias de presión de contacto

Disponer de una presión de contacto uniforme y óptima sobre toda la superficie activa es esencial a la hora de minimizar las pérdidas relacionadas con la resistencia interna. La resistencia de contacto disminuye con la presión hasta cierto punto.ⁱⁱ A continuación, se muestra en la ilustración 12 un modelado de resistencias de contacto en la interfase de la BPP y la GDL, obtenido del artículo de Ghosh, basado en los resultados experimentales reportados por Zhang et al.^{xxii}

Dicha aplicación de la presión debe realizarse de forma homogénea sobre toda la superficie, ya que en caso contrario se generarían hot-spots, derivando estos en stress térmico, lo que finalmente conllevaría a una degradación prematura de los elementos de la celda.

Además, la presión ha de estar dentro de unos rangos determinados que aseguren la estabilidad mecánica de los materiales. Una sobre-compresión de la MEA puede degradarla, disminuyendo su rendimiento y acortando su vida útil. Otro efecto de una sobre-compresión es la obstaculización de los canales del *flow-field*, con lo que se agravarán los problemas de gestión de la humedad al verse reducida la sección de los canales.ⁱⁱ

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

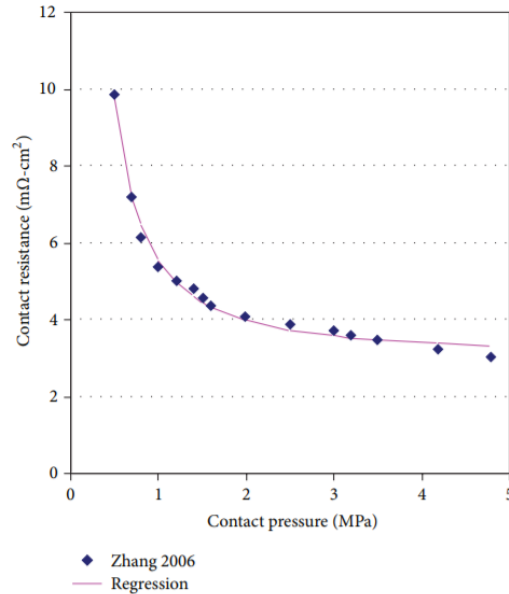


Ilustración 12. Modelado de resistencias de contacto en la interfase de la BPP y la GDL (Zhang, puntos; Ghosh, línea).^{xvii}

Por tanto, con el fin de conseguir aplicar la presión sobre la superficie activa de forma uniforme y en los valores óptimos, es de vital importancia efectuar un buen diseño del sistema de apriete.ⁱⁱ

4.13.3. Gestión de la humedad

La MEA necesita de un grado de humidificación para llevar a cabo la conducción protónica, al igual que la GDL y la CL para la conducción electrónica. La situación ideal es proporcionar los gases en un estado de saturación; aunque este punto es más interesante para el compartimento anódico, ya que en el cátodo se da continuamente una generación de agua y es muy fácil llegar a un exceso de humedad si el gas entra al 100 % de saturación.

A elevadas densidades de corrientes se tendrá una importante generación de agua, que afecta al desempeño de la PEMFC, la cual se añadirá (de no existir una expulsión del exceso de humedad):

- A la presente en el gas de entrada
- A la acumulación que supone el funcionamiento continuo del sistema
- Al balance del transporte de agua a través de la membrana según diversos fenómenos: difusión, succión electro-osmótica, permeabilidad hidráulica y termo-ósmosis

Si se tienen condiciones demasiado secas, la resistencia interna se verá incrementada y los voltajes serán menores, además de suponer una menor vida útil para los elementos constituyentes de la MEA. En cambio, si las condiciones son demasiado húmedas, la respuesta de la pila será muy inestable por la gran oscilación de los voltajes asociada al continuo bloqueo-desbloqueo de canales por las gotas de agua.

La gestión del agua en una PEMFC es un balance de masa en el que los términos son: la entrada de vapor de agua en la corriente de gases reactantes, la generación de agua como resultante de la reacción catódica y una dinámica de diferentes fenómenos de transporte a través de la membrana, como se aprecia en la ilustración 13.ⁱⁱⁱ

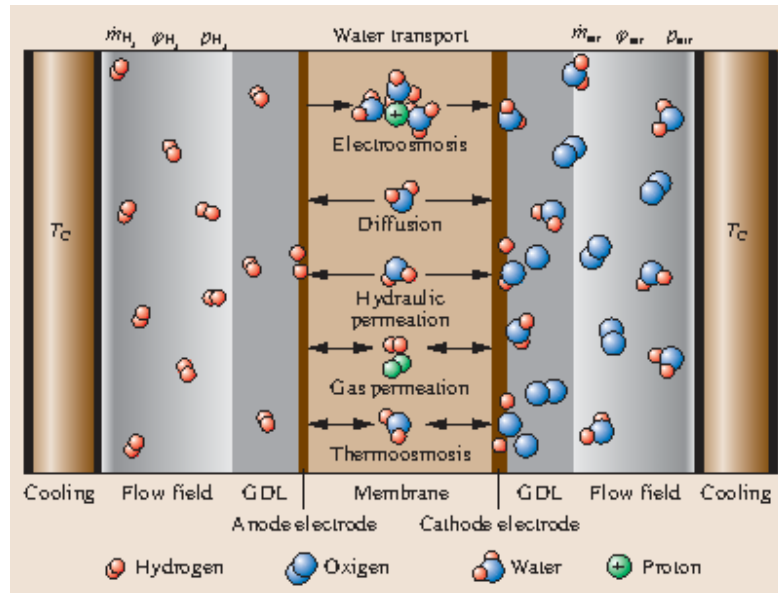


Ilustración 13. Diferentes modos de transporte de agua a través de la MEA.^{xxiii}

4.13.4. Coste del Platino

La comercialización y el amplio uso de las PEMFCs está principalmente impedida por el factor de coste. Uno de los componentes que contribuyen al alto coste es el precio del platino. Sin embargo, debido a los requisitos rigurosos de las propiedades del catalizador usado en las PEMFCs, no hay sustituto para el catalizador de platino. Por tanto, es importante reducir la cantidad de catalizador metálico precioso como el platino y así, el coste total de la PEMFC. Una manera de lograr este objetivo consiste en usar un soporte carbonoso de alta área superficial para mejorar la dispersión de las nanopartículas metálicas de platino y, con esto, incrementar la utilización de este catalizador y disminuyendo su cantidad. Para una utilización efectiva del catalizador de platino, este debe tener acceso simultáneo al gas reactivo, al medio conductor de electrones y al conductor de protones. En la capa catalítica de una PEMFC convencional basada en platino preparada por un proceso de tinta, se logra mediante una combinación de partículas de carbono que soportan platino y nafion. Las partículas de carbono conducen los electrones mientras que el nafion conduce los protones. Sin embargo, incluso con los electrodos convencionales más avanzados y sofisticados, una proporción significativa de partículas de platino permanecen aisladas, resultando en una baja utilización del platino. En PEMFCs convencionales, la utilización del platino permanece en proporción muy baja (20-30 %). En otras palabras, casi el 70 % del platino utilizado está sólo físicamente presente en la celda, pero no participa activamente en su funcionamiento.ⁱ

5. Objetivos

Los objetivos generales del presente TFM son los que se describen a continuación:

- Síntesis de los cuatro electrocatalizadores basados en estructura de tipo *Cubano*, comentados anteriormente para probarlos como electrodo catódico en las PEMFCs
- Estudio del efecto que tienen las variables del *Hot-Pressing* (temperatura y tiempo) en la microestructura de la MEA mediante la técnica experimental FESEM
- Determinación del rendimiento de las PEMFCs (Curvas de Polarización) y de la potencia (Curvas de Potencia) preparadas con los distintos electrocatalizadores previamente sintetizados y con uno preparado internamente de Pt/C comercial en ambos electrodos para hacer una comparativa entre ellos
- Efecto del tipo de oxidante suministrado (oxígeno puro o aire) y de la variación en el flujo de reactantes (combustible y oxidante) en el rendimiento y potencia de una PEMFC preparada con Pt/C en ambos electrodos

6. Metodología experimental

6.1. Síntesis y soporte de los catalizadores

A continuación, se describen los procedimientos sintéticos para las respectivas síntesis y soporte en grafito (carbono) de los electrocatalizadores empleados como cátodo en las PEMFCs. Como ánodo, se utilizará un electrocatalizador de 20 % wt de platino sobre carbono comercial (Sigma-Aldrich).

6.1.1. Síntesis del catalizador óxido de cobalto homometálico con ligandos acetato (*Cubano-Hom-1*)

El procedimiento sintético de este catalizador aparece en el Supporting Information del artículo de Nguyen.^{xix}

Una mezcla de nitrato de cobalto (II) hexahidratado (10 g, 34,3 mmol) y acetato de sodio trihidratado (9,35 g, 68,6 mmol) se disolvió en 100 mL de metanol en un matraz de fondo redondo de 100 mL. Seguidamente, se añadió piridina (2,8 mL, 34 mmol). Se adicionó peróxido de hidrógeno (34 – 37 % wt en agua, 17,1 mL, 170 mmol) gota a gota a esta disolución, y se llevó a reflujo durante 4 horas.

La disolución cambia de rosa claro a un color más oscuro (marrón verdoso). Esta disolución se seca a vacío en el rotavapor. El sólido resultante se extrae con 20 mL de agua y 100 mL de diclorometano. La fase orgánica se recoge y la fase acuosa se lava con 2x100 mL de diclorometano. Posteriormente, los extractos orgánicos recolectados se secan con sulfato de magnesio y se concentra hasta un volumen de aproximadamente 50 mL en el rotavapor. Se añade 500 mL de hexano para que cristalice. Una vez cristalizado el producto, se filtra en un embudo Büchner y se seca. Se obtuvo 6 g del catalizador ($\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4\text{py}_4$) (60 % rendimiento).

6.1.2. Soporte del catalizador *Cubano-Hom-1* sintetizado sobre carbono

El catalizador se soportó sobre carbono siguiendo el procedimiento sintético de Ma,^{xxiv} con ligeras variantes.

Para la preparación de un catalizador al 20 % wt de *Cubano-Hom-1* sobre carbono, 50 mg de este catalizador se mezclaron con 200 mg de carbono en 50 mL de etanol en un vaso de precipitado de 100 mL con agitación magnética a temperatura ambiente durante 1 día. Al evaporarse todo el disolvente, no hizo falta llevarlo al rotavapor. De esta manera se obtuvo el catalizador soportado.

6.1.3. Síntesis del catalizador óxido de cobalto homometálico con ligandos benzoato (*Cubano-Hom-2*)

Para la síntesis del *Cubano-Hom-2* se siguió el procedimiento sintético del artículo de Chakrabarty,^{xxi} siendo muy parecido al de la síntesis del *Cubano-Hom-1*.

Se mezclaron nitrato de cobalto (II) hexahidratado (2,90 g, 10 mmol) y benzoato de sodio (2,88 g, 20 mmol) en 20 mL de metanol a temperatura de reflujo en un matraz de fondo redondo. Se adicionó piridina (0,8 mL, 10 mmol) a la mezcla de reacción.

Seguidamente, se adicionó muy lentamente peróxido de hidrógeno al 30 % wt (5 mL, ~50 mmol), y se mantuvo el reflujo durante 4 horas. El producto precipitado de color verde oliva se lavó con agua y luego con pequeñas porciones de metanol (2x100 mL). Los extractos orgánicos se secaron con sulfato de magnesio y se concentró hasta un volumen de aproximadamente 50 mL en el rotavapor. Se añadió 500 mL de hexano para que cristalice. Una vez cristalizado el producto, se filtra en un embudo Büchner y se seca. Se obtuvo 2,16 g del catalizador ($\text{Co}_4\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_4\text{py}_4$) (74 % rendimiento).

6.1.4. Soporte del catalizador *Cubano-Hom-2* sintetizado sobre carbono

Se siguió el mismo procedimiento que en el caso anterior.

Para la preparación de un catalizador al 20 % wt de *Cubano-Hom-2* sobre carbono, 50 mg de este catalizador se mezclaron con 200 mg de carbono en 50 mL de etanol en un vaso de precipitado de 100 mL con agitación magnética a temperatura ambiente durante 1 día. De esta forma, se obtuvo el catalizador soportado.

6.1.5. Síntesis del catalizador óxido de cobalto heterometálico con ligandos acetato (*Cubano-Het-1*)

Para la síntesis de este compuesto, se siguió el procedimiento sintético que aparece en el Supporting Information del artículo de Nguyen.^{xx}

Para la síntesis del compuesto $[\text{MnCo}_3\text{O}_4(\text{OAc})_4\text{py}_4]\text{PF}_6$, primeramente, se tuvo que sintetizar el compuesto de partida $\text{MnCo}_3\text{O}_4(\text{OAc})_5\text{py}_4$. Para ello, acetato de cobalto (II) tetrahidratado (10 g, 40 mmol) y piridina (3,3 mL, 40 mmol) se disolvieron en 200 mL de metanol en un matraz de fondo redondo de 200 mL. Con agitación vigorosa, se adicionó permanganato de potasio (2,11 g, 13,3 mmol) y la mezcla de reacción de color marrón oscura se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla se llevó a reflujo durante unas 4 horas adicionales, seguida de la eliminación del disolvente en el rotavapor.

El residuo negro se extrajo con 50 mL de diclorometano y 50 mL de agua. Las fases orgánicas se recolectaron y la fase acuosa se volvió a extraer con diclorometano 4x50 mL. Las fases orgánicas recolectadas se secaron con sulfato de magnesio, se filtró en un embudo Büchner y se secó. Se obtuvieron 6 g.

Una vez sintetizado este compuesto, se procedió a la síntesis de nuestro catalizador ($[\text{MnCo}_3\text{O}_4(\text{OAc})_4\text{py}_4]\text{PF}_6$) (*Cubano-Het-1*). El compuesto anterior (2,5 g, 3 mmol), piridina

(4,8 g, 60 mmol) y hexafluorofosfato de amonio (0,5 g, 3 mmol) se disolvieron en 100 mL de agua. La disolución fue calentada a 70 °C durante 16 horas. Al transcurrir el tiempo, se formó un sólido cristalino. Este sólido fue recolectado por filtración a vacío y lavado con 3x10 mL de agua. Finalmente, se recrystalizó en una disolución de diclorometano para formar la sal $[\text{MnCo}_3\text{O}_4(\text{OAc})_4\text{py}_4]\text{PF}_6$. Se obtuvo 2,66 g.

6.1.6. Soporte del catalizador *Cubano-Het-1* sintetizado sobre carbono

El catalizador se soportó sobre Carbono siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior.

Para la preparación de un catalizador al 20 % wt de *Cubano-Het-1* sobre carbono, 50 mg de este catalizador se mezclaron con 200 mg de carbono en 50 mL de etanol en un vaso de precipitado de 100 mL con agitación magnética a temperatura ambiente durante 1 día. De esta forma, se obtuvo el catalizador correspondiente soportado.

6.1.7. Síntesis del catalizador óxido de cobalto heterometálico con ligandos benzoato (*Cubano-Het-2*)

Para la síntesis de este compuesto, como no había ninguna síntesis reportada en literatura, se realizó una extrapolación a la síntesis del *Cubano-Hom-2*.

Se mezcló el $[\text{MnCo}_3(\text{OAc})_4\text{py}_4]\text{PF}_6$ (2 g, 2 mmol) obtenidos de la síntesis anterior con benzoato de sodio (1,16 g, 8 mmol). Se adicionó 5 mL de metanol y se mantuvo a 50 °C durante toda la noche. Una vez obtenido un precipitado, se filtró, se lavó con metanol y se secó bien.

Se obtuvo (1,7 g, 1,5 mmol) del producto $[\text{MnCo}_3(\text{O}_2\text{CPh})_4\text{py}_4]\text{PF}_6$ y un rendimiento del 75 %. La caracterización se hizo comparando el espectro de $^1\text{H-RMN}$ del producto con el del primer catalizador (*Cubano-Het-1*).

6.1.8. Soporte del catalizador *Cubano-Het-2* sintetizado sobre carbono

El catalizador se soportó sobre carbono siguiendo el mismo procedimiento que en los casos anteriores.

Para la preparación de un catalizador al 20 % wt de *Cubano-Het-2* sobre carbono, 50 mg de este catalizador se mezclaron con 200 mg de carbono en 50 mL de etanol en un vaso de precipitado de 100 mL con agitación magnética a temperatura ambiente durante 1 día. De esta forma, se obtuvo el catalizador soportado.

A continuación, se muestra en la imagen 1 los cuatro catalizadores sintetizados.

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

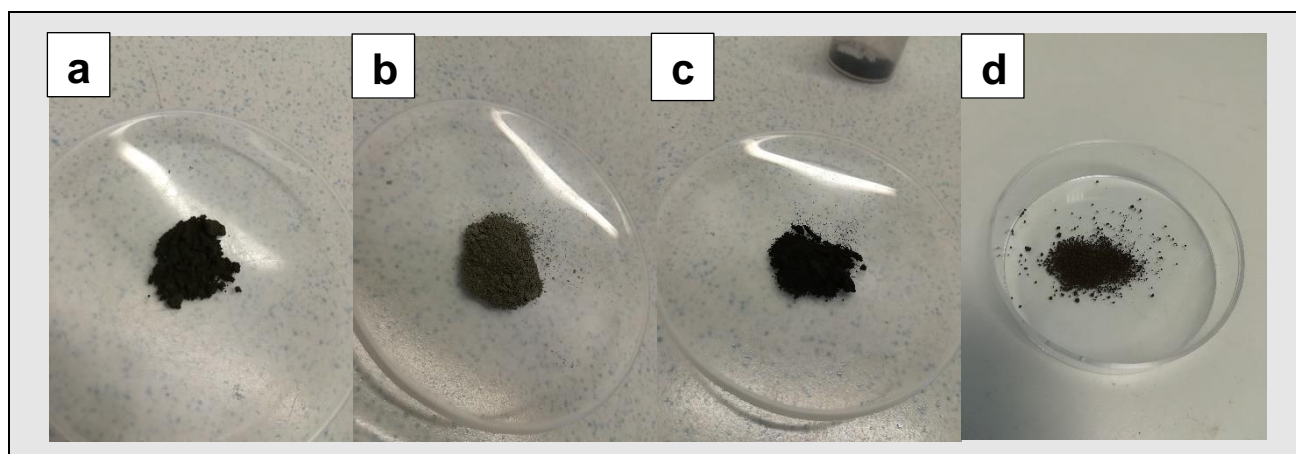


Imagen 1. Fotografías de los 4 catalizadores sintetizados. a) *Cubano-Hom-1*; b) *Cubano-Hom-2*; c) *Cubano-Het-1*; d) *Cubano-Het-2*.

6.1.9. Reactivos y materiales

A continuación, se muestra en la tabla 1 los reactivos y en la tabla 2 los materiales empleados para la síntesis de los catalizadores.

Tabla 1. Reactivos utilizados para la síntesis de los 4 electrocatalizadores.

Reactivos	Fórmula molecular	Pureza (%)	Masa molar (g/mol)	Casa comercial
nitrate de cobalto (II) hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98	291,03	Sigma-Aldrich
acetato de sodio trihidratado	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99	136,08	Sigma-Aldrich
piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	99,5	79,10	Sigma-Aldrich
peróxido de hidrógeno 50 %	H_2O_2	50	34,01	Sigma-Aldrich
benzoato de sodio	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$	99	144,10	Sigma-Aldrich
acetato de cobalto (II) tetrahidratado	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99	249,08	Sigma-Aldrich
permanganato de potasio	KMnO_4	99	158,03	Sigma-Aldrich
hexafluorofosfato de amonio	NH_4PF_6	99	163,00	Sigma-Aldrich
grafito (carbón)	C	-	12,01	Sigma-Aldrich

Tabla 2. Materiales utilizados para la síntesis de los 4 catalizadores.

Materiales
balanza analítica de precisión Mettler Toledo XS204
cucharilla
matraz de fondo redondo de 100 y 200 mL

Materiales
pipetas 5 y 10 mL
sistema de reflujo
rotavapor Büchi R-114
embudo de decantación
cristalizador
probeta de 100 mL
vaso de precipitado de 50 mL
agitador magnético con calentamiento Heidolph MR Hei-Standard

En el apartado de Anexo, se puede observar unas imágenes fotográficas (imagen A1) de la balanza analítica, rotavapor y del agitador magnético con calentamiento.

6.2. Preparación de las tintas electrocatalíticas

Para usar estos catalizadores como cátodo y ánodo, primero, se ha de preparar una tinta catalítica de los catalizadores correspondientes en un disolvente adecuado, siguiendo el procedimiento de Ma.^{xxiv}

Para mejorar la adhesión de los electrodos a la GDL y a la membrana, se incluye una parte del polímero del cual está fabricada la membrana que también servirá como aglutinante. Para la preparación de la tinta catalítica se utilizaron los siguientes reactivos:

- Electrocatalizadores sintetizados previamente para el cátodo (20 % wt *Cubano/C*)
- Electrocatalizador comercial para el ánodo (20 % wt Pt/C)
- Disolución de resina perfluorada de Nafion al 5 % wt en alcoholes alifáticos de cadena corta y agua, conteniendo un 15-20 % en agua como aglutinante (Sigma-Aldrich)
- Isopropanol como disolvente (99,8 %, Scharlau)

Una vez se han mezclado todos los componentes, se llevan las tintas catalíticas a un baño de ultrasonidos durante 30 minutos para homogenizarlos adecuadamente.

Se utiliza isopropanol como disolvente debido a que genera suspensiones estables del electrocatalizador y tiene un punto de evaporación relativamente bajo.

En la tabla 3 aparecen las cargas y cantidades de cada uno de los reactivos para la preparación de la tinta catalítica. Las cantidades de cada uno de los reactivos se calcularon en base al área activa (5 cm²).

Tabla 3. Cargas y cantidades de los reactivos empleados para la preparación de las tintas catalíticas.

Reactivo	Carga (mg/cm²)	Cantidad (mg)
20 % wt <i>Cubano/C</i>	0,8	7,2
20 % wt Pt/C	0,8	7,2

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

Reactivo	Carga (mg/cm ²)	Cantidad (mg)
Disolución 5 % nafion	0,8	8,24 µL
Isopropanol	-	6 mL

Las proporciones de cantidad de material varían de acuerdo con el método de deposición de la tinta catalítica, en este caso se usó el método: brushing (aspersión).

Se fijó la carga a 0,8 mg/cm² para comparar los resultados de las distintas alternativas.

Los materiales empleados para la preparación de la tinta están descritos en la tabla 4.

Tabla 4. Materiales empleados en la preparación de las tintas catalíticas.

Materiales
balanza analítica de precisión
cucharilla
vial
micropipeta de 10 µL
pipeta de 10 mL
ultrasonidos Branson 1510

La imagen 5 muestra el electrocatalizador *Cubano-Hom-1*, la disolución de nafion al 5 %, el isopropanol y la tinta catalítica resultante una vez agitada e introducida en el equipo de ultrasonidos. En el apartado de Anexo, se encuentra una imagen del equipo de ultrasonidos (imagen A2).



Imagen 2. De izquierda a derecha. Fotografía del electrocatalizador *Cubano-Hom-1*, de la disolución de nafion al 5 %, del isopropanol y de la tinta catalítica.

6.3. Deposición de las tintas electrocatalíticas sobre las GDLs

Para depositar las respectivas tintas electrocatalíticas sobre la superficie de las GDLs, se hizo uso de un aerógrafo (aire comprimido, 2 psi de presión, 4 cm de distancia).

Las superficies activas de las GDLs fueron de 5 cm².

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

Se pulverizó las tintas con un tiempo de 15 min por GDL.

Una vez depositada las tintas sobre la superficie de la GDL, esta se coloca en una placa calefactora durante 10 min a 80 °C para evaporar así el disolvente.

La Tabla 5 indica los materiales que se utilizaron para la deposición de los electrocatalizadores sobre las GDLs.

Tabla 5. Materiales empleados en la deposición de las tintas electrocatalíticas.

Materiales
aerógrafo VE TITAN 0.25 VENTUS AIRBRUSHES
aire comprimido
GDL Freudenberg H2315 I2 C8, 132 g/m ² , 236 μm (0,025 MPa), 5 cm ²
tintas catalíticas preparadas anteriormente
pinzas metálicas
placa calefactora

La imagen 6 muestra la GDL, tintas electrocatalíticas preparadas de Pt/C, aerógrafo y pinzas metálicas.



Imagen 3. De izquierda a derecha. Fotografía de la GDL (5 cm²), tintas catalíticas de Pt/C, aerógrafo y pinzas metálicas.

6.4. Acondicionamiento de la membrana de nafion

La membrana comercial utilizada para la fabricación de los ensambles fue la membrana Nafion 117 (Merck, 36 cm², 183 μm). Estas membranas comerciales de nafion necesitan un pretratamiento de activación para eliminar impurezas y minerales orgánicos y para asegurar que todos los grupos sulfónicos estén en forma protónica. El pretratamiento se detalla a continuación y está basado en el artículo de Frey:^{xxv}

- La membrana se sumerge en un recipiente de vidrio que contenga peróxido de hidrógeno al 3 % a 80 °C durante aproximadamente 1 hora para eliminar impurezas

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

- Seguidamente se enjuaga y se sumerge en un recipiente con agua desionizada a 80 °C durante aproximadamente 1 hora para eliminar el H₂O₂
- El siguiente paso es introducir la membrana de nafion en una disolución 0,5 M de ácido sulfúrico a 80 °C durante aproximadamente 1 hora para protonar los grupos sulfónicos
- Se vuelve a enjuagar y se sumerge en un recipiente con agua desionizada a 80 °C durante aproximadamente 1 hora para eliminar el H₂SO₄ remanente de la membrana
- Por último, la membrana se almacena en una placa Petri con agua desionizada para su posterior uso

A continuación, se muestra una imagen de la membrana nafion sin pretratar y pretratada.

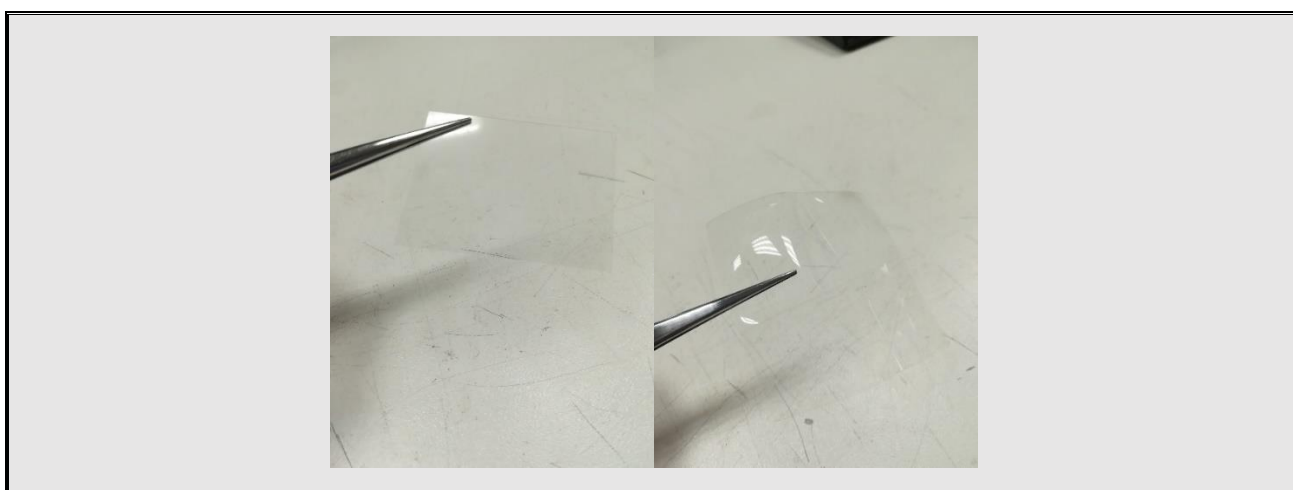


Imagen 4. De izquierda a derecha. Fotografía de una membrana de nafion sin pretratar y pretratada.

6.5. Prensado de la MEA

El prensado de la MEA, también conocida como *Hot-Pressing*, debido a que se prensa la MEA en caliente, consiste en colocar la membrana de nafion pretratada en mitad de las 2 GDLs previamente tintadas (tipo sándwich) y someterle una determinada presión durante un cierto tiempo y calentando simultáneamente.

El prensado en caliente se realiza con unos troqueles metálicos que anteriormente se introdujeron en el horno a distintas temperaturas en función de la temperatura que se desee para el prensado. Se calculó aproximadamente que en el periodo de tiempo transcurrido de 1 minuto se enfriaba unos 20 °C (20 °C/min). Cabe resaltar que es un valor de temperatura meramente estimativo.

A continuación, se citan en la tabla 6 los parámetros del *Hot-Pressing* que se realizó con la muestra *Cubano-Hom-1*:

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

Tabla 6. Parámetros del *Hot-Pressing* de las MEAs. En total se prensaron 6 MEAs para esta prueba del compuesto *Cubano-Hom-1*.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)		
-	2	5	8
80	MEA-1	MEA-2	MEA-3
120	MEA-4	MEA-5	MEA-6

- Carga: 2 tnf
- Área activa: (2,25 cm x 2,25 cm): 5 cm²
- Presión: 0,4 tnf/cm²

Los troqueles se limpian con acetona y se introducen en el horno a la temperatura correspondiente durante 20 minutos para que alcance esa temperatura. La imagen 5 muestra las fotografías de los elementos en el *Hot-Pressing*.

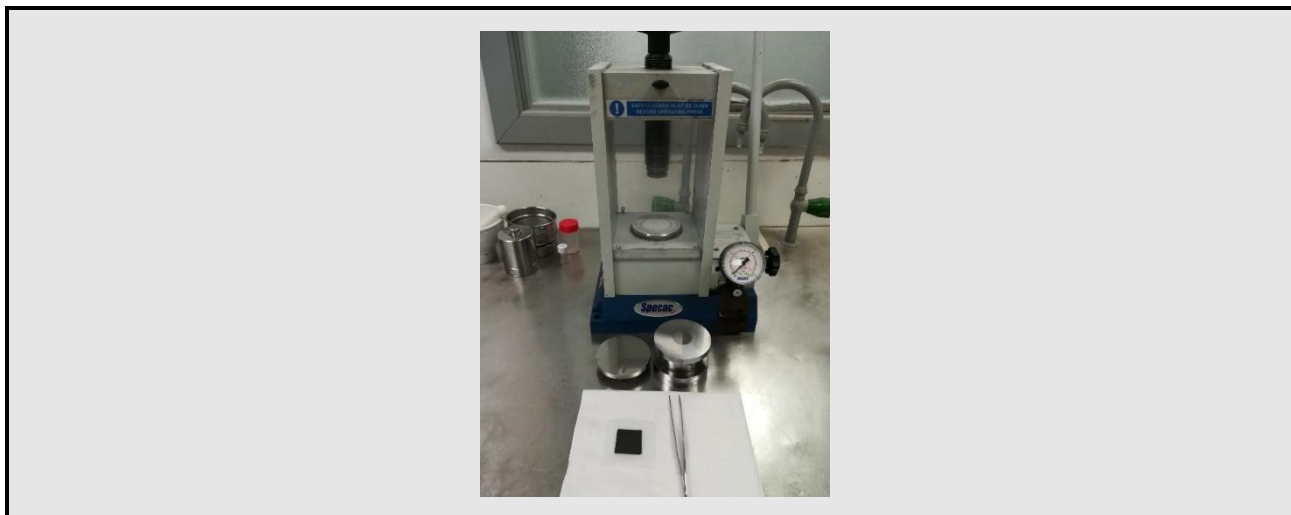


Imagen 5. Fotografía de la prensa empleada para ensamblar, troqueles, pinza y MEA.

6.6. Caracterización de los catalizadores y de las MEAs

Los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas:

- Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón (¹H-RMN): El espectro de ¹H-RMN se registró en un espectrómetro Bruker AVANCE 300 UltraShield™ que opera a la frecuencia de Larmor de 300 MHz para protones a temperatura ambiente en DMSO-d₆. Los desplazamientos químicos son dados en ppm y en relación con el tetrametilsilano (imagen A3)
- Difracción de Rayos X en polvo (DRX): El catalizador soportado sobre carbono fue caracterizado con un difractor CubiX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator, en geometría de Bragg-Bretano. Se usó radiación de Rayos X de Cu K α ($\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0,5$), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA, respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro fue de 200 nm, y se utilizó una rendija de divergencia fija

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

con una apertura de $1/8^\circ$. El rango de medida fue de 3.0° a 90.0° (2Θ), con un paso de 0.020° (2Θ) y un tiempo de medida de 35 segundos por paso. La medida se realizó a 298 K, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo. El programa utilizado para las muestras de *Cubano/C* y *Platino/C* fue el Fast-Rietveld (imagen A4)

- **Análisis Elemental (AE):** Los contenidos de C, H y N de los catalizadores aislados se determinaron con un analizador elemental Carlo Erba 1106 (imagen A5)
- **Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP/AES):** Se empleó un equipo Varian 715-ES para los análisis químicos por ICP/AES. El catalizador se disgregó en 5 mL de ácido sulfúrico a 100°C y se adicionó varias gotas de peróxido de hidrógeno al 30 % wt (imagen A6)

A continuación, se muestra en la tabla 7 los resultados de los contenidos en los elementos de los diferentes *Cubanos* sintetizados, por AE e ICP/AES.

Tabla 7. Cantidades de cada uno de los distintos elementos que componen los distintos *Cubanos* caracterizados por 2 técnicas analíticas: Análisis elemental e ICP/AES.

Referencia	4-R ₁ -Py	RCO ₂ ⁻	Análisis elemental				% Co (ICP/AES)	
				% C	% H	% N		
Cubano-Hom-1 C ₂₈ H ₃₂ Co ₄ N ₄ O ₁₂	H	Me	Real	38.720	3.978	6.388	Real	29.500
			Calc.	39.422	3.754	6.570	Calc.	27.700
Cubano-Hom-2 C ₄₈ H ₄₀ Co ₄ N ₄ O ₁₂	H	Ph	Real	53.618	3.869	4.685	Real	20.200
			Calc.	52.364	3.636	5.091	Calc.	21.430
Cubano-Het-1 C ₂₈ H ₃₂ Co ₃ MnN ₄ O ₁₂ PF ₆	H	Me	Real	33.215	3.305	6.211	Real	Co: 19.1 Mn: 5.9
			Calc.	33.847	3.223	5.641	Calc.	Co: 17.8 Mn: 5.5
Cubano-Het-2 C ₄₈ H ₄₀ Co ₃ MnN ₄ O ₁₂ PF ₆	H	Ph	Real	46.817	3.320	4.293	Real	Co: 15.2 Mn: 4.7
			Calc.	46.425	3.224	4.513	Calc.	Co: 14.3 Mn: 4.4

- **Análisis Termogravimétrico (TGA):** El TGA se realizó utilizando el analizador termogravimétrico Jupiter STA 449 F3 en atmósfera de oxígeno de 40 a 600°C con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para estudiar la estabilidad térmica del *Cubano-Hom-1* y *Cubano-Hom-2* (imagen A7)

La morfología de las MEAs fue caracterizada por otra técnica analítica:

- **Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM):** Los análisis FESEM se llevaron a cabo en un modelo de microscopio ULTRA55 de la marca

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

ZEISS, que consta de un detector de electrones secundarios SE2, un detector de electrones secundarios *in lens*, un detector de electrones retrodispersados in lens EsB, y un detector de energía dispersiva de Rayos X EDS (Oxford Instruments). Se empleó un voltaje de 2 kV, una distancia de trabajo de 5,5 mm y una magnificación de 240 X en todas las imágenes. La preparación de las muestras se hizo cortando las MEAs con unas tijeras. Esta membrana cortada, incluyendo las GDLs de ambas campas se colocaron sobre una cinta de carbono adhesiva de doble cara adherida al portamuestras y se metalizó la superficie del cátodo (catalizador de cobalto) con una fina capa de platino, al ser no conductora y brillar mucho en las imágenes (imagen A8)

6.7. Sistema experimental

A continuación, se nombran los equipos que se utilizaron para poner en funcionamiento la PEMFC.

- Dispositivo para Pila de Combustible de tipo PEM (Pragma Industries, SPK05, 5 cm² de área activa)
- Galvanostato de Pila de Combustible (Autolab, PGSTAT128N, Metrohm)
- Controlador de caudal (Iberfluid Instruments SA, Bronkhorst)
- Bala con gases H₂/O₂
- Saturadores de gases H₂/O₂

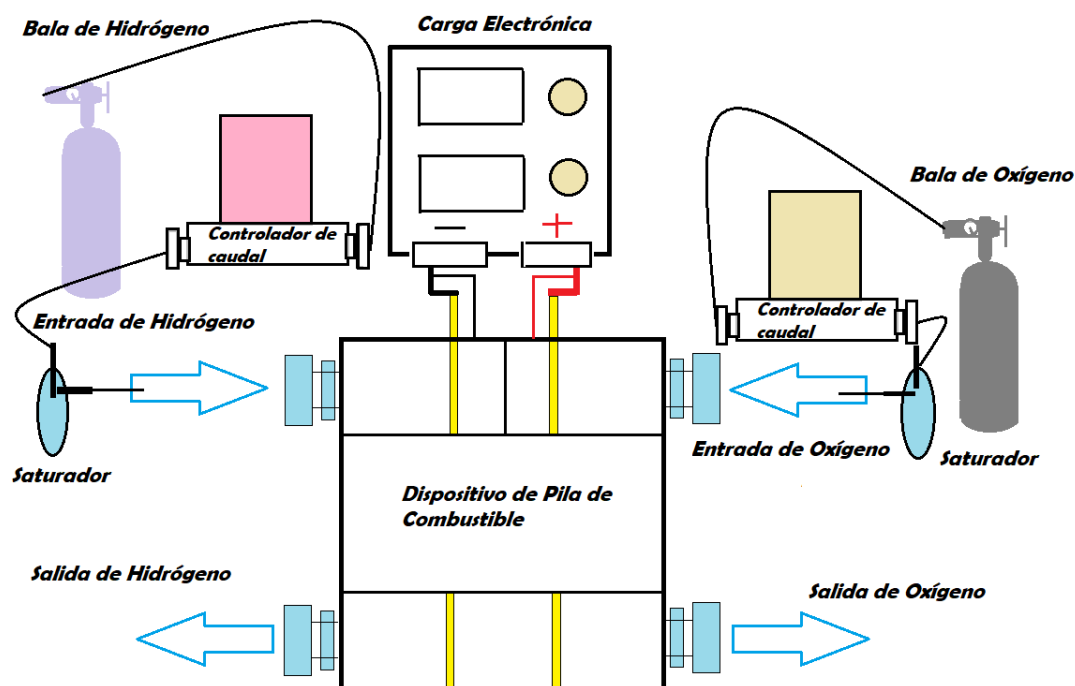


Ilustración 14. Esquema del sistema experimental de una Pila de Combustible de tipo PEM.

La PEMFC es el elemento principal del sistema mientras que la carga electrónica (galvanostato) permite medir los valores de intensidad y voltaje necesarios para realizar

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

las curvas de polarización y potencia. El resto de los componentes del sistema son equipos auxiliares usados para modificar y controlar las variables del sistema.

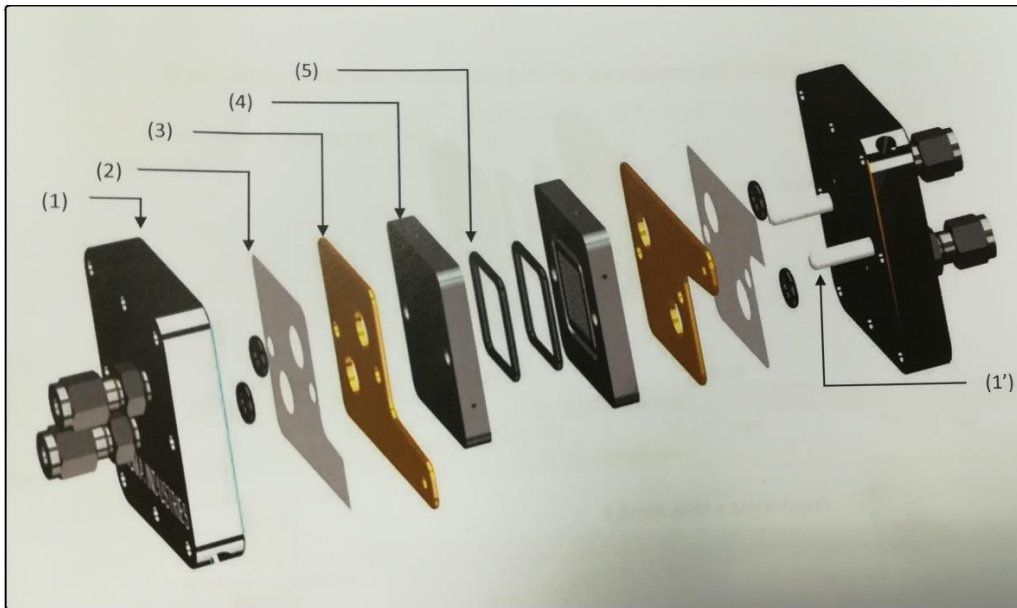


Ilustración 15. Componentes de la Pila de Combustible de tipo PEM SPK05.

Una vez dicho esto, se procede a indicar las especificaciones técnicas de cada uno de los componentes de la pila que se muestra en la ilustración 15.

- (1) 2 placas de compresión con sistema de calefacción interno y conexión de gas
Una de las placas de compresión está equipada con patas de PTFE (1') para facilitar el montaje de los componentes de la pila
- (2) 2 láminas de aislante eléctrico de PTFE reforzado con fibra de vidrio
- (3) 2 colectores eléctricos de aleación de cobre chapado en oro
El espesor de la capa de níquel y oro es de 15 y 2 μm , respectivamente
La conexión eléctrica presenta un diámetro de 4 mm
- (4) 2 placas monopolares con campo de flujo y orificios para la sonda de temperatura y voltaje (diámetro de orificio de 1,5 mm)
Las dimensiones externas del campo de flujo son 22,5 x 22,5 mm
Las dimensiones de los canales (serpentina múltiple – 5 serpentinillas) son 1 mm ancho x 1 mm profundidad
- (5) 2 juntas tóricas para la MEA, cuyas dimensiones son 35 x 2 mm
Formado por EPDM (etileno propileno dieno monómero de goma)

Las dimensiones (incluyendo todos los accesorios) y el peso de la PEMFC son 80 x 98,5 x 108 mm y 1,700 kg, respectivamente.

Respecto al apretado de los tornillos, se le sometió una presión sobre las MEAs de 1 N/mm^2 (1MPa) en todas las muestras. Por lo que el esfuerzo de torsión puede ser calculado dada la siguiente ecuación (aparece en la ficha técnica, además de una tabla con valores de esfuerzo de torsión para una presión dada):

$$C = 0,12 * P + 0,12 \quad (28)$$

Siendo el esfuerzo de torsión (C) de 0,24 Nm, para una PEMFC con un área activa de 5 cm².

6.8. Prueba de la monocelda

Se usó una PEMFC de monocelda comercial (SPK05) con un área activa de 5 cm² que incluye todos los componentes mencionados en el punto anterior para probar el rendimiento y potencia de las MEAs preparadas.

Antes de probar la celda, todas las MEAs se acondicionaron con un tratamiento de 0,6 V durante 2 horas para activar la celda. Se midió un OCV antes y después de este acondicionamiento para comprobar la diferencia de potencial de la celda sin activar y una vez activada.

En la prueba de estas celdas, se usaron gases de hidrógeno de alta pureza (99,9 %) y oxígeno de alta pureza (99,99 %) y aire como combustible y oxidante, respectivamente. Se empleó distintos caudales del oxidante (20, 40 y 60 mL/min) mientras que el caudal del combustible permaneció constante (20 mL/min), cada uno fue establecido y controlado por controladores de caudal. Estos gases fueron humificados antes de entrar a la pila a temperatura ambiente (25 °C), siendo la humedad relativa del 3 %, al igual que la temperatura de operación de la pila.

El rendimiento de cada MEA se determinó a partir de su curva de polarización, trazada a partir de la densidad de corriente (eje x) y el voltaje (eje y), medidos con el electrodo de detección de trabajo y el contador de referencia. La densidad de potencia se calculó a partir del producto del voltaje por la densidad de corriente. Para obtener el máximo de densidad de potencia, se representa la densidad de potencia (eje y) frente a la densidad de corriente (eje x).

Las curvas de polarización fueron obtenidas utilizando un Autolab PGSTAT128N en combinación con el software NOVA. La PEMFC se midió en modo barrido lineal voltamperometría galvanostática. La corriente de comienzo y final fue 0 y 799 mA, respectivamente. Los pasos de corriente fueron realizados en 1 mA y la velocidad de escaneo fue de 1 mA/s. El número de puntos empleados fue de 806 con un intervalo de tiempo de 1 s.

7. Resultados y discusión

7.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se aplicó la técnica de TGA *ex-situ* a dos muestras preparadas (*Cubano-Hom-1* y *Cubano-Hom-2*) bajo una atmósfera de aire para la evaluación preliminar de la estabilidad térmica de estos dos compuestos. A continuación, se muestra en la ilustración 16 los dos TGAs del *Cubano-Hom-1* y *Cubano-Hom-2*.

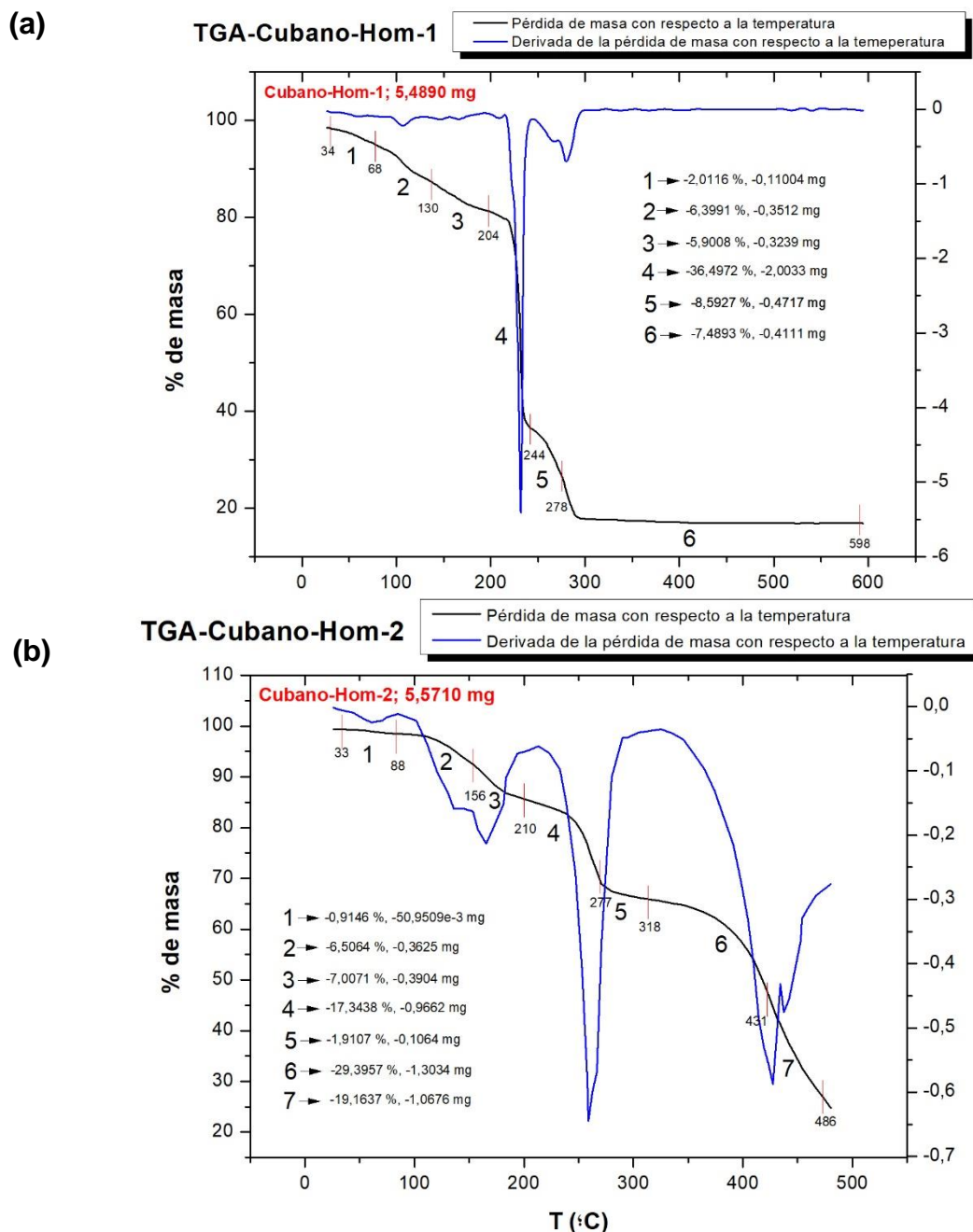


Ilustración 16. Curvas de TGA en atmósfera de aire de los compuestos *Cubano-Hom-1* (a) y *Cubano-Hom-2* (b). Rango de temperatura de 40 a 600 °C, con una rampa de temperatura de 10 °C/min.

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

En ambos apartados de la ilustración 16, se muestra la pérdida de masa con respecto a la temperatura (línea negra) y la derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura (línea azul).

En el apartado (a) de la ilustración 16, se observa que para una cantidad de muestra del *Cubano*-Hom-1 de 5,4890 mg ($M_m = 852,30$ g/mol) al incrementar la temperatura hasta los 70 °C aproximadamente, pierde ligeramente un 2 % de masa (0,1104 mg) que se debe a una pequeña proporción de disolvente orgánico adsorbido sobre el compuesto durante la etapa de cristalización (diclorometano). A partir de aquí, los cálculos de masas se hacen respecto al *Cubano* sin impurezas (5,0274 mg). Al seguir incrementando la temperatura hasta 130 °C, se observa que pierde un 6,4 % de masa (0,3512 mg) como consecuencia del agua adsorbida sobre el *Cubano*. En el rango de 130 – 204 °C empieza a perder orgánico con un porcentaje de 5,9 % (0,3239 mg). Esta pérdida de masa es debida a un grupo acetato ya que un 6,9 % del compuesto corresponden a un ligando acetato (0,3479 mg de 5,0274 mg corresponden a un ligando acetato). En el tramo de 204 – 244 °C se observa una gran pérdida de masa (36,5 %, 2,0033 mg) que se atribuye a los 4 grupos piridina (1,8621 mg teóricos). Al seguir aumentando la temperatura en el rango 244 – 598 °C, pierde todo el orgánico resultante que se debe a los 3 grupos acetato restantes (16,1 %, 0,8828 mg). Sumando los 4 grupos acetato perdidos da un valor de masa de 1,2067 mg (1,3916 mg teóricos). Por tanto, restándole los grupos perdidos (acetato y piridina) al *Cubano* sin impurezas, da un valor de 1,8174 mg.

Este valor se corresponde con la estructura $[\text{Co}_4\text{O}_4]$ que no se pierde térmicamente (35,6 %, 1,7696 mg teóricos).

En el apartado (b) de la ilustración 16, se observa lo mismo hasta el segundo salto térmico (156 °C) para una cantidad de muestra del compuesto *Cubano*-Hom-2 de 5,5710 mg ($M_m = 1100,70$ g/mol). Primeramente, pierde un 0,9 % ($50,9509 \times 10^{-3}$ mg) de disolvente orgánico adsorbido (diclorometano). Seguidamente, pierde un 6,5 % de masa correspondiente al agua adsorbida (0,3625 mg). A partir de aquí, los cálculos de masas también se hacen respecto al *Cubano* sin impurezas (5,2080 mg). En el rango 156 – 318 °C pierde los 4 grupos piridina (26,3 %, 1,4630 mg), siendo el valor teórico calculado de 1,4968 mg. Mientras que en el rango 318 – 486 °C pierde los 4 grupos benzoato (42,3 %, 2,3710 mg), siendo el valor teórico calculado de 2,2920 mg. Por tanto, restándole los grupos perdidos (piridina y benzoato) al *Cubano* sin impurezas, da un valor de 1,3740 mg. Este valor se corresponde, como en el caso anterior, con la estructura $[\text{Co}_4\text{O}_4]$ (27,6 %, 1,4181 mg teóricos).

A continuación, se muestra en la tabla 8 las masas teóricas y reales que se pierden en el calentamiento asociadas a los grupos moleculares de los compuestos *Cubano*-Hom-1 y *Cubano*-Hom-2.

Nótese, que los cálculos de las masas teóricas de los grupos moleculares están realizados respecto a la masa del *Cubano* una vez despreciados las masas correspondientes al diclorometano y agua adsorbida, respectivamente.

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

Tabla 8. Valores de pérdida de masa reales en el TGA y valores teóricos calculados de los compuestos *Cubano-Hom-1* y *Cubano-Hom-2*.

Referencia	Grupos moleculares	Pérdidas de masa en el compuesto	
		Pérdidas reales (mg)	Pérdidas teóricas (mg)
<i>Cubano-Hom-1</i> C ₂₈ H ₃₂ CO ₄ N ₄ O ₁₂	Py	2,0033	1,8621
	CH ₃ CO ₂	1,2067	1,3916
<i>Cubano-Hom-2</i> C ₄₈ H ₄₀ CO ₄ N ₄ O ₁₂	Py	1,4630	1,4968
	PhCO ₂	2,3710	2,2920

En la tabla 8, se expresan los valores en mg ya que los cálculos están referenciados con respecto a la nueva masa del compuesto *Cubano* (sin impurezas), que se toma como punto de partida, por lo que los porcentajes de estos cambian.

7.2. Optimización del método de fabricación de la MEA

Para la optimización del método de fabricación de la MEA se realizó un estudio morfológico de la microestructura de la MEA en el compuesto *Cubano-Hom-1* mediante la técnica FESEM para visualizar el efecto en la estructura de la MEA con las condiciones del *Hot-Pressing* (temperatura y tiempo). La tabla 9 recoge las observaciones de estas.

Tabla 9. Observación morfológica de la estructura de las MEAs.

MEAs	OBSERVACIONES
MEA-1 (80 °C – 2 min)	No se produce un buen contacto entre las interfases (ánodo, electrolito y cátodo) debido a la baja temperatura y al bajo tiempo de prensado.
MEA-2 (80 °C – 5 min)	Existe mal contacto, pero en este caso, el ánodo está más adherido al electrolito. En el caso del cátodo, sigue despegado a éste.
MEA-3 (80 °C – 8 min)	El ánodo está algo más adherido que la MEA-1 pero menos que la MEA-2. En cambio, el cátodo es la que más adherida está de los 3 casos, lo que se atribuye al mayor tiempo de prensado, suficiente para un buen contacto entre los distintos componentes.
MEA-4 (120 °C – 2 min)	Al incrementar la temperatura del prensado los electrodos se adhieren más fácilmente a la membrana. Esto es más apreciable en el cátodo. Se puede observar cómo parte del electrodo del cátodo penetra dentro de la membrana como consecuencia del aumento de temperatura.

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

MEAs	OBSERVACIONES
MEA-5 (120 °C – 5 min)	Apenas se observan diferencias comparada con la MEA-4. El cátodo sigue adherido prácticamente igual mientras que en el ánodo siguen quedando huecos entre el electrodo anódico y la membrana.
MEA-6 (120 °C – 8 min)	Tanto el ánodo como el cátodo se encuentran adheridos a la membrana conductora de protones, por lo que va a ser la MEA que menos resistencias presente.

A continuación, se muestra en la ilustración 17 las imágenes tomadas por FESEM de las 6 MEAs preparadas por distintos métodos de prensado. Las imágenes FESEM de la superficie de la sección transversal de la MEA ilustra claramente la capa conductora de gases (GDL), la capa activa (electrodo), la membrana del electrolito de nafion y la interfaz o la superficie de contacto entre las capas. Se utilizó el catalizador *Cubano-Hom-1* como electrodo catódico en todas ellas.

A partir de aquí, se van a ensamblar las MEAs con los electrocatalizadores sintetizados con las siguientes características del *Hot-Pressing* (MEA-6 como referencia):

- Carga: 2 tnf
- Presión: 0,4 tnf/cm²
- Temperatura: 120 °C
- Tiempo: 8 min

Aun así, hay una gran posibilidad de que las partículas de Pt/C del ánodo de la capa activa se viertan a la capa conductora de protones y se cubran con el electrolito nafion, reduciendo así el área de la superficie activa del catalizador, lo que provocaría una disminución de la actividad del electrodo a medida que aumenta mucho la temperatura y el tiempo de prensado.

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

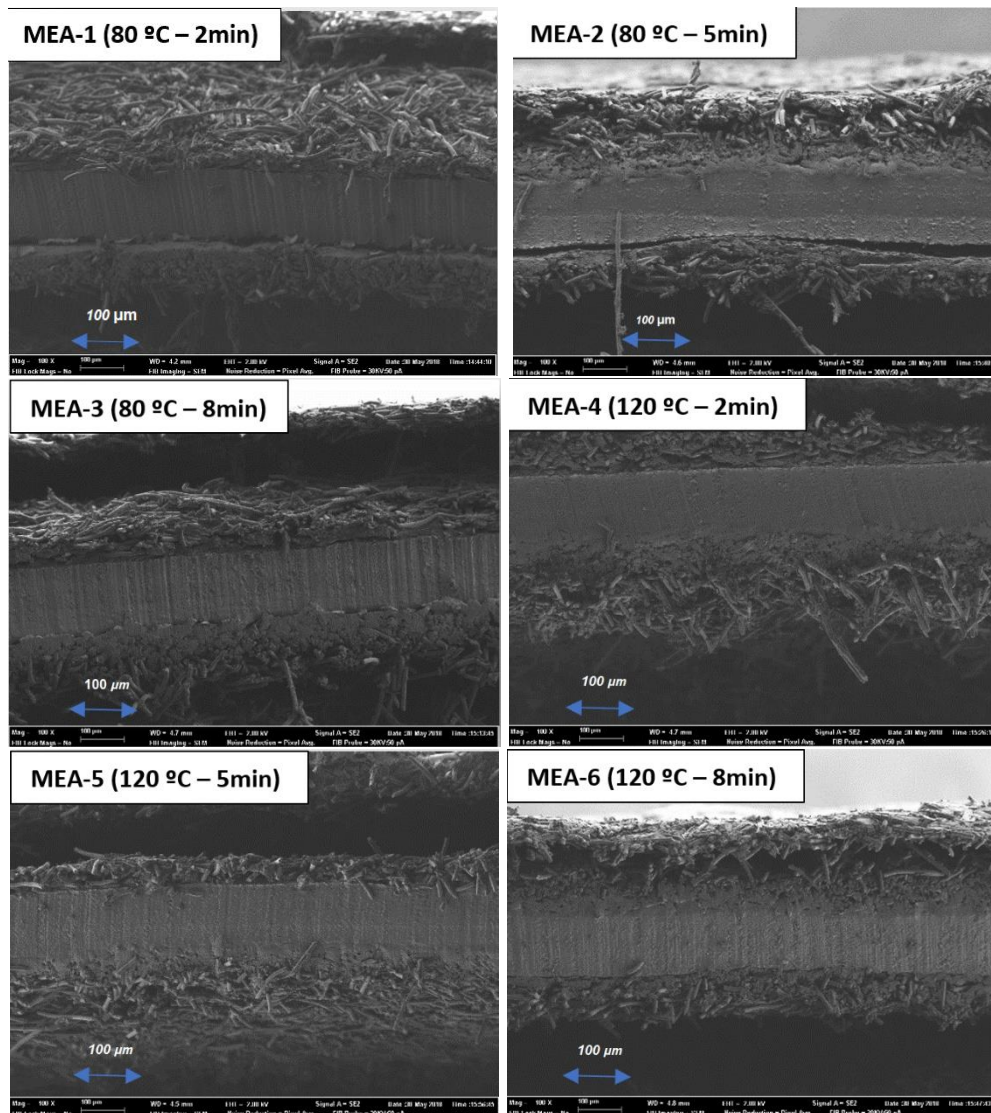


Ilustración 17. Imágenes FESEM de las distintas capas de las 6 MEAs preparadas por distintos métodos de *Hot-Pressing* (temperatura y tiempo). En todas las imágenes, el ánodo se encuentra en la parte superior y el cátodo en la parte inferior. La escala de las imágenes, anotado con una línea con dos flechas en azul, es de 100 µm. El modo de corte fue con tijeras en sentido de ánodo → cátodo. Se observa claramente en las imágenes que la temperatura afecta más al ensamblaje que el tiempo.

7.3. Curvas de polarización (Curvas i-V) y potencia

Una vez asentado el método de *Hot-Pressing* en la muestra *Cubano-Hom-1*, se procedió a aplicárselo a los demás electrodos sintetizados en este TFM (4 electrocatalizadores preparados y el comercial de Pt/C) para posteriormente medir sus curvas de polarización y potencia de cada uno de ellos y observar cual genera mayor rendimiento.

A la hora de medir las curvas de polarización de las 4 MEAs preparadas con el electrocatalizador colocado en el electrodo catódico, se observó que no se generaba corriente eléctrica. Es decir, cuando se encontraba en demanda de corriente (el sistema electrónico pide corriente al dispositivo PEMFC), el electrodo catódico (donde se encontraba el electrocatalizador preparado en este TFM) no era capaz de que el oxígeno

sobrepasara la energía de activación en su reducción y, por tanto, el hidrógeno no presentaba la tendencia a oxidarse y liberar los electrones en esta reacción que hiciera que circulen a través del circuito externo. Por lo que estos 4 materiales de óxido de cobalto con estructura de tipo *Cubano* no son activos en la reducción de oxígeno, en estas condiciones de operación. Probablemente, a temperaturas de operación más altas (80 – 100 °C), sean activos pero por motivos ajenos no se ha podido medir a temperaturas más altas. La ilustración 18 muestra una curva de polarización de una PEMFC con electrodo catódico *Cubano-Hom-1* en presencia de hidrógeno/oxígeno con una relación de caudal de 20/20 mL/min. Se observa claramente como al demandar corriente, el voltaje de celda cae drásticamente.

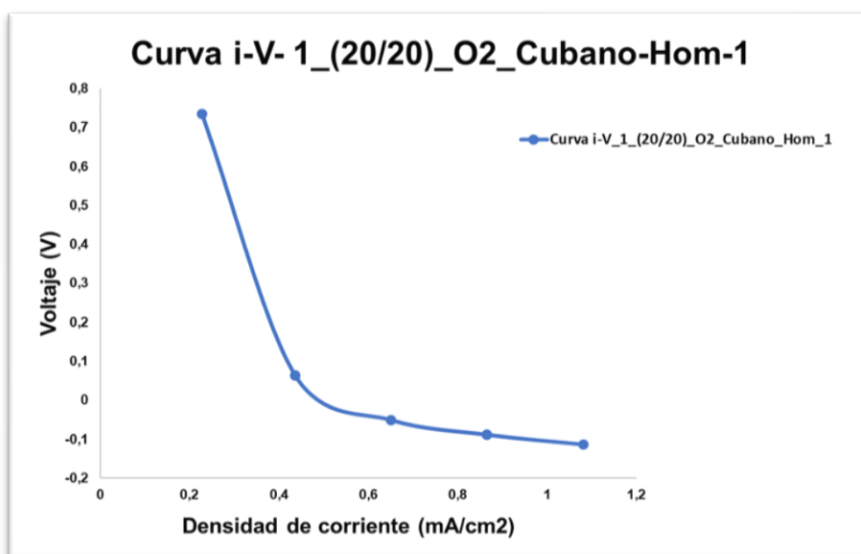


Ilustración 18. Curva de polarización de una PEMFC con electrodo catódico *Cubano-Hom-1* en presencia de hidrógeno y oxígeno con una relación de caudal de 20/20 mL/min como combustible y oxidante, respectivamente.

En la tabla 10, se muestra los valores de OCV (sin demanda de corriente) que presentan estos 4 electrocatalizadores cuando se les suministra un flujo de gases constante (20 mL/min de hidrógeno y oxígeno en el ánodo y cátodo, respectivamente) a temperatura ambiente (25 °C) después de un acondicionamiento de 2 horas a 0,6 V.

Tabla 10. Valores de OCV de las MEAs con los correspondientes electrocatalizadores.

	<i>Cubano-Hom-1</i>	<i>Cubano-Hom-2</i>	<i>Cubano-Het-1</i>	<i>Cubano-Het-2</i>
OCV (V)	0,748	0,772	0,786	0,857

Se observa que, a partir de estos valores de OCV, el catalizador que produciría, a priori, mejor rendimiento es el *Cubano-Het-2* porque es el que en ausencia de demanda de corriente genera una mayor diferencia de potencial entre las atmósferas de los dos compartimentos (anódico y catódico).

Las únicas curvas de polarización y de potencia se han obtenido con una MEA formada por Pt/C comercial en el ánodo y cátodo. Al ser este el elemento más activo para estas reacciones, no se han tenido problemas. El rendimiento de esta MEA se iba a comparar

con el rendimiento obtenido de las 4 MEAs con los diferentes electrocatalizadores. A continuación, se muestra en la ilustración 18 de la siguiente página las curvas de polarización obtenidas con distintas relaciones de flujo de gases de H₂/oxidante (20/20, 20/40 y 20/60 mL/min) y en presencia de dos oxidantes distintos (oxígeno y aire) en el compartimento catódico. En el apartado a) de la ilustración 19, puede apreciarse que cuando se utiliza un caudal mayor de oxígeno que de hidrógeno (3 veces mayor) se obtiene mayor rendimiento que en el caso de utilizar el mismo caudal o el doble. Esto puede explicarse por el hecho de aumentar la presión parcial del compartimento catódico al emplear un exceso de oxígeno. En cambio, al utilizar como oxidante el aire (apartado b), éste presenta una serie de impurezas (nitrógeno, argón, etc.) que provoca una disminución de la presión parcial del oxígeno y, por tanto, del rendimiento de la PEMFC. Por lo que al aumentar el caudal de aire, disminuye el rendimiento.

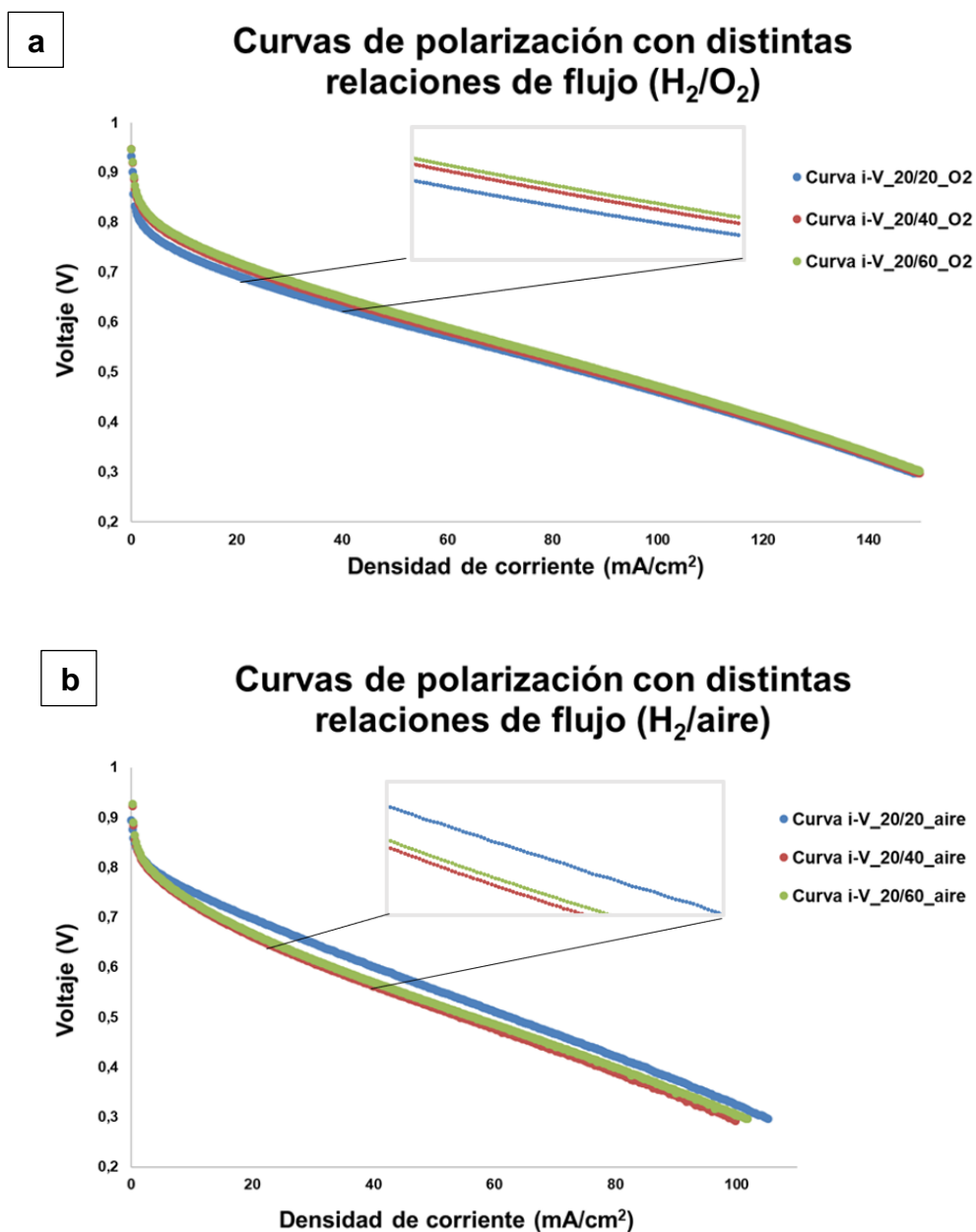


Ilustración 19. Curvas de polarización obtenidas con distintas relaciones de flujo hidrógeno/oxidante (20/20, 20/40 y 20/60) en presencia de dos oxidantes distintos: a) oxígeno y b) aire.

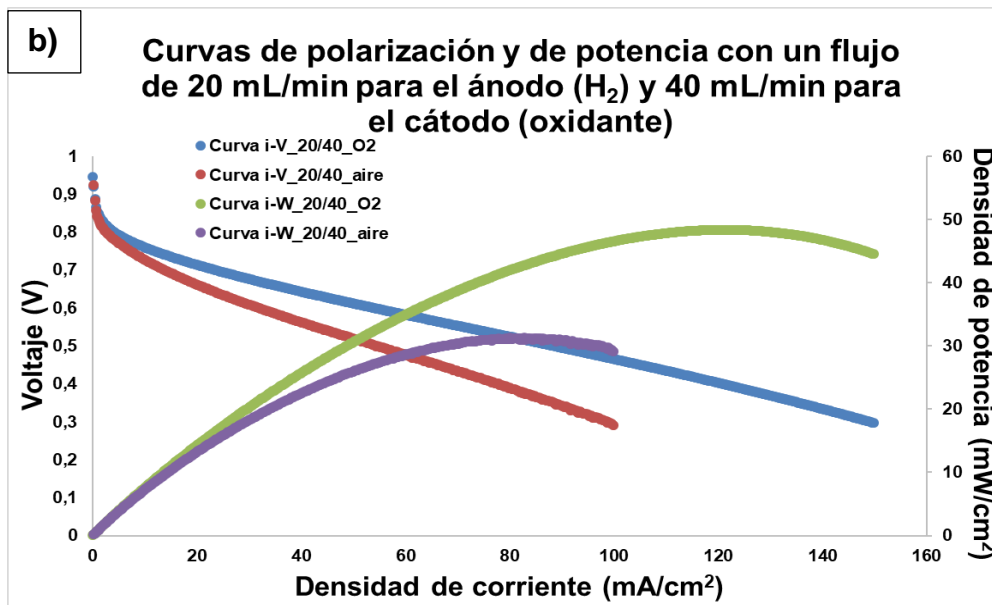
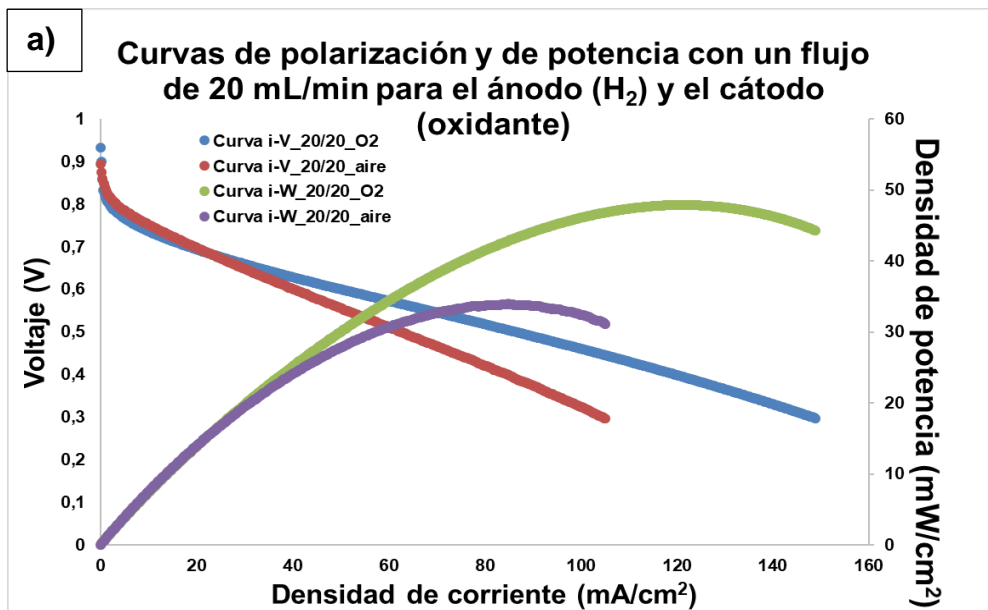
Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

La tabla 11 muestra los voltajes obtenidos para una densidad de corriente de 40 mA/cm² en los dos apartados de la ilustración 19.

Tabla 11. Valores del voltaje de celda obtenido para una demanda de densidad de corriente de 40 mA/cm².

Voltaje (V)	Densidad de corriente de 40 mA/cm ²					
	20/20 (H ₂ /O ₂)	20/40 (H ₂ /O ₂)	20/60 (H ₂ /O ₂)	20/20 (H ₂ /aire)	20/40 (H ₂ /aire)	20/60 (H ₂ /aire)
	0,628	0,642	0,649	0,601	0,561	0,569

En la ilustración 20, se representa las curvas de polarización y de potencia para cada relación de caudal en presencia de los dos oxidantes distintos.



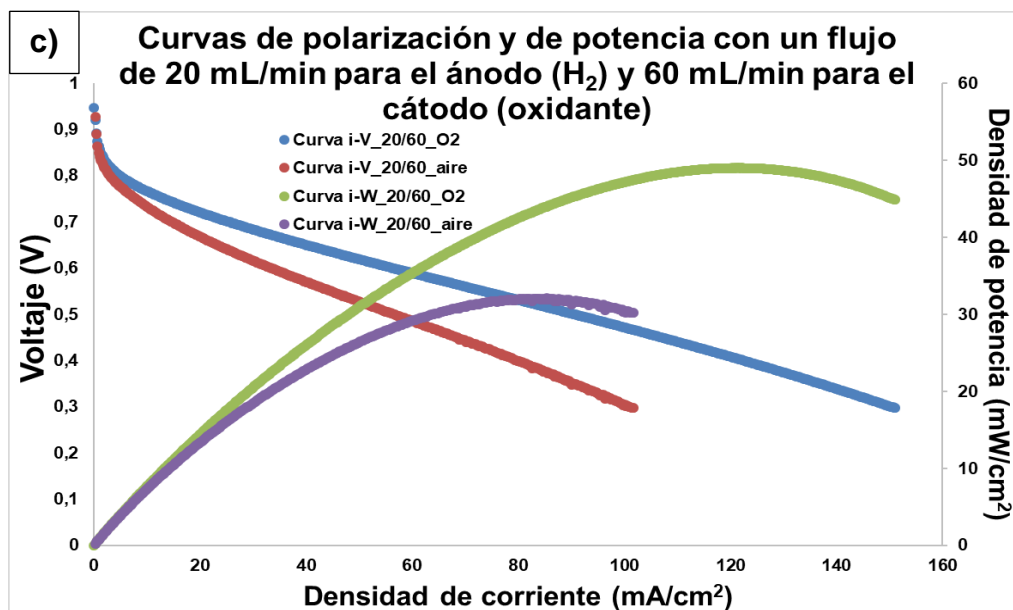


Ilustración 20. Representación de curvas de polarización y de potencia para cada relación de caudal: a) 20/20 mL/min (hidrógeno/oxidante), b) 20/40 mL/min (hidrógeno/oxidante) y c) 20/60 mL/min (hidrógeno/oxidante); con 2 tipos de gases oxidantes: oxígeno y aire.

En la tabla 12 se recoge los valores de densidad de potencia máxima obtenidos a partir de las curvas representadas en la ilustración 20.

Tabla 12. Valores de densidad de potencia máxima en mW/cm² obtenidos a partir de las curvas de potencia de la ilustración 20.

Relación de caudal H ₂ /oxidante (mL/min)	20/20		20/40		20/60	
	Oxígeno	Aire	Oxígeno	Aire	Oxígeno	Aire
Densidad de potencia máxima (mW/cm ²)	47,872	33,935	48,341	31,257	48,979	32,077

A partir de estos resultados, la mayor densidad de potencia se obtiene con una PEMFC cuando se emplea hidrógeno/oxígeno con una relación 20/60 mL/min (48,979 mW/cm²). Este valor de densidad de potencia se relaciona directamente con mayores voltajes de celda y densidades de corriente obtenidas cuando se aumenta al triple el caudal del gas oxidante. En todos los casos, la densidad de potencia alcanza un máximo; para la relación hidrógeno/oxígeno (20/60 mL/min) en torno a 48 mW/cm² para densidades de corriente de 122 mA/cm² y luego decae en torno a 44 mW/cm² a densidades de corriente de 150 mA/cm² como consecuencia del sobrepotencial de concentración (pérdidas por transporte de masa), como afirma Onggo.^{xxvi} En realidad, debería disminuir más la densidad de potencia pero como solo se disponía de una carga electrónica cuyo valor máximo de corriente era 799 mA, se llegó a este valor. Por ello que no se ha podido comparar con los resultados de otros artículos (comparación con densidades de corriente más altas).

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

Cuando se utiliza una relación hidrógeno/aire 20/20, el valor máximo de densidad de potencia está en torno a 33 mW/cm² a densidades de corriente de 85 mA/cm² y decae hasta 29 mW/cm² a densidades de corriente de 99 mA/cm².

8. Conclusiones

A partir de las representaciones del TGA se observa que el compuesto *Cubano-Hom-2* es más estable térmicamente que el compuesto *Cubano-Hom-1*. Esto se aprecia claramente en el salto térmico perteneciente al grupo molecular acetato y al grupo molecular benzoato. Lo que significa que el compuesto *Cubano-Hom-2* sería más adecuado de usar en PEMFCs de alta temperatura que el *Cubano-Hom-1* (no es el caso de este TFM, pero se podría emplear en trabajos posteriores) por ser más estable y mantener su estructura.

A 80 °C, se está por debajo de la temperatura de transición vítrea del nafion (100 °C) y, por tanto, no se consigue una unión correcta de los electrodos a la membrana. En cambio, a 120 °C se mejora la unión entre las láminas de catalizador, lo que podría incrementar también el rendimiento del electrodo ya que se produce un mayor contacto entre el catalizador y la membrana. Pero, por otro lado, se podría observar una disminución significativa del rendimiento ya que si se aumenta demasiado la temperatura en el *Hot-Pressing* podrían provocarse daños irreversibles en la membrana polimérica de nafion. Esto se podría ver perfectamente en la representación de la densidad de potencia máxima obtenida frente a la temperatura.

Por otro lado, el prensado con un tiempo de 2 minutos es un tiempo insuficiente para que se produzca un buen contacto entre la membrana nafion y los electrodos. Con 5 minutos se observa algo mejor (mayor contacto entre los componentes). Y con 8 minutos se produce el mejor contacto (todas las interfases contactan entre ellas), por lo que proporcionarían los valores máximos de densidad de potencia.

Aunque si se utiliza un tiempo excesivamente largo, puede darse el caso que provoque una disminución de la densidad de potencia máxima. Esto puede deberse a que un tiempo de prensado demasiado largo (siempre y cuando la temperatura y la presión sean considerables) implica una mayor invasión del electrodo en la membrana polimérica nafion, disminuyendo la porosidad de las GDLs y de los electrodos.

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

Por lo que una vez dicho esto, se puede concluir que se ha optimizado la microestructura, siendo el mejor método de prensado de las MEAs el que se utilizó para la MEA-6: con una temperatura de 120 °C y un tiempo de 8 minutos.

Se ha probado que los 4 electrocatalizadores sintetizados en este TFM no son activos para la reducción del oxígeno en estas condiciones de operación a diferencia de como se veía en la oxidación del agua en fase homogénea. Esto se comprobó al medir curvas de polarización y encontrarse de que no generaban corriente eléctrica.

Por tanto, las únicas curvas que se han podido sacar han sido a partir de los electrocatalizadores de Pt/C preparados en ambos electrodos.

Se ha estudiado el efecto que tiene en el rendimiento de las PEMFCs el variar la composición del gas oxidante, siendo estos oxígeno y aire; y el variar la relación de

caudales de los gases reactantes: hidrógeno/oxidante, siendo la relación 20/20, 20/40 y 20/60 mL/min.

Se obtiene mayor rendimiento y mayor potencia cuando se suministra hidrógeno/oxígeno con una relación de caudal 20/60 mL/min debido a que ejerce mayor presión parcial que en el caso de emplear aire.

El hecho de emplear un caudal de oxígeno alto es una condición crucial debido a que purga la acumulación de agua generada como producto de reacción en el compartimento catódico y mejora también la difusión del gas.

De la observación de la región de activación de las curvas de polarización, las pérdidas de activación son algo mayores en el caso de utilizar aire como oxidante, excepto en el caso de utilizar hidrógeno/aire con una relación 20/20 mL/min. Esto puede deberse también a la calidad de la MEA. Sin embargo, no se aprecia con nitidez la región de concentración ya que se trabajó hasta 799 mA (máxima capacidad del equipo), siendo este un bajo valor de corriente. Además, que en los trabajos encontrados en literatura comparan valores de voltaje a partir de 1 A/cm².

Aun así, se podría obtener mejores resultados de la PEMFC si se trabajase a mayor temperatura, que aumentaría la cinética en los electrodos, además de la conductividad protónica, lo que se traduciría en menores pérdidas de potencial. Si se trabajase a mayor presión de los gases hidrógeno/oxígeno, que haría que incrementara el voltaje de celda. A mayores caudales, para gestionar la humedad de los electrodos, además de mejorar la difusión de los gases. A mayor grado de humidificación de los gases, especialmente en el compartimento anódico (hidrógeno) para que evitase la deshidratación de la membrana de Nafion y facilitase tanto el flujo electrónico como homogeneizar el contacto entre los diferentes elementos, que resultase en unas menores resistencias iónicas, electrónica y de contacto.

Para futuros trabajos, se pensará en variar estos parámetros.

9. Siglas, símbolos y abreviaturas

PEMFCs: *Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico*

PCs: *Pilas de Combustible*

TFM: *Trabajo Fin de Máster*

°C: *Grado centígrado*

SOFCs: *Pilas de Combustible de Óxido Sólido*

MCFCs: *Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos*

PAFCs: *Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico*

DMFCs: *Pilas de Combustible de Metanol Directo*

PEMFCs: *Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico*

AFCs: *Pilas de Combustible Alcalinas*

H₂: *Hidrógeno molecular*

H⁺: *Protón*

O₂: *Oxígeno molecular*

e: *Electrón*

H₂O: *Agua*

E^o: *Potencial estándar de celda*

V: *Voltios*

GDL: *Gas Diffusion Layer*

CL: *Catalitic Layer*

PEM: *Proton Exchange Membrane*

$\Delta_r H$: *Variación de la entalpía de reacción*

W_{eléctrico}: *Trabajo eléctrico de la PC*

kJ: *Kilojulio*

mol: *Mol*

A: *Amperio*

s: *Segundo*

n: *Número de electrones por molécula de H₂*

F: *Constante de Faraday*

E: *Potencial de celda*

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

$\Delta G_{\text{reacción}}$: *Energía libre de Gibbs de reacción global*

atm: *Atmósferas*

T: *Temperatura*

ΔS : *Variación de la entropía de reacción*

H_T : *Entalpía dependiente de la temperatura*

$H_{298,15}$: *Entalpía a 25 °C*

S_T : *Entropía dependiente de la temperatura*

$S_{298,15}$: *Entropía a 25 °C*

C_p : *Calor específico*

dT: *Diferencial de temperatura*

$\epsilon_{\text{teórica}}$: *Eficiencia teórica*

OCV: *Open Circuit Voltaje*

R: *Constante de los gases ideales*

P_{H_2} : *Presión parcial de Hidrógeno*

P_{O_2} : *Presión parcial de Oxígeno*

P_{H_2O} : *Presión parcial de agua*

ΔV_{act} : *Polarización de activación*

α : *Coeficiente de transporte de electrones*

i: *Densidad de corriente*

i_0 : *Densidad de corriente de intercambio*

ΔV_{Ohm} : *Resistencia Óhmica*

I: *Intensidad de corriente*

R_{int} : *Resistencia interna total*

$R_{\text{cátodo}}$: *Resistencia generada en el cátodo*

$R_{\text{ánodo}}$: *Resistencia generada en el ánodo*

$R_{\text{electrolito}}$: *Resistencia generada en el electrolito*

$R_{\text{electrónica}}$: *Resistencia generada al paso de los electrones a través del circuito externo*

R_{contacto} : *Resistencia generada por la creación de huecos entre las interfases*

Ω : *Ohmio*

cm: *Centímetro*

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

ΔV_{conc} : Polarización de concentración

i_L : Densidad de corriente límite

mA: Miliamperios

W: Densidad de potencia

mW: Miliwattios

ϵ_{elec} : Eficiencia real

P_{elec} : Potencia eléctrica entregada por la celda

$P_{\text{quim,H}_2}$: Potencia química suministrada a la misma en forma de Hidrógeno

PCI: Poder Calorífico Inferior del Hidrógeno

m_{H_2} : Caudal másico de Hidrógeno suministrado por celda

MJ: Megajulio

kg: Kilogramo

PTFE: Politetrafluoroetileno

SO_3^- : Grupo molecular Sulfonato

μm : Micrómetro

FESEM: Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

wt: Peso

Pt: Platino

C: Carbono

mg: Miligramos

Ru: Rutenio

OER: Reacción de evolución de Oxígeno

Co: Cobalto atómico

O: Oxígeno atómico

OAc: Grupo molecular Acetato

Py: Grupo molecular Piridina

Mn: Manganeso atómico

PF_6^- : Grupo molecular Hexafluorofosfato

O_2CPh^- : Grupo molecular Benzoato

MEA: Membrane-Electrode Assembly

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

BPP: *Bi-Polar Plate*

g: *Gramo*

mmol: *Milimol*

mL: *Millilitro*

g: *Gramo*

%: *Porcentaje*

M: *Molar*

H₂O₂: *Peróxido de Hidrógeno*

H₂SO₄: *Ácido Sulfúrico*

min: *Minuto*

tnf: *Tonelada de fuerza*

¹H-RMN: *Resonancia Magnética Nuclear de protón*

MHz: *Megahercios*

DMSO-d₆: *Dimetilsulfóxido deuterado*

ppm: *Partes por millón*

DRX: *Difracción de Rayos X*

λ: *Longitud de onda*

Å: *Angstrom*

kV: *Kilovoltio*

nm: *Nanómetro*

°: *Grado*

Θ: *Ángulo*

K: *Kelvin*

AE: *Análisis Elemental*

H: *Hidrógeno atómico*

N: *Nitrógeno atómico*

ICP/AES: *Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente*

TGA: *Análisis Termogravimétrico*

mm: *Milímetro*

EPDM: *Etileno Propileno Dieno Monómero de goma*

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico

N: *Newton*

MPa: *Megapascal*

C: *Esfuerzo de torsión*

P: *Presión*

m: *Metro*

M_m: *Masa molecular*

10. Bibliografía

- ⁱ Ballesteros, B. Marrero-Lopez, D. Pérez-Coll, D. Asensio, J. A. Ruiz-Morales, J. C. Peña, J. Canales-Vázquez, J. Gómez-Romero, P. Nuñez, P. Borrós, S. (2011). “Pilas de combustible de Membrana polimérica” en *Afinidad*, 68, 246-258. <<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3856967>> [Consulta: 14 de junio de 2018].
- ⁱⁱ Barbir, F. (2005). *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. University of Connecticut, Storrs, CT: Academic Press.
- ⁱⁱⁱ Ruiz-Morales, J. C. Peña-Martínez, J. Marrero López, D. Pérez Coll, D. Núñez Coello, P. F. Ballesteros Pérez, B. Canales Vázquez, J. Gómez-Romero, P. (2006). “Pilas de Combustible” en *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 3, 22-30. <<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2082855>> [Consulta: 14 de junio de 2018].
- ^{iv} Ruiz-Morales, J. C. Peña-Martínez, J. Marrero López, D. Pérez Coll, D. Núñez Coello, P. F. Ballesteros Pérez, B. Canales Vázquez, J. Gómez-Romero, P. (2006). “Pilas de Combustible de Óxidos sólidos (SOFC)” en *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 4, 5-14. <<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2160071>> [Consulta: 14 de junio de 2018].
- ^v Dicks, A. L. (2004). “Molten carbonate fuel cells” en *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(5), 379-383. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135902860400083X>> [Consulta: 14 de junio de 2018].
- ^{vi} Bagotsky, V. S. (2012). *Fuel Cells: Problems and Solutions, Second Edition*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.
- ^{vii} Samimi, F. Rahimpour, M. R. (2018). “Chapter 14 – Direct Methanol Fuel Cell” en *Methanol Science and Engineering*, 381-397. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444639035000145>> [Consulta: 14 de junio de 2018].
- ^{viii} Lee, Y. Jang, J. Goo Lee, J. Sung Jeon, O. Su Kim, H. Jung Hwang, H. Gun Shul. Y. (2016). “Optimization of the Pd-Fe-Mo Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells” en *Electrochimica Acta*, 220, 29-35. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468616321867>> [Consulta: 14 de junio de 2018].
- ^{ix} Merle, G. Wessling, M. Nijmeijer, K. (2011). “Anion exchange membranes for Alkaline fuel cells: A review” en *Journal of Membrane Science*, 377(1-2), 1-35. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738811003085>> [Consulta: 14 de junio de 2018].
- ^x Proyecto ENE2006-15700-CO2-02/CON. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DINÁMICO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE PEMFC. <http://www.sc.ehu.es/sbweb/energias-renovables/temas/pilas_1/pilas_1.html> [Consulta: 14 de junio de 2018].

^{xi} Inmaculada Hidalgo. *Pilas de Combustible. Eficiencia.* <<https://pilascombustible.wordpress.com/profundizando/eficiencia/>> [Consulta: 14 de junio de 2018].

^{xii} Iranzo Paricio, J. A. (2010). *ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PILAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM*. Proyecto Fin de Máster. Sevilla: Universidad de Sevilla.

^{xiii} Rozo Q., S. M. Tibaquirá, G., J. E. (2007). “*CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO*” en *Scientia et Technica* Año XIII, 37, 279-283. <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84903747>> [Consulta: 14 de junio de 2018].

^{xiv} Barbir, F. (2005). “*Chapter 3 – Fuel Cell Electrochemistry*” en *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Storrs, CT: Academic Press. 1, 456.

^{xv} Barreras, F. Lozano, A. (2012). “*Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM*” en *Año Internacional de la Energía Sostenible para todos*, LITEC, CSIC – Universidad de Zaragoza. Zaragoza: Universidad de Zaragoza, 19.

^{xvi} Gilabert Oriol, G. García-Valls, R. Giamberini, M. Membranas para la fotosíntesis artificial. <<https://seguridadypromociondelasalud.fundacionmapfre.org/n126/es/articulo4.html>> [Consulta: 14 de junio de 2018].

^{xvii} Wang, B. (2005). “*Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction*” en *Journal of Power Sources*, 152, 1-15. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775305008864>> [Consulta: 14 de junio de 2018].

^{xviii} Nguyen, A. I. Ziegler, M. S. Oña-Burgos, P. Sturzbecher-Hohne, M. Kim, W. Bellone, D. E. Tilley, T. D. (2015). “*Mechanistic Investigations of Water Oxidation by a Molecular Cobalt Oxide Analogue: Evidence for a Highly Oxidized Intermediate and Exclusive Terminal Oxo Participation*” en *Journal of the American Chemical Society*, 137, 12865-12872. <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.5b08396>> [Consulta: 14 de junio de 2018].

^{xix} Nguyen, A. I. Daniel, L. M. Suess, L. E. Darago, P. H. Oyala, D. S. Levine, M. S. Ziegler, R. David, B. Tilley, T. D. (2017). “*Manganese-Cobalt Oxide Cubanes Relevant to Manganese-Doped Water Oxidation Catalysts*” en *Journal of the American Chemical Society*, 139(15), 5579-5587. <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28347135>> [Consulta: 14 de junio de 2018].

^{xx} Chakrabarty, R. Sarmah, P. Saha, B. Chakravorty, S. Das, B. K. (2009). “*Catalytic Properties of Cobalt(III)-Oxo Cubanes in the TBHP Oxidation of Benzylic Alcohols*” en *Inorganic Chemistry*, 48(14), 6371-6379. <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic802115n>> [Consulta: 14 de junio de 2018].

^{xxi} Chakrabarty, R. Das, B. K. Clark, J. H. (2007). “*Enhanced selectivity in green catalytic epoxidation using a supported cobalt complex*” en *Green Chemistry*, 9(8), 845-848. <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2007/gc/b618862a#!divAbstract>> [Consulta: 14 de junio de 2018].

^{xxii} Ghosh, P. C. (2013). "Influences of Contact Pressure on the Performances of Polymer Electrolyte Fuel Cells" en *Journal of Energy*, 2013, 1-11. < <https://www.hindawi.com/journals/jen/2013/571389/>> [Consulta: 25 de agosto de 2018].

^{xxiii} Brandau, N. Köhler, J. (2016). "*Water Management in Proton Exchange Fuel Cells*" en *Electrochemical Energy*, Breitkopf, C. Swider-Lyons, K. Heidelberg: Springer Link, 1016.

^{xxiv} Ma, Y. Zhang, H. Zhong, H. Xu, T. Jin, H. Tang, Y. Xu, Z. (2010). "*Cobalt based non-precious electrocatalysts for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells*" en *Electrochimica Acta*, 55, 7945-7950. < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610004895>> [Consulta: 14 de junio de 2018].

^{xxv} Frey, T. Linardi, M. (2004). "Effects of membrane electrode Assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance" en *Electrochimica Acta*, 50, 99-105. < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346860400828X>> [Consulta: 14 de junio de 2018].

^{xxvi} Onggo, H. Irmawati, Y. Yudianti, R. (2016). "Comparative studies on performance of single cell and PEMFC stack" en *AIP Conference Proceedings*, 1711(1), 060003. < <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4941636>> [Consulta: 18 de julio de 2018].

ANEXO

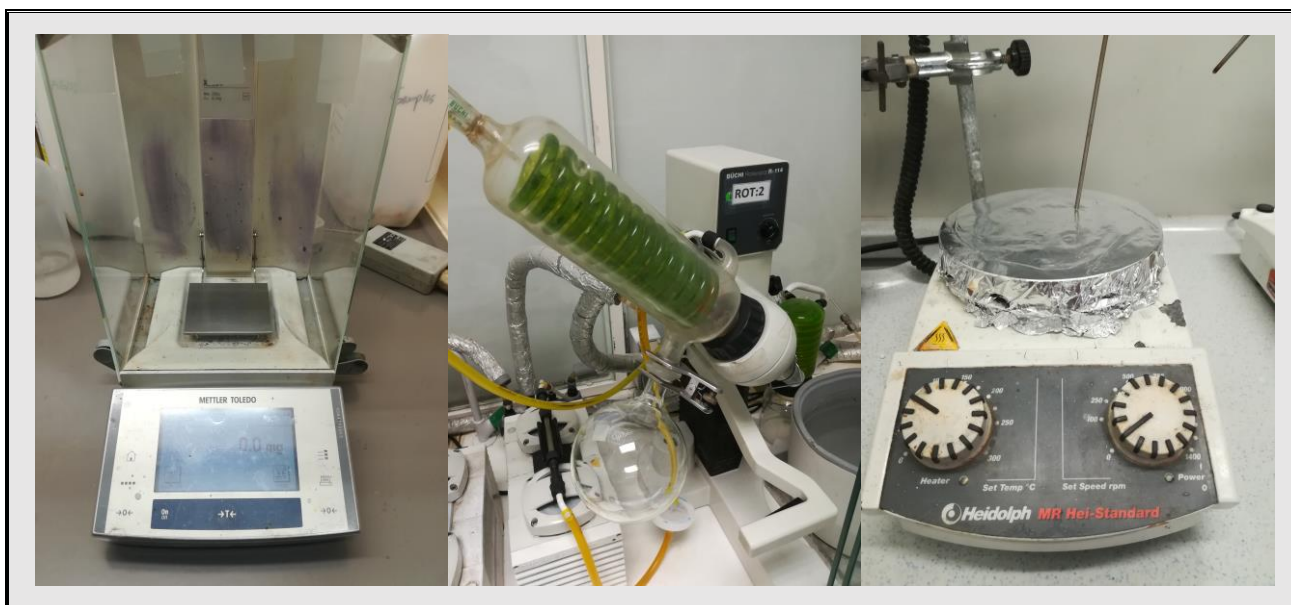


Imagen A1. De izquierda a derecha. Fotografías de la balanza analítica, rotavapor y agitador magnético con calentamiento.



Imagen A2. Fotografía del equipo de ultrasonidos (US).

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico



Imagen A3. Fotografía del equipo de Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H -RMN).

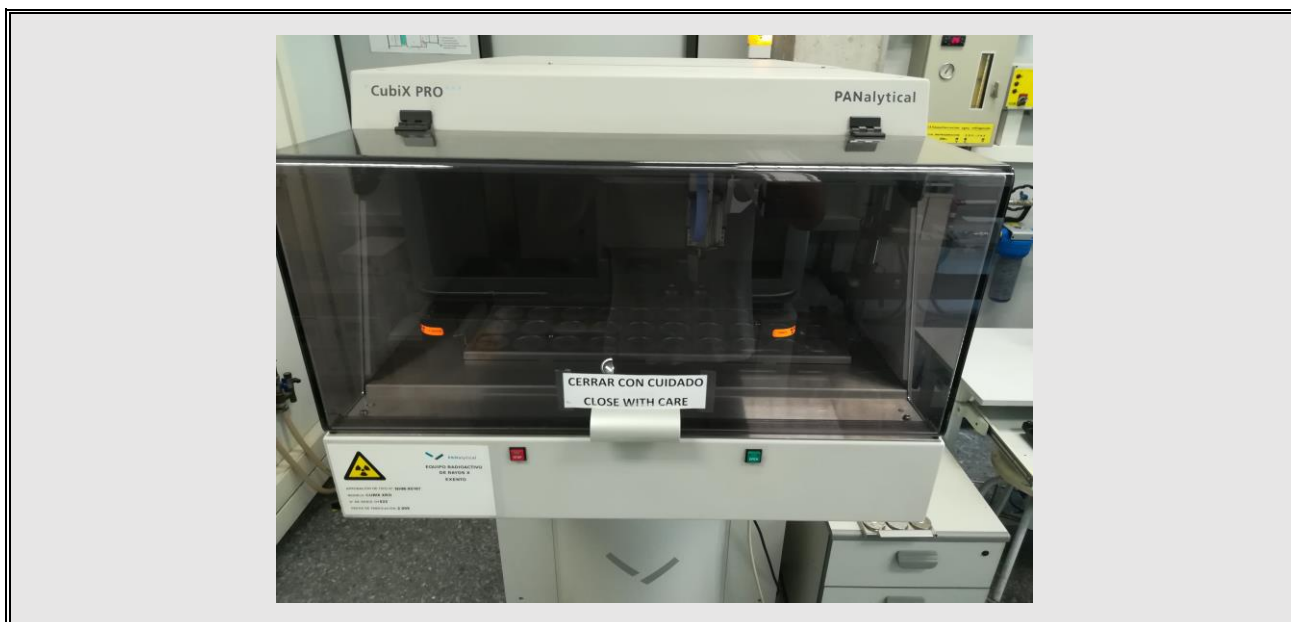


Imagen A4. Fotografía del equipo de Difracción de Rayos X (DRX).

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico



Imagen A5. Fotografía del equipo de Análisis Elemental (AE).



Imagen A6. Fotografía del equipo de Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP/AES).

Desarrollo de electrocatalizadores basados en clústeres de óxido de cobalto para Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico



Imagen A7. Fotografía del equipo de Análisis Termogravimétrico (TGA).

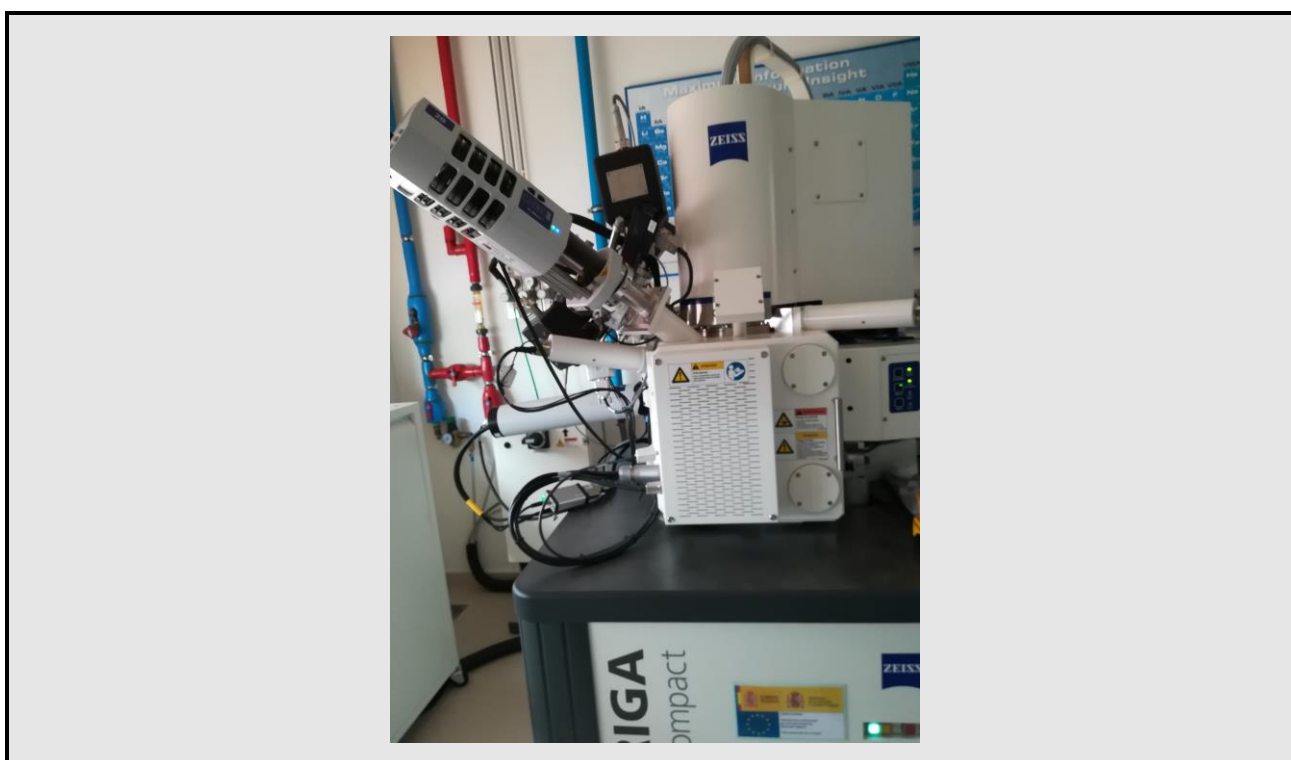


Imagen A8. Fotografía del equipo de Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).

