



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Desarrollo de MOFs de cobalto para su aplicación como
electrocatalizadores en una pila de combustible de
membrana de intercambio protónico

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Química

AUTOR/A: Río Rodríguez, José Luis del

Tutor/a: Palomares Gimeno, Antonio Eduardo

Cotutor/a externo: BALAGUER RAMIREZ, MARIA

Director/a Experimental: GUTIERREZ TARRIÑO, SILVIA

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE MASTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

DESARROLLO DE MOFS DE COBALTO PARA SU APLICACIÓN COMO ELECTROCATALIZADORES EN UNA PILA DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

AUTOR: JOSÉ LUIS DEL RÍO RODRÍGUEZ

TUTOR: ANTONIO EDUARDO PALOMARES GIMENO

COTUTORES: MARÍA BALAGUER RAMÍREZ
SILVIA GUTIÉRREZ TARRIÑO

Curso Académico: 2021-22

AGRADECIMIENTOS

A mi familia y amigos, por apoyarme siempre en cada paso que doy.

A todo el personal del Laboratorio de Energías Renovables y de Síntesis Orgánica que me ha ayudado en todo lo que he necesitado.

Al Aula Cimsa Sostenibilidad por la ayuda económica recibida para la realización de este Trabajo Fin de Máster.

A Julio García y Laura Navarrete por compartir conmigo su conocimiento y experiencia sobre las pilas de combustible. A Imanol Quina por su ayuda en el montaje experimental.

A Pascual Oña, por encontrar siempre solución a todos los problemas que se presentan y tener siempre un sí por respuesta.

A María Balaguer, por su optimismo, disponibilidad y confianza en el Trabajo.

A Silvia Gutiérrez, por estar en todo momento pendiente de mí y portarse tan bien. Espero algún día llegar a saber al menos la mitad de lo que tú sabes.

RESUMEN

Los seres humanos usamos en el día a día combustibles fósiles, como el carbón, el petróleo y el gas natural, para la generación de calor y electricidad. Sin embargo, estos recursos son limitados y su impacto en el medio ambiente es muy elevado: emiten grandes cantidades de dióxido de carbono (CO₂) durante su combustión, siendo los principales responsables del cambio climático. A consecuencia de ello, las fuentes de energía alternativas deben ser investigadas.

Así, el objeto de este Trabajo Fin de Máster es el estudio de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico. Esta pila basada en hidrógeno como combustible puede convertirse en una fuente de energía alternativa efectiva. Los campos de aplicabilidad de este sistema son muy amplios, desde el transporte (coches, trenes, autobuses, barcos) hasta dispositivos móviles o fuentes de energía de calor y electricidad en los hogares.

Las pilas de combustible basadas en el hidrógeno son respetuosas con el medio ambiente porque su único subproducto es el agua, lo que supone cero emisiones de dióxido de carbono. El problema de este tipo de pilas es el catalizador de las reacciones químicas que se dan lugar en el ánodo (ruptura de la molécula de hidrógeno para generar electricidad) y en el cátodo (ruptura de la molécula de oxígeno para generar agua). Hoy en día, el platino es el principal metal usado como catalizador, ya que se ha comprobado que acelera ambas reacciones electroquímicas. Sin embargo, es un metal muy costoso y que se envenena fácilmente con otros gases como el monóxido de carbono o compuestos derivados del azufre, que se encuentran mezclados con el hidrógeno. Para solventar este problema, numerosos grupos de investigación a nivel mundial centran su trabajo en el desarrollo de catalizadores basados en metales de la primera serie de transición, que sean activos, robustos y de bajo coste, para llevar a cabo este proceso. Por ello, el objetivo del presente Trabajo Fin de Máster es la síntesis, caracterización y estudio de la actividad y aplicabilidad de redes metal-orgánicas (MOFs) de cobalto como electrocatalizadores para pilas de combustible.

Palabras clave: Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC), química sostenible, MOFs de Cobalto, curvas de polarización, espectroscopía de impedancia electroquímica

RESUM

Els éssers humans femem en el dia a dia combustibles fòssils —com el carbó, el petroli i el gas natural, entre d'altres— per a la generació de calor i electricitat. No obstant això, aquests recursos són limitats i el seu impacte en el medi ambient és molt elevat: emeten grans quantitats de diòxid de carboni (CO₂) durant la seua combustió i són els principals responsables del canvi climàtic. Arran d'aquests fets, les fonts d'energia alternatives han de ser objecte d'estudi.

Amb aquestes premisses, l'objectiu principal en què es fonamenta aquest Treball de Fi de Màster és l'estudi d'una Pila de Combustible de Membrana d'Intercanvi Protònic. Aquesta pila basada en hidrogen com a combustible pot convertir-se en una font d'energia alternativa efectiva, amb un ampli ventall d'àmbits d'aplicació: des del transport (en cotxes, trens, autobusos, o vaixells), fins a dispositius mòbils o fonts d'energia de calor i electricitat a les llars.

Les piles de combustible basades en hidrogen són respectuoses amb el medi ambient perquè l'únic subproducte generat és l'aigua, la qual cosa suposa una taxa de zero emissions de diòxid de carboni. El problema d'aquest tipus de piles, però, és el catalitzador de les reaccions químiques que tenen lloc a l'ànode (ruptura de la molècula d'hidrogen per a generar electricitat) i al càtode (ruptura de la molècula d'oxigen per a generar aigua). En l'actualitat, el platí és el principal metall utilitzat com a catalitzador, ja que s'ha comprovat que accelera ambdues reaccions electroquímiques. Tanmateix, és un metall molt costós i s'enverina fàcilment amb altres gasos com el monòxid de carboni (CO) o compostos derivats del sofre (els quals es troben barrejats amb l'hidrogen). Per tal de solucionar aquest problema, nombrosos grups d'investigació d'àmbit mundial centren el seu treball en el desenvolupament de catalitzadors basats en metalls de la primera sèrie de transició, que siguen actius, robustos i de baix cost, per a dur a terme aquest procés. Com a conseqüència de tot l'esmentat anteriorment, el present Treball de Fi de Màster es fonamenta en la síntesi, caracterització i estudi de l'activitat i aplicabilitat de MOFs (de l'anglès) de cobalt com a electrocatalitzadors per a piles de combustible.

Paraules clau: Piles de Combustible de Membrana d'Intercanvi Protònic (PEMFC), química sostenible, MOFs de Cobalt, corbes de polarització, espectroscòpia d'impedància electroquímica

ABSTRACT

Human beings use fossil fuels such as coal, oil and natural gas for the generation of heat and electricity on a daily basis. However, these resources are limited and their impact on the environment is very high: they emit huge amounts of CO₂ during their combustion, being the main responsible for climate change. As a result, alternative energy sources must be investigated.

Thus, the object of this Master's Thesis is the study of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell. This fuel cell based on hydrogen as fuel can become an effective alternative energy source. The fields of applicability of this system are very wide, from transportation (cars, trains, buses, ships) to mobile devices or energy sources of heat and electricity in homes.

Hydrogen-based fuel cells are environmentally friendly because their only by-product is water, resulting in zero carbon dioxide emissions. The problem with this type of devices is the catalyst for the chemical reactions that take place at the anode (breakdown of the hydrogen molecule to generate electricity) and at the cathode (breakup of the oxygen molecule to generate water). Today, platinum is the main metal used as a catalyst, as it has been shown to speed up both electrochemical reactions. However, its cost is very high and it is easily poisoned by other gases such as carbon monoxide or compounds derived from sulfur, which are mixed with hydrogen. To solve this problem, numerous research groups worldwide focus their work on the development of catalysts based on first-row transition metals, which are active, robust and low cost, to carry out this process. Therefore, the objective of this Master's Thesis is the synthesis, characterization and study of the activity and applicability of cobalt metal organic frameworks as electrocatalysts for fuel cells.

Keywords: Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC), sustainable chemistry, Cobalt MOFs, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy

ÍNDICE

Documentos contenidos en el Trabajo Fin de Máster

- Memoria
- Presupuesto

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. Introducción	11
1.1. Pilas de combustible y sus constituyentes básicos	11
1.2. Clasificación de las pilas de combustible	12
1.3. Pilas de combustible con membrana de intercambio de protones	13
1.4. Termodinámica de una PEMFC	14
1.4.1. Efecto de la temperatura	17
1.4.2. Efecto de la presión.....	18
1.5. Electricidad de una PEMFC.....	18
1.5.1. Curvas de polarización	19
1.5.2. Polarización de activación	21
1.5.3. Efecto <i>crossover</i>	22
1.5.4. Polarización óhmica o resistiva	22
1.5.5. Polarización por concentración.....	23
1.5.6. Influencia de los fenómenos de polarización.....	23
1.5.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	24
1.6. Componentes de una PEMFC.....	25
1.6.1. Membrana.....	26
1.6.2. Electroodos.....	27
1.6.3. Capa difusiva de gases o <i>Gas Diffusion Layer</i> (GDL)	27
1.6.4. Otros elementos de la PEMFC.....	28
1.7. Retos y desafíos de las PEMFCs.....	28
1.7.1. Problemática asociada a la gestión de la humedad	28
1.7.2. Uso del platino como electrocatalizador	29
1.8. Redes metal-orgánicas o <i>Metal Organic Frameworks</i> (MOFs).	30
1.9. El uso de los MOFs como electrocatalizadores	31
1.10. 2D-Co-MOF como electrocatalizador de la oxidación del agua	32
2. Objetivos	35
3. Sección experimental	36

3.1. Síntesis de los catalizadores.....	36
3.1.1. Síntesis del $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4]$	36
3.1.2. Síntesis del 2D-Co-MOF.....	36
3.1.3. Síntesis del 2D-Co-MOF/C con diferentes porcentajes de cobalto.....	37
3.1.4. Reactivos y materiales.....	38
3.2. Síntesis de las tintas electrocatalíticas.....	38
3.2.1. Reactivos y materiales.....	41
3.3. Depósito de las tintas electrocatalíticas.....	41
3.4. Prensado de la GDL y la capa catalítica a la membrana de Nafion.....	42
3.5. Caracterización de los catalizadores.....	43
3.6. Sistema experimental.....	44
3.7. Parámetros del montaje experimental.....	48
4. Resultados y discusión.....	51
4.1. Caracterización de los catalizadores.....	51
4.1.1. Comprobación de la estructura del precursor $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4]$	51
4.1.2. Caracterización del 2D-Co-MOF.....	52
4.1.3. Caracterización del 2D-Co-MOF/C al 10% Co.....	55
4.2. Selección del aglutinante de la tinta electrocatalítica.....	58
4.3. Optimización del proceso de <i>Hot Pressing</i>	61
4.4. Curvas de polarización y potencia.....	63
4.5. Espectros de impedancia electroquímica (EIS).....	70
5. Conclusiones y trabajo futuro.....	76
6. Bibliografía.....	77

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. Introducción.....	84
2. Cuadro de costes.....	85
2.1. Cuadro de costes de la mano de obra.....	85
2.1. Cuadro de costes de equipos, caracterización, reactivos y material.....	85
3. Presupuesto de Ejecución Material y Presupuesto Base de Licitación.....	88
Bibliografía.....	89

MEMORIA

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de pilas de combustible según la temperatura de operación.	13
Tabla 2. Síntesis del catalizador 2D-Co-MOF/C con diferentes porcentajes de cobalto.....	37
Tabla 3. Reactivos y disolventes utilizados para la síntesis de los catalizadores.	38
Tabla 4. Cantidades de los reactivos empleados en la síntesis de tintas electrocatalíticas.....	39
Tabla 5. Síntesis de tintas electrocatalíticas para la prueba en la pila de combustible PEMFC usando 2D-Co-MOF como catalizador.	40
Tabla 6. Síntesis de tintas electrocatalíticas para la prueba en la pila de combustible PEMFC usando Pt/C como catalizador.	40
Tabla 7. Variables de optimización del proceso de Hot Pressing.....	43
Tabla 8. Análisis elemental e ICP del precursor $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4]$	51
Tabla 9. Análisis elemental e ICP del 2D-Co-MOF.....	53
Tabla 10. Comparativa de parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización. NHE: Standard Hydrogen Electrode (electrodo estándar de hidrógeno).	66
Tabla 11. Ajuste de los datos de impedancias del 2D-Co-MOF sin aglutinante a modelos de circuitos equivalentes.	71
Tabla 12. Valores de los elementos de los circuitos equivalentes para los diferentes electrodos de 2D-Co-MOF.....	72
Tabla 13. Cálculo de las frecuencias máximas para los diferentes electrodos de 2D-Co-MOF. .	73
Tabla 14. Resistencias de los componentes internos de la PEMFC para los electrocatalizadores de cobalto sin aglutinante.....	74
Tabla 15. Cálculo de las frecuencias máximas para el 2D-Co-MOF y 2D-Co-MOF/C sin aglutinante.	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de una pila de combustible.....	11
Figura 2. Tipos de pilas de combustible según el electrodo utilizado.....	12
Figura 3. Esquema de funcionamiento de una PEM.	13
Figura 4. Curva de polarización de una pila de combustible de intercambio de protones	20
Figura 5. Curva de potencia frente a la densidad de corriente.....	21
Figura 6. Pérdidas de tensión en una pila de combustible.	23
Figura 7. Diagrama de Nyquist típico de una PEMFC.....	25
Figura 8. Esquema de los componentes de una PEMFC.	25
Figura 9. Migración de los protones de ánodo a cátodo a través de la membrana.	26
Figura 10. Síntesis de redes metal orgánicas.	31
Figura 11. Estructura tipo cubano $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4]$	32
Figura 12. Estructura del ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico (H_2bda)	33
Figura 13. Esfera de coordinación del 2D-Co-MOF	33
Figura 14. Apilamiento por interacciones π - π de las láminas dobles del 2D-Co-MOF.	34
Figura 15. Malla y raqueta usadas en la técnica del Screen Printing.	41
Figura 16. Síntesis de la tinta electrocatalítica y deposición por el método de Screen Printing.....	42
Figura 17. Esquema de formación de la MEA a través de la técnica del Hot Pressing.	42
Figura 18. Diagrama de flujo del funcionamiento de la PEMFC.....	45
Figura 19. Dispositivo experimental real de la PEMFC.....	45
Figura 20. Entradas y salidas de la PEMFC.	46
Figura 21. Componentes de la pila SquarePak SPK05.....	46
Figura 22. Pila PEMFC abierta desde el compartimento catódico.	47
Figura 23. ^1H -RMN del precursor. * Señales del CH_2Cl_2 , agua y DMSO-d_6 , respectivamente.....	51
Figura 24. ^{13}C RMN del precursor. * Señal del DMSO-d_6	52
Figura 25. Patrón de difracción de rayos X de polvo del 2D-Co-MOF.....	53
Figura 26. Espectro Raman del 2D-Co-MOF.....	54
Figura 27. Análisis termogravimétrico de 2D-Co-MOF.	54
Figura 28. Patrón de difracción de rayos X de polvo del 2D-Co-MOF (negro) y del 2D-Co-MOF tras haber estado 24 horas a 150 °C (azul).	55
Figura 29. Imagen de FESEM del 2D-Co-MOF.	55
Figura 30. Patrón de difracción de rayos X de polvo del 2D-Co-MOF (negro) y 2D-Co-MOF/C (rojo).....	56
Figura 31. Espectro Raman del 2D-Co-MOF (negro) y 2D-Co-MOF/C (rojo).....	56
Figura 32. Análisis termogravimétrico de 2D-Co-MOF/C.....	57
Figura 33. Imagen de FESEM del 2D-Co-MOF/C.	57
Figura 34. Imágenes de FESEM y análisis EDX de la tinta sin aglutinante. Muestra medida a 2 kV.....	58
Figura 35. Imágenes de FESEM y análisis EDX de la tinta sin aglutinante. Muestra medida a 15 kV.....	58
Figura 36. Imágenes de FESEM y análisis EDX de la tinta usando PTFE sólido como aglutinante. Muestra medida a 15 kV.	59
Figura 37. Imágenes de FESEM y análisis EDX de la tinta usando ZVAR-4969 como aglutinante. Muestra medida a 20 kV.	60
Figura 38. Imágenes de FESEM y análisis EDX de la tinta usando PVP como aglutinante. Muestra medida a 20 kV.	60

Figura 39. Comparativa de los espesores de la capa catalítica al usar ZVAR-4969 (izquierda) y PVP (derecha).....	61
Figura 40. Imágenes FESEM de la adherencia de la GDL a la membrana Nafion a diferentes condiciones de temperatura, presión y tiempo.....	62
Figura 41. Curvas de polarización de una PEMFC usando como electrocatalizador 2D-Co-MOF y diferentes proporciones de aglutinante PVP.	63
Figura 42. Curvas de polarización de una PEMFC usando como electrocatalizador Pt/C y diferentes proporciones de aglutinante PVP.	64
Figura 43. Curvas de polarización para el 2D-Co-MOF (izquierda) y el Pt/C (derecha) sin aglutinante.	65
Figura 44. Comparativa de las curvas de polarización entre el 2D-Co-MOF y el Pt/C usados como electrocatalizadores.	65
Figura 45. Curva de polarización para el 2D-Co-MOF y 2D-Co-MOF/C.....	66
Figura 46. Curva E-i-w para el 2D-Co-MOF y el 2D-Co-MOF/C.	67
Figura 47. Curva E-i-w para el catalizador Pt/C.....	68
Figura 48. Espectro EIS para el catalizador 2D-Co-MOF a diferentes proporciones de aglutinante.	70
Figura 49. Circuitos equivalentes comunes de las PEMFC.	71
Figura 50. Comparación de los datos experimentales del 2D-Co-MOF sin aglutinante a modelos de circuitos equivalentes	71
Figura 51. Espectro EIS para el catalizador 2D-Co-MOF y 2D-Co-MOF/C sin aglutinante.	74

1. Introducción

1.1. Pilas de combustible y sus constituyentes básicos

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que produce energía eléctrica en forma de corriente continua a partir de la reacción química entre un combustible y un oxidante.

Las pilas de combustible, a las que también se las denomina celdas de combustible, están constituidas por dos electrodos separados por un electrolito. La forma en la que trabajan es la mostrada en la Figura 1: el combustible se hace circular de forma continua por el ánodo, mientras que un oxidante, que habitualmente suele ser oxígeno o aire, se alimenta también de forma continua por el cátodo.¹

Cabe mencionar que, cuando se trabaja en modo pila, en el ánodo se produce siempre el fenómeno de oxidación del combustible y en el cátodo la reducción del oxidante. En la pila, el ánodo es el electrodo negativo y el cátodo el electrodo positivo.

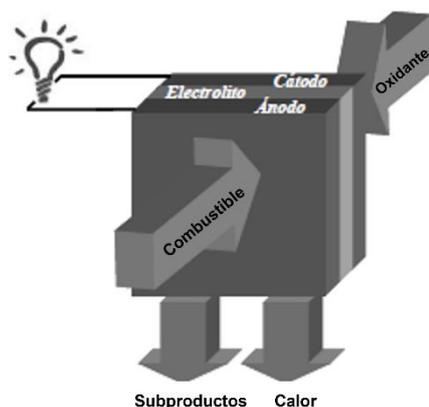


Figura 1. Esquema de una pila de combustible. Figura adaptada.²

Las baterías convencionales presentan componentes semejantes a los que forman la pila: ánodo, cátodo y electrolito. Sin embargo, las baterías son dispositivos de almacenamiento de energía, que suministran potencia hasta que uno de los reactivos almacenados se consume (aunque existen baterías secundarias donde este reactivo se puede recargar). A diferencia de estas, en las pilas de combustible, los reactivos son suministrados y los productos son eliminados de forma constante. Así, las pilas son capaces de producir energía eléctrica siempre que se mantenga la alimentación del combustible y del oxidante en los electrodos.

En una pila de combustible, la energía química de una reacción cualquiera se convierte directamente en energía eléctrica, obteniéndose rendimientos más elevados que en los motores térmicos, ya que las pilas no se encuentran limitadas por el Ciclo de Carnot. Los diferentes tipos de pilas de combustible presentan rendimientos del orden del 40-60%, superiores a los de los motores de combustión, que presentan un 30% en los diésel y un 40% en los de gasolina.²

1.2. Clasificación de las pilas de combustible

Existen dos criterios para clasificar las pilas de combustible: la temperatura de operación y el tipo de electrolito utilizado. La clasificación en función del electrolito es la más usual y la pila de combustible recibe el nombre según el electrolito que contenga.

Según el tipo de electrolito

El electrolito es una parte imprescindible de la pila. Por un lado, mantiene separadas físicamente las semirreacciones que se producen en cátodo y ánodo, impidiendo el paso de electrones y de los gases entre las dos cámaras. Por otro lado, permite el paso de los iones desde un electrodo al contrario, cerrando así el circuito eléctrico entre ellos.

Se pueden distinguir los seis tipos siguientes de pila de combustible:

- Pilas de combustible alcalinas (AFC, *Alkaline Fuel Cells*)
- Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*)
- Pilas de combustible de metanol directo (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cells*)
- Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cells*)
- Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC, *Molten Carbonates Fuel Cells*)
- Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cells*)

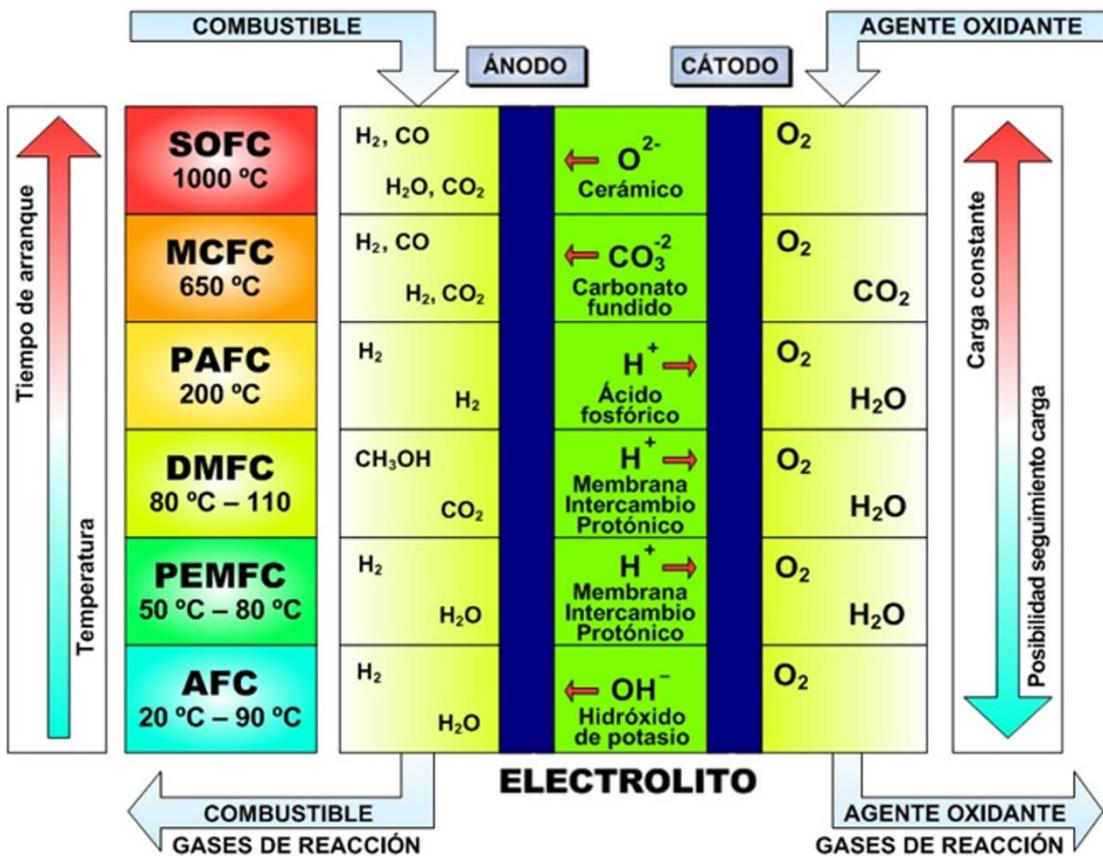


Figura 2. Tipos de pilas de combustible según el electrolito utilizado. Figura adaptada.³

En la Figura 2, se puede ver que aquellas pilas que trabajan a alta temperatura, como las SOFC y las MCFC, necesitan un tiempo de arranque y estabilización elevado, alrededor de 5-10 horas, aunque presentan la ventaja de que su carga es constante. Las que trabajan a una baja temperatura, como las PEMFC y las AFC, están más enfocadas como unidades que puedan apoyar a la red en horas punta, ya que además su tiempo de arranque es inferior a 10 minutos. La investigación está encaminada en un dispositivo de compromiso con tiempos de arranque parecidos a las de baja temperatura y carga menos puntual.

Según la temperatura de operación

Otra clasificación de las pilas de combustible es la referida a la temperatura de operación del sistema.

Tabla 1. Tipos de pilas de combustible según la temperatura de operación.

Principales características	Pila de baja temperatura (< 200 °C)	Pila de alta temperatura (200 – 1000 °C)
Electrocatalizadores	Metales nobles (Pt)	Sin necesidad metales nobles
Cinética de la reacción	Muy lenta	Rápida
Tiempo de encendido	Corto	Largo
Potencia de salida	< 1 MW	> 1 MW
Limitación	Hidrógeno de elevada pureza	Electrolitos sólidos

De entre todos los tipos de pilas de combustible, aquellas que poseen membrana de intercambio de protones, objeto de este estudio (PEM o PEMFC), también llamadas de forma simple pilas poliméricas, son en la actualidad la opción más prometedora debido a su baja temperatura de operación, alta eficiencia y considerable densidad de corriente. Además, son dispositivos que presentan una gran flexibilidad en lo referente a los combustibles usados y son modulables en cuanto a potencia al poder conectarlas en serie.⁴

1.3. Pilas de combustible con membrana de intercambio de protones

Las pilas de combustible de intercambio protónico están basadas en el uso de una membrana polimérica como electrolito y en la gestión de la humedad de esta. El metal más activo en este tipo de pilas es el platino, siendo el Pt/C el catalizador más utilizado para su aplicación. Su temperatura de operación es baja, por debajo de los 100°C, lo que provoca, junto al hecho de necesitar metales nobles como electrocatalizadores, la necesidad de usar hidrógeno de elevada pureza.

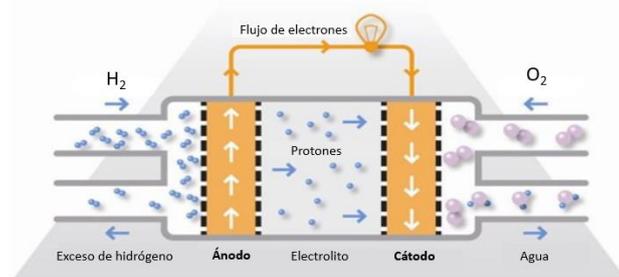
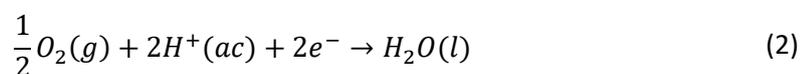


Figura 3. Esquema de funcionamiento de una PEM. Figura adaptada.⁵

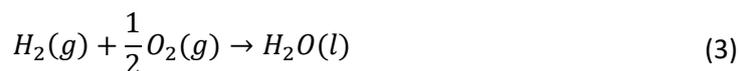
Para que se pueda generar la corriente eléctrica, el hidrógeno se introduce en el compartimento anódico, donde se separa en dos protones y dos electrones gracias a la acción del platino. Esta reacción recibe el nombre de oxidación del hidrógeno o HOR (*Hydrogen Oxidation Reaction*). Los protones atraviesan la membrana polimérica hasta el compartimento catódico, mientras que los electrones viajan a través de un circuito externo, generando así la corriente eléctrica aprovechable del dispositivo.



En el cátodo, otro metal noble, normalmente el platino, actúa como catalizador en la recombinación de los protones que atraviesan la membrana y los electrones que provienen del circuito externo con el oxígeno introducido, produciendo agua como subproducto. Esta reacción recibe el nombre de reducción del oxígeno o ORR (*Oxygen Reduction Reaction*).



La reacción global ajustada al sumar (1) y (2) es la siguiente:



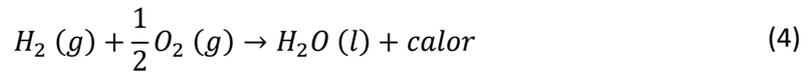
Habitualmente, cuando se habla de forma genérica de las PEM, solo se tienen en cuenta aquellas que trabajan a baja temperatura (*Low Temperature PEMFC*), ya que son las más prácticas a nivel de aplicabilidad en dispositivos móviles. Sin embargo, no hay que perder de vista a las PEM que funcionan a una temperatura más elevada (*High Temperature PEMFC*). Estas se caracterizan por no tener dependencia de la humedad de la membrana, ya que está constituida por un compuesto ácido como el polibencimidazol (PBI) o directamente por ácido fosfórico, pueden operar hasta 200 °C y no necesitan que el combustible sea puro, pudiendo contener pequeñas trazas de monóxido de carbono, que ya no envenenaría al catalizador de platino. El problema que presentan las HT-PEMFC es que la cantidad de platino necesario es superior, 1-2 mg/cm², mientras que las LT-PEMFC necesitan alrededor de 0.2-0.8 mg/cm², además de que la potencia suministrada es mucho menor.⁶

1.4. Termodinámica de una PEMFC

La transformación de energía química en energía eléctrica es la base de los sistemas de producción de electricidad. Mientras que los sistemas convencionales necesitan de caldera (se transforma energía química en térmica), turbina (se transforma energía térmica en mecánica) y alternador (se transforma energía mecánica en eléctrica), las pilas PEM transforman la energía química del combustible directamente en energía eléctrica. El menor número de transformaciones es el responsable de que la eficiencia de las PEM sea superior.

En estos sistemas hay que tener en cuenta cuál es la cantidad máxima de energía que se puede extraer del combustible que se va a utilizar, ya que en estos casos la termodinámica es el factor limitante. Para un proceso a presión constante, la cantidad de energía va a depender de la entalpía de reacción del combustible utilizado.

En la pila de combustible, la reacción global es la de la formación de la molécula de agua, que coincide con la reacción de combustión del hidrógeno. Esta reacción es fuertemente exotérmica, es decir, se libera energía en el proceso. Así, el agua que se genera como producto va a tener menor energía interna que el hidrógeno y el oxígeno que se utilizan como reactivos por separado.



El calor o entalpía, H , de una reacción química es la diferencia entre los calores de formación de los productos y los reactivos. El calor de formación del agua es -286.02 kJ/mol a 25°C , y los del hidrógeno y oxígeno son, por definición, iguales a 0.⁷

$$\begin{aligned} \Delta H &= (H_f)_{H_2O} - (H_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(H_f)_{O_2} = -286.02 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 0 - 0 \\ &= -286.02 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned} \quad (5)$$

El cambio de entalpía asociado a una reacción de combustión se denomina calor de combustión, aunque, en el caso del hidrógeno, también recibe el nombre de poder calorífico del hidrógeno. Este término representa la máxima cantidad de energía que se puede extraer de 1 mol de hidrógeno durante el proceso de combustión.

No obstante, toda esta energía no puede ser aprovechada y transformada en electricidad, ya que en toda reacción química se produce, según la segunda ley de la termodinámica, cierta cantidad de entropía, S , que hace que la energía total que se obtiene sea menor que la teórica que se puede obtener en el proceso. En este sentido, la cantidad de energía que se puede obtener a partir de un combustible para transformarla posteriormente en electricidad viene determinada por la ecuación de la energía libre de Gibbs.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

El término ΔG permite por un lado determinar la cantidad de trabajo útil que se puede extraer en una reacción y también permite determinar la espontaneidad de un proceso. Si ΔG es cero, el sistema está en equilibrio y no se puede extraer energía en forma de trabajo. Si la variación de energía es positiva, se debe introducir energía en el proceso para que se lleve a cabo y si es negativa, la reacción es termodinámicamente favorable y se puede obtener energía. Aun así, muchas reacciones que se consideran espontáneas (ΔG negativa) no se producen inmediatamente debido a barreras energéticas que hay que superar. En el caso de las pilas PEM este tipo de barreras reciben el nombre de polarizaciones y se comentarán en los siguientes apartados.

El cálculo de la variación de la entropía se puede calcular de forma análoga al cálculo de la diferencia de entropía entre los productos y los reactivos:⁷

$$\Delta S = (S_f)_{H_2O} - (S_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(S_f)_{O_2} = 0.06996 \frac{kJ}{mol K} - 0.13066 \frac{kJ}{mol K} - \frac{1}{2} \cdot 0.20517 \frac{kJ}{mol K} = -0.16329 \frac{kJ}{mol K} \quad (7)$$

Así, sustituyendo en la ecuación de la energía libre de Gibbs para una temperatura de 25°C,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -286.02 \frac{kJ}{mol} - 298.15K \cdot \left(-0.163285 \frac{kJ}{mol K}\right) = -237.34 \frac{kJ}{mol} \quad (8)$$

De los 286.02 kJ/mol de energía disponible a 25 °C, solo 237.34 kJ/mol se pueden aprovechar para obtener electricidad, mientras que la diferencia de 48.68 kJ/mol se transforma directamente en calor.

El trabajo eléctrico puede definirse como:

$$W_{electrico} = qE \quad (9)$$

donde:

- $W_{electrico}$ es el trabajo eléctrico (J/mol)
- q es la carga eléctrica (C/mol)
- E es el potencial eléctrico (V)

Para una pila PEM, la cantidad total de carga eléctrica transferida por mol de hidrógeno consumido viene determinada por la siguiente ecuación:

$$q = nN_A q_{el} \quad (10)$$

donde:

- n representa el número de electrones por cada molécula de hidrógeno
- N_A es el número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol)
- q_{el} es la carga de un electrón ($1.3052 \cdot 10^{-19}$ C/electrón)

En el campo de la electroquímica, se suele expresar la carga eléctrica también como el producto de la cantidad de electrones transferidos en forma de corriente eléctrica que circula y la carga producida por mol de electrones.

$$q = nF \quad (11)$$

donde:

- n representa el número de electrones por cada molécula de hidrógeno,
- F es la constante de Faraday (96500 C/mol).

Recuperando por tanto la expresión (9) del trabajo eléctrico, este se puede calcular como:

$$W_{el\acute{e}ctrico} = nFE \quad (12)$$

Visto lo explicado anteriormente, se sabe que la máxima cantidad de energía eléctrica que se puede obtener de una pila de combustible viene dada por la ecuación de la energía libre de Gibbs,

$$W_{el\acute{e}ctrico} = -\Delta G \quad (13)$$

Así, sustituyendo (13) en (12), el potencial eléctrico de una pila de combustible alimentada con hidrógeno es:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237.34 \frac{kJ}{mol}}{2 \text{ mol} \cdot 96500 \frac{C}{mol}} = 1.229 \text{ V} \quad (14)$$

A una temperatura de 25 °C y una presión de 1 atm (condiciones estándar), el potencial teórico a obtener es de 1.229 V. Este valor del potencial, también conocido como potencial de Nernst, proporciona la tensión eléctrica que se puede obtener cuando se produce una reacción electroquímica de forma reversible en condiciones de circuito abierto. Sin embargo, este potencial está sometido a varias restricciones y resistencias, tanto termodinámicas como electroquímicas, por lo que el valor del potencial de celda que realmente se podrá obtener dependerá de otras condiciones, tales como condiciones de operación, materiales utilizados y diseño del sistema de trabajo.

1.4.1. Efecto de la temperatura

Tal y como se ha discutido en la ecuación (6), la variación en la energía libre de Gibbs depende de la temperatura de operación. Esta energía libre de Gibbs es el factor determinante para calcular el potencial que se puede obtener de una pila de combustible (ecuación (14)). Si se desarrolla el término ΔG , se obtiene la ecuación (15).

$$E = - \left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF} \right) \quad (15)$$

A partir de la expresión anterior, se puede afirmar que un aumento de la temperatura resulta en una disminución de la tensión del dispositivo. Además, por otra parte, tanto la entalpía como la entropía son dependientes de la temperatura.⁸

$$H_T = H_{298.15} + \int_{298.15}^T C_p dT \quad (16)$$

$$S_T = S_{298.15} + \int_{298.15}^T \frac{1}{T} C_p dT \quad (17)$$

El término C_p hace referencia al calor específico de cada sustancia, que también es un término dependiente de la temperatura. No obstante, las pilas de combustible a baja temperatura,

objeto de estudio de este Trabajo Fin de Máster, trabajan a temperaturas menores a 100 °C, y, en dicho rango, los cambios de C_p , ΔH y ΔS son insignificantes.

En la práctica, en muchas ocasiones, se prefiere operar con los dispositivos electroquímicos a una mayor temperatura, ya que se consiguen mayores potenciales de celda. Esto se debe a que un aumento de la temperatura repercute en menores valores de resistencia óhmica y en un aumento de la cinética de operación en los electrodos del dispositivo.⁹

1.4.2. Efecto de la presión

La ecuación de Nernst es una expresión matemática que permite calcular el potencial teórico E para una reacción electroquímica cuando se trabaja en condiciones distintas a la estándar.

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (18)$$

donde:

- E^o es el potencial termodinámico máximo alcanzable por la pila
- a representa la actividad de cada una de las especies que intervienen en la reacción

A la hora de modelar la pila de combustible, dadas las condiciones de presión y temperatura en las que se trabaja, se considera que los gases son ideales. Así, la actividad, a , se puede expresar como una relación entre la presión parcial de cada elemento y la presión atmosférica de referencia (1 atm), resultando la ecuación (18) en:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (19)$$

Estas ecuaciones referentes a las presiones son válidas cuando reactivos y productos se encuentran en forma gaseosa. Si se produce agua líquida a la salida, como es habitual si la temperatura es menor a 100 °C, la $P_{H_2O} = 1$. De acuerdo con la ecuación (19), un aumento en la presión de los elementos que intervienen en la reacción aumentará el potencial de la pila. Por otro lado, el uso de aire atmosférico en vez de oxígeno puro en el cátodo provocará que la presión parcial del oxígeno sea menor y el potencial de la pila disminuya.

De forma teórica, se busca que el caudal alimentado de hidrógeno y de oxígeno sea lo más puro posible con el objetivo de obtener la mayor presión parcial posible. De forma práctica, el hidrógeno suministrado en ocasiones contiene impurezas de CO y de CH₄ y, en el caso del oxígeno, este no suele ser puro, ya que la corriente introducida en el cátodo es aire, donde el O₂ se diluye en nitrógeno y otros gases.

1.5. Electricidad de una PEMFC

El potencial a circuito abierto u OCV (*Open Circuit Voltage*) se define como la diferencia de potencial existente entre cátodo y ánodo cuando circulan las corrientes de los gases reactantes sin el suministro o demanda de electricidad, es decir, con el circuito eléctrico abierto.

En el apartado anterior, se ha visto que el potencial de circuito abierto de una pila de combustible viene determinado por:

$$E = \frac{\Delta G}{2F} \quad (20)$$

Visto el resultado de la ecuación (14), una pila PEM funciona a una tensión de aproximadamente 1.2 V operando por debajo de 100 °C de forma teórica. Sin embargo, en la práctica, el potencial a circuito abierto disminuye a valores inferiores a 1 V. Estas pérdidas se deben a otro tipo de fenómenos a los que se denomina polarizaciones.

Mientras que en el ámbito eléctrico o mecánico se utiliza el término “pérdidas de tensión” para referirse a la diferencia que existe entre el potencial de equilibrio que debería haber teóricamente y el potencial de electrodo real, en el ámbito de la ingeniería electroquímica se usa el término de sobrepotencial o polarización. Estos fenómenos de pérdida de voltaje se deben principalmente a la cinética de las reacciones electroquímicas, a resistencias de los electrodos y de los electrolitos y también a la dificultad que tienen los gases reactantes de llegar hasta los centros activos del catalizador situado en los electrodos. Este tipo de pérdidas se van a producir siempre, aunque es responsabilidad de quien diseña el sistema escoger el material y las condiciones de operación necesarias para minimizarlas.¹⁰

1.5.1. Curvas de polarización

Una curva de polarización es una representación gráfica de la dependencia que existe entre el potencial alcanzado en un dispositivo electroquímico cuando se le suministra una corriente determinada. Por ello, reciben también el nombre de curvas i-V.

Para obtener una curva de polarización, se necesita un aparato denominado potencióstato/galvanostato que, dependiendo del modo en el que funcione, fijará un potencial y medirá la intensidad provocada o fijará una intensidad y medirá el potencial de salida, respectivamente. En el caso de una pila de combustible, el objetivo es generar una corriente eléctrica a un voltaje fijado. Por ello, el modo elegido para trabajar es el potencióstático donde se desea evaluar la intensidad generada fijando diferentes potenciales.¹¹

La forma de representar una curva de polarización es colocar la intensidad (A) o la densidad de corriente (A/m²) en el eje de abscisas y el potencial o voltaje (V) en el sistema en el eje de ordenadas. Aunque cada pila tiene su curva de polarización característica, todas siguen el mismo patrón en cuanto a su forma, permitiendo así comparar diferentes dispositivos entre sí.

Existen cuatro puntos de comportamiento clave que permiten describir una pila de combustible:

1. A circuito abierto, la tensión es menor que la calculada teóricamente
2. Al comienzo del funcionamiento, hay una rápida caída de tensión
3. Una vez estabilizada la tensión, esta va cayendo lentamente de forma lineal
4. Cuando se demanda gran cantidad de corriente, la tensión cae abruptamente

La curva de polarización típica de una pila de combustible de intercambio protónico donde se ven estos aspectos es la presentada en la Figura 4.

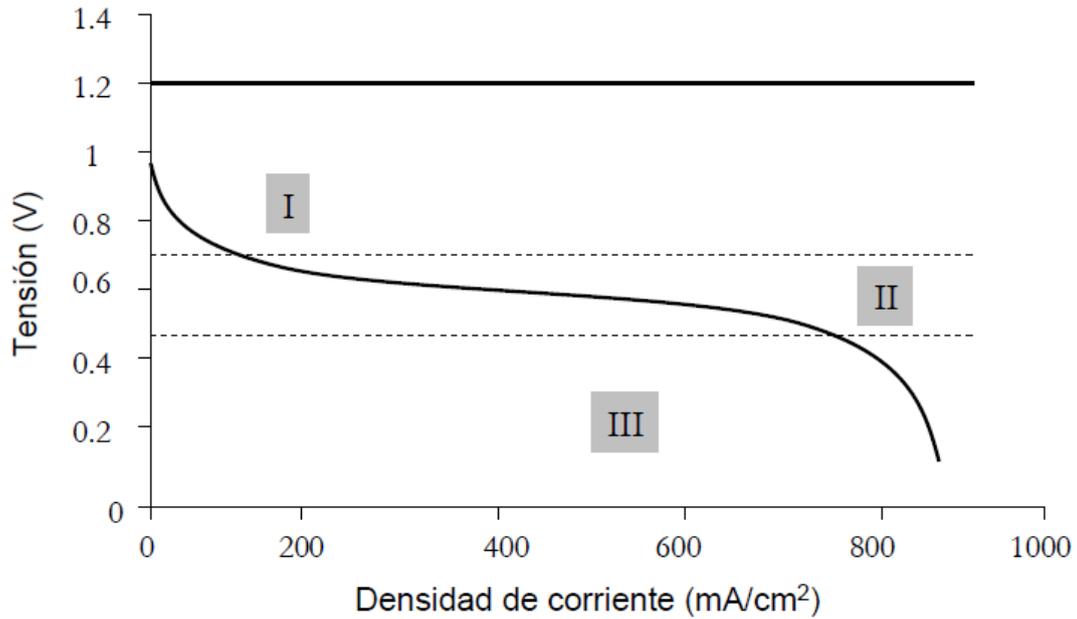


Figura 4. Curva de polarización de una pila de combustible de intercambio de protones.¹²

La curva de polarización, por tanto, tiene tres regiones bien diferenciadas, que se corresponden con los puntos anteriormente mencionados:

- Región I: la tensión a circuito abierto es mucho menor que la teórica. A medida que se suministra corriente, se produce una caída brusca de la tensión. Esto se debe a los fenómenos de polarización de activación y *crossover*.
- Región II: la caída de tensión sigue un comportamiento lineal, por lo que se puede asegurar que en este tramo predominan las pérdidas óhmicas, a las que se denomina polarización óhmica o resistiva. Cabe recordar la ley de Ohm, donde $V = IR$, siendo la relación entre voltaje e intensidad lineal, gracias al valor constante de la resistencia.
- Región III: caída brusca de la tensión, debido a pérdidas por el transporte de las sustancias hasta los electrodos. Esta caída de la tensión recibe el nombre de polarización por concentración o transporte de masa.

Las curvas de polarización también dan información acerca de la potencia que puede proporcionar un dispositivo electroquímico.

$$W = V \cdot i \quad (21)$$

donde:

- w es la densidad de potencia (W/m^2)
- V es el voltaje (V)
- i es la densidad de corriente (A/m^2)

Tal y como se puede observar en la Figura 5, el mayor pico de potencia que puede suministrar el dispositivo electroquímico se alcanza entre las zonas II y III, cuando se produce la transición de la zona de pérdidas óhmicas a pérdidas por concentración.

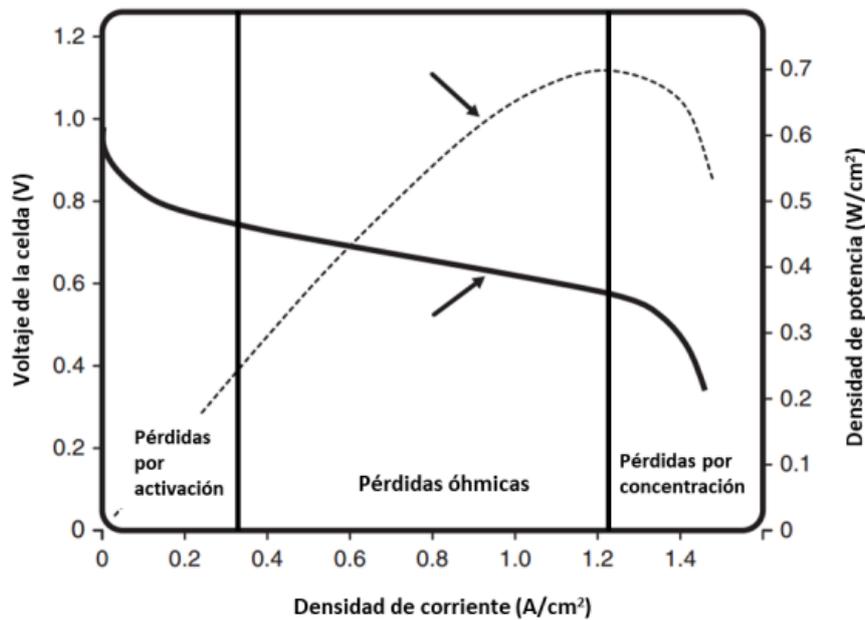


Figura 5. Curva de potencia frente a la densidad de corriente.¹³

1.5.2. Polarización de activación

Para que una reacción electroquímica se produzca, es necesario que exista una cierta diferencia de potencial E con respecto al potencial de equilibrio E^0 . Esta diferencia de potencial recibe el nombre de sobretensión o polarización de activación.

El parámetro de polarización de activación está directamente relacionado, por un lado, con las cinéticas lentas de las reacciones electroquímicas que tienen lugar con los electrodos y, por otro lado, con la barrera de potencial que deben superar todas las reacciones electroquímicas para comenzar. En una pila PEM, aunque las pérdidas se producen en ambos compartimentos por albergar dos reacciones en ellos, la reducción del oxígeno en el cátodo requiere superar unas barreras energéticas más elevadas, siendo así una reacción mucho más lenta que la oxidación del hidrógeno en el ánodo. Así, para calcular la polarización de activación en la pila solo se considera la reducción del oxígeno.

La polarización por activación, definida como el sobrepotencial, se calcula de la siguiente manera

$$\Delta V_{act} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (22)$$

donde:

- α es el coeficiente de transferencia de carga, que se define como la cantidad de energía eléctrica suministrada que efectivamente participa en la reacción electroquímica
- i es la densidad de corriente
- i_0 es la densidad de corriente de intercambio, que se define como la máxima cantidad de corriente que se puede extraer de la pila sin que se produzca una caída de tensión.

1.5.3. Efecto *crossover*

El efecto *crossover* es el nombre que reciben las pérdidas de potencial debido a la difusión y a corrientes internas a través de la membrana polimérica que separa cátodo y ánodo. La membrana polimérica que actúa como electrolito tiene la característica fundamental de ser aislante de la electricidad e impermeable a los gases reactantes. Sin embargo, parte del hidrógeno alimentado en el ánodo es capaz de atravesar la membrana y llegar al cátodo para reaccionar con el oxígeno.

Cada molécula de hidrógeno puede proporcionar dos electrones. Si la molécula, en vez de separarse en dos protones y dos electrones en el ánodo, atraviesa la membrana y reacciona con el oxígeno en el cátodo, se estarán perdiendo estos dos electrones como parte de la corriente eléctrica generada que debería atravesar el circuito externo.

El efecto *crossover* no es un problema cuando la pila se encuentra generando potencia, porque la cantidad de hidrógeno que atraviesa la membrana es insignificante si se compara con el consumo de hidrógeno como tal. Sin embargo, cuando el circuito está abierto o la demanda es muy pequeña, las pérdidas son bastante perjudiciales y notables.¹²

1.5.4. Polarización óhmica o resistiva

La polarización óhmica o resistiva en este tipo de pila de combustible se debe a la resistencia que hay al flujo de electrones y protones a través del electrodo y del electrolito, respectivamente. Estas pérdidas se pueden minimizar utilizando una membrana electrolítica lo más fina posible, materiales de elevada conductividad y conexiones de baja resistencia.

Se habla de polarización óhmica o resistiva porque las pérdidas de potencial están asociadas a la resistencia eléctrica en general, siendo los electrones los responsables de la parte eléctrica y los protones de la parte iónica.

$$\Delta V_{ohmica} = IR_{ohmica} = I(R_{electrica} + R_{ionica}) \quad (23)$$

Los valores de resistencia típicos de una PEM son de 0.1 – 0.2 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. La resistencia óhmica presenta dos componentes: la resistencia eléctrica y la iónica. También se pueden clasificar las resistencias en la pila según sus componentes: en el ánodo, el cátodo, el electrolito, electrónica y en el contacto de las uniones de las partes de la pila.¹⁰

Los factores que más influyen en esta polarización óhmica son los siguientes:

- Grado de humidificación: la membrana polimérica debe de estar altamente humidificada para conseguir una menor resistencia en el electrolito, electrónica y de contacto.
- Presión de contacto: los elementos deben estar conectados de forma óptima, ya que, si no hay un buen contacto, se puede generar una resistencia electrónica.
- Espesor de los componentes: las pérdidas resistivas son proporcionales a la distancia recorrida por corriente, por lo que interesa utilizar componentes de bajo espesor.
- Conductividad de los materiales: se buscan siempre materiales de una elevada conductividad para conseguir minimizar la pérdida de la mayor parte de potencial.

1.5.5. Polarización por concentración

La polarización por concentración es un fenómeno que consiste en la incapacidad que tiene la pila de combustible de suministrar la potencia necesaria a una carga requerida. Este tipo de polarización sucede cuando la pila demanda mucha potencia, ya que hay que proporcionar una mayor cantidad de reactivos al generador para satisfacer las necesidades de la pila.

La generación de potencia de una pila no depende de la concentración de los reactivos en los caudales de alimentación, si no de su concentración en los catalizadores situados en los electrodos. Así, a elevadas densidades de corriente, el consumo de los reactivos es tan elevado y rápido, que la difusión de los gases entrantes pese al aumento del caudal es mucho menor que dicho consumo, provocando así una pérdida de potencial porque los reactivos no llegan con suficiente velocidad.

Estas pérdidas por transporte de masa o concentración se pueden solventar modificando la presión y la concentración de los reactivos y modificando también las superficies de los electrodos.

1.5.6. Influencia de los fenómenos de polarización

Se ha visto así que los tres tipos de polarización intervienen de forma activa en el funcionamiento de una pila de combustible. Así, se puede ver de forma gráfica en la Figura 6 la influencia que tiene cada uno de ellos en la pérdida de potencial según sea la intensidad de corriente de la pila.

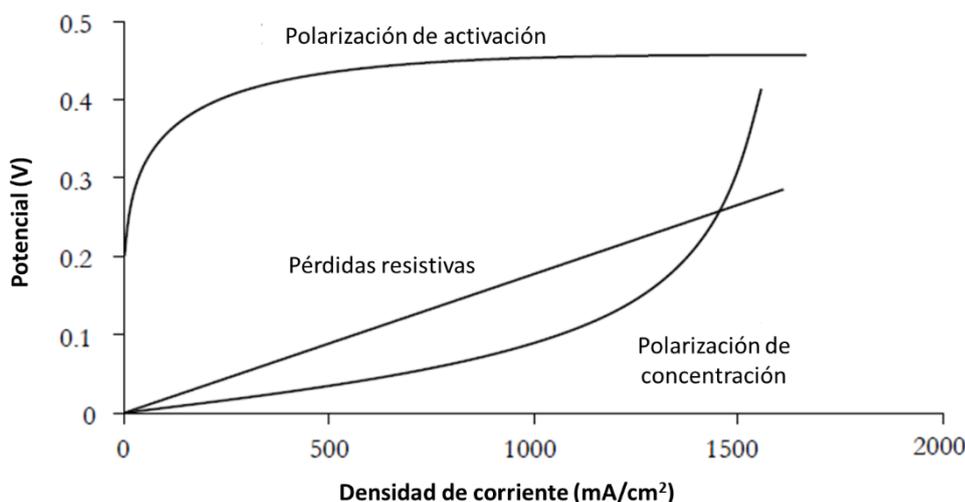


Figura 6. Pérdidas de tensión en una pila de combustible. Figura adaptada.¹⁴

Cabe destacar que la polarización de activación es la que más influye en las pérdidas de potencial para cualquier densidad de corriente. Como ya se explicó anteriormente, a causa de la lentitud de la reacción del oxígeno, solo se considera la polarización de activación del lado del cátodo. Por la misma razón, solo se considera la polarización de concentración del lado catódico.

Por otro lado, la mayor parte de las pérdidas resistivas se deben a la conducción de los protones a través de la membrana polimérica, siendo despreciables la resistencia del circuito eléctrico externo y las de contacto.

1.5.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica de caracterización electroquímica que permite analizar y cuantificar las diferentes pérdidas de potencial que se producen en un dispositivo electroquímico que se encuentra en funcionamiento.

Por un lado, esta técnica proporciona información sobre la pila ayudando a optimizar su estructura y elegir las mejores condiciones experimentales. Por otro lado, permite modelar el sistema con un circuito equivalente del que se pueden extraer los valores de varios parámetros electroquímicos relacionados directamente con procesos que ocurren en la pila. Dichos parámetros sirven para identificar las diferentes contribuciones individuales de cada componente a la resistencia del propio dispositivo, tales como procesos de transferencia de materia y carga.¹⁵

Las medidas de impedancia se llevan a cabo generalmente aplicando un voltaje sinusoidal de pequeña amplitud y registrando la corriente generada, la cual estará desfasada un cierto ángulo ϕ con respecto al potencial suministrado. Así, el término impedancia Z , se refiere a la relación entre el voltaje aplicado y la intensidad generada, que varían con el tiempo. Este parámetro es una medida de la capacidad de un sistema para impedir el paso de la corriente eléctrica.

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (24)$$

La impedancia se puede escribir en términos de una componente real y una imaginaria. Las representaciones típicas de esta técnica son dos:

- Diagrama de Nyquist: Z_{real} en el eje x, $-Z_{\text{imaginaria}}$ en el eje y
- Diagrama de Bode: logaritmo de la frecuencia $\log(f)$ en el eje x, logaritmo del módulo de la impedancia $\log(Z)$ y el ángulo de desfase ϕ en el eje y

La modelización de los procesos que ocurren dentro de un sistema electroquímico se puede hacer a través de un circuito equivalente. El transporte de carga eléctrica equivale al concepto de resistencia, mientras que las interfases electrodo-electrolito son equivalentes al concepto de condensadores eléctricos.¹⁶

La forma típica de un diagrama de Nyquist en una PEMFC se muestra en la Figura 7, donde se pueden observar las pérdidas óhmicas de la resistencia en la membrana, las pérdidas de activación en el ánodo (primer semicírculo) y cátodo (segundo semicírculo) y los efectos de la transferencia de materia. Una de las limitaciones de esta técnica es que varios circuitos equivalentes pueden ajustarse a los mismos datos experimentales. Por ello, es necesario caracterizar el sistema con otras técnicas que permitan confirmar cuál es el circuito equivalente correcto.¹⁷

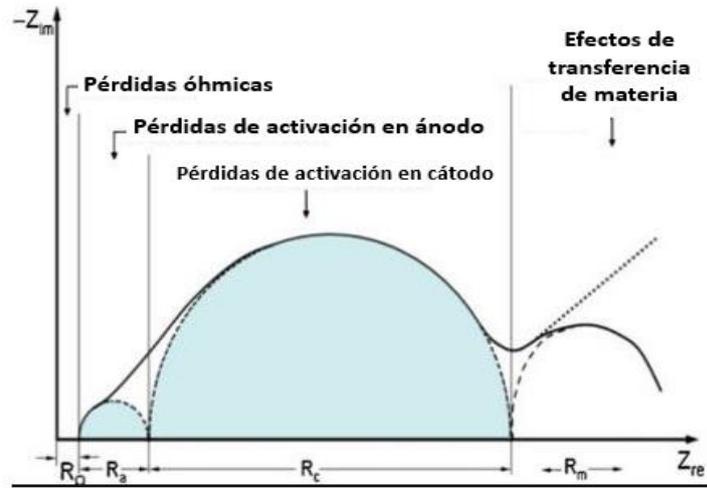


Figura 7. Diagrama de Nyquist típico de una PEMFC. Figura adaptada.¹⁷

1.6. Componentes de una PEMFC

La simple estructura de una PEMFC ha permitido el diseño, la fabricación y creación de una manera rápida y óptima de dispositivos de baja y alta potencia basados en la tecnología del hidrógeno. Así, las pilas se caracterizan por tener una larga vida útil y un mantenimiento mínimo, ya que carecen de piezas móviles, lo que también las dota de un comportamiento silencioso.

De izquierda a derecha, en la Figura 8, los componentes de la pila son: placa anódica, colector de corriente, placa de grafito, junta de estanqueidad o sello, capa de difusora de gases (GDL), MEA (electrodo anódico + membrana + electrodo catódico), capa difusora de gases, junta de estanqueidad o sello, placa de grafito, colector de corriente y placa catódica. A continuación, se explica en detalle cada uno de ellos.

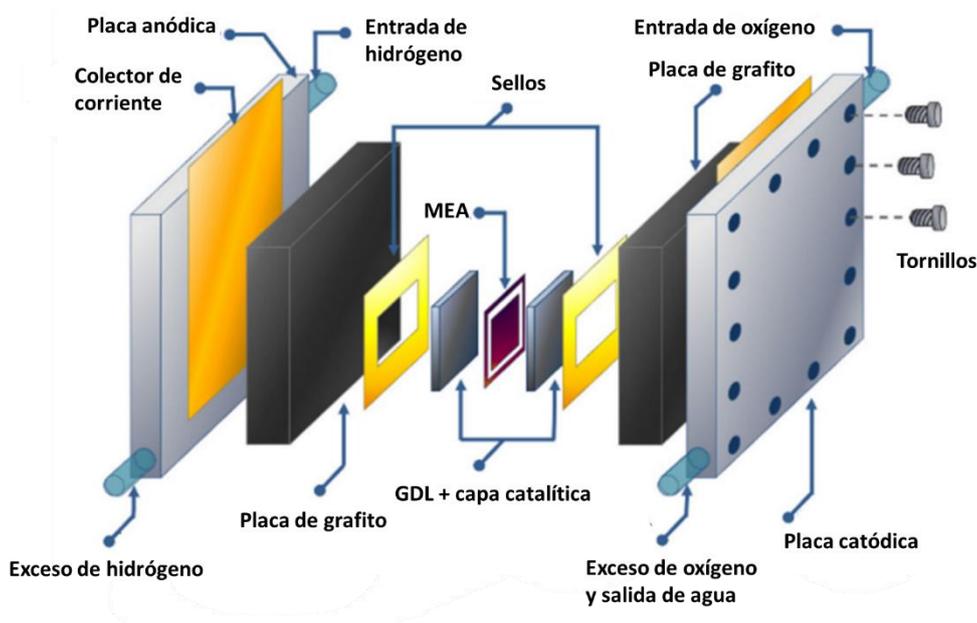


Figura 8. Esquema de los componentes de una PEMFC. Figura adaptada.¹⁸

1.6.1. Membrana

La membrana es el componente fundamental de una PEMFC, ya que es la responsable directa del intercambio de protones y la indirecta del intercambio de electrones entre los compartimentos del dispositivo.

La oxidación del hidrógeno libera protones y electrones. En este sentido, la función de la membrana es doble: permite el paso de estos protones hacia el cátodo e impide que los electrones la atraviesen, funcionando como una barrera aislante. Los electrones se ven obligados a desplazarse hacia el cátodo a través del circuito externo generando la corriente eléctrica. La membrana, por tanto, ha de tener alta conductividad protónica y estabilidad química frente a los gases, además de baja difusividad de H_2 y O_2 , evitando que se mezclen, y baja solubilidad en agua.¹⁹

En cuanto a los materiales usados para las membranas, en un primer momento, estas se basaron en ácido fenilsulfónico. La densidad de potencia conseguida con este tipo de membranas era muy baja, por lo que, a continuación, surgieron las membranas de poliestireno y politrifluoroestireno sulfonado, las cuales proporcionaban mejores resultados, aunque seguían siendo bajas. Alrededor de los años 80 del siglo pasado, se comenzó a utilizar el Nafion, cuya densidad de potencia es alrededor de 70 veces mayor que las primeras sintetizadas.²⁰

El Nafion es un polímero patentado por la empresa Dupont y cuya estructura está formada por una cadena lineal de politetrafluoroetileno (PTFE) con ramificaciones en las que se encuentra el grupo SO_3H , responsable del intercambio protónico. Este polímero destaca por su excelente estabilidad térmica y mecánica. Un punto importante en el Nafion es el nivel de hidratación, ya que su conductividad iónica aumenta con la humedad. La razón principal es que los grupos sulfónicos SO_3H tienen gran capacidad de aceptar y ceder protones. Así, los protones desprendidos en el ánodo pueden fácilmente pasar de un grupo sulfónico a otro hasta llegar al cátodo, tal y como se puede ver en la Figura 9.

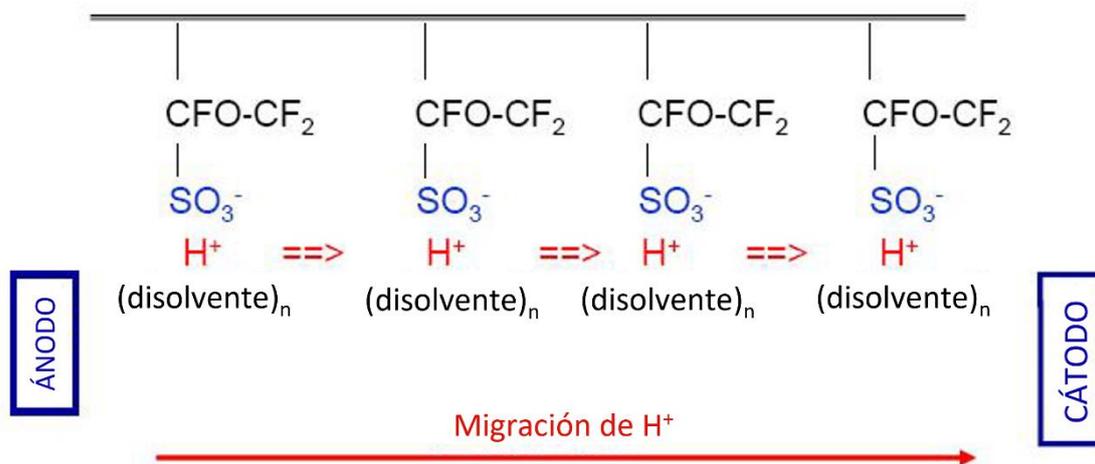


Figura 9. Migración de los protones de ánodo a cátodo a través de la membrana.²¹

Con el objetivo de conseguir una elevada eficiencia en el dispositivo, todos los protones liberados deben atravesar la membrana. Para ello, es importante que los gases alimentados entren con altos niveles de humedad, pero hasta un cierto límite, ya que una humidificación

excesiva puede provocar una inundación de la membrana. El control de la humedad es uno de los puntos clave en las PEMFC y se comentará en un apartado específico.

1.6.2. Electroodos

Los electroodos son la capa catalítica de la PEMFC y se sitúan a ambos lados de la membrana polimérica, soportados sobre la capa difusiva de gases o GDL. El catalizador usado habitualmente como electrodo para el cátodo y para el ánodo es el platino, debido a su efectividad y su elevada estabilidad química. La carga catalítica que se utiliza de Pt ronda los 0.3-0.5 mg/cm², una cantidad muy baja en comparación con los 4 mg/cm² que se usaban inicialmente.⁹

Las características principales de los electroodos son tres:

1. Deben tener una porosidad adecuada para que los reactivos lleguen a los sitios catalíticos.
2. Deben albergar un catalizador capaz de romper los enlaces de los reactivos con el objetivo de formar iones.
3. Deben conducir a los electrones generados a través del circuito externo.

La mayor parte de los electroodos estudiados se han centrado en la reacción catódica, que es la reacción menos favorecida termodinámicamente en comparación con la oxidación del hidrógeno. Así, el objetivo de este Trabajo Fin de Máster es el estudio de un catalizador para la reacción de la reducción del oxígeno.

El término MEA o *Membrane Exchange Assembly* se usa en muchas ocasiones para referirse a la membrana polimérica de Nafion. Sin embargo, siendo estrictos, MEA se define como la unión de la membrana y las capas catalíticas a ambos lados de la membrana.

1.6.3. Capa difusiva de gases o *Gas Diffusion Layer* (GDL)

La capa difusiva de gases o GDL es una mezcla de carbón, agua, alcohol, politetrafluoroetileno (PTFE) y otras sustancias hidrofóbicas. La función de la GDL es la de facilitar el transporte de los gases reactivos hasta los catalizadores y la de evacuar el agua formada como producto de la reacción hacia el exterior del dispositivo.

El componente fundamental de la GDL es el carbón, ya que es el responsable de la conductividad de esta. Diversos carbonos han sido estudiados para el funcionamiento de la PEMFC, pero el Carbon Vulcan XC-72R es el más usado por sus buenos resultados en comparación al carbón simple (*black carbon*) o al derivado del proceso térmico del acetileno.²²

En algunas ocasiones, la capa catalítica se imprime directamente sobre la membrana de Nafion. Sin embargo, lo más común es la deposición de la capa catalítica sobre la GDL a través de diferentes técnicas como son serigrafía o *screen printing*, aerografía o *airbrushing*, recubrimiento por centrifugación o *spin coating* y método de la pegatina o *decay method*.²³ Para el depósito de la capa, se ha de preparar una tinta que contenga el catalizador a emplear, el mismo carbón del que esté hecho la GDL y una pequeña proporción del mismo polímero del que esté hecho la membrana donde se depositará la tinta.

1.6.4. Otros elementos de la PEMFC

Juntas de estanqueidad

Una de las problemáticas más grandes de las pilas de combustible es la posibilidad de fugas de los gases reactivos. Pese a tener un montaje sencillo con piezas fijas, existe un gran número de conexiones que deben encontrarse bien unidas. Las juntas de estanqueidad pueden ser metálicas o plásticas, siendo este segundo tipo de material el más común.

El hidrógeno es una molécula muy pequeña con una alta capacidad de difusión e inflamabilidad. Así, es un punto crítico la fuga del hidrógeno por la posibilidad de incendio o explosión.

Placas monopolares de grafito

Las placas de grafito tienen en su interior unos canales por donde circulan los gases reactivos y se caracterizan por su elevada fragilidad. En el caso de una monocelda, estas placas de grafito son monopolares, albergando de un lado el circuito de flujo de gases y por otro lado haciendo contacto con la placa colectora de corriente para mantener el contacto eléctrico. En el caso de un apilamiento o *stack* de varias PEMFC, las placas de grafito tienen en ambos lados circuitos por los que circularían los gases, ya que un lado funcionaría como el cátodo y el otro como el ánodo.

Placa colectora de corriente o placa de conexión

La placa colectora de corriente se encarga de almacenar la corriente y conectar la pila con el sistema al que se le está suministrando o del cual se está recibiendo corriente (galvanostato). Estas placas habitualmente suelen ser de plata o cobre. Con el objetivo de no perder corriente, las placas de conexión vienen unidas a placas aislantes de corriente.

Placa final

Las placas finales son los elementos responsables de mantener la compacidad de la pila y el lugar por donde entran los gases reactivos y salen los productos. Cuando la pila posee sistema de calefacción propio, son las placas finales las que poseen las resistencias eléctricas para conseguir la temperatura de operación. Estas placas están hechas habitualmente de aluminio.

1.7. Retos y desafíos de las PEMFCs

1.7.1. Problemática asociada a la gestión de la humedad

En la parte referente a la membrana, se ha visto cuán de importante es la humedad en la misma para conseguir que la conductividad de los protones sea elevada. Si la membrana, que es el electrolito, no tiene la suficiente humedad, la conductividad disminuye hasta cero y la pila deja de funcionar.

Sin embargo, un exceso de agua puede ser igual de perjudicial que un defecto de esta, ya que la membrana se podría inundar, bloqueando los poros de los catalizadores y generando una respuesta inestable por parte de la pila, habiendo un continuo bloqueo y desbloqueo por la aparición y desaparición de las gotas de agua en los canales del electrodo. Por tanto, se ha de llegar a una solución de compromiso.

Si se hace un balance de materia al agua dentro de la pila, se puede ver cómo hay agua en los gases de entrada, agua acumulada y la que se genera en la reacción catódica. Por ello, el mejor modo de operación es que los gases entren saturados para que la membrana siempre se encuentre humedecida. Sin embargo, el grado de humidificación no tiene por qué ser el mismo en ambos compartimentos, ya que en el catódico se está generando agua de forma continua y en el anódico las únicas moléculas de agua que habrá serán las de la humidificación.

1.7.2. Uso del platino como electrocatalizador

El platino es el catalizador que más se utiliza tanto para la oxidación del hidrógeno en el ánodo como para la reducción del oxígeno en el cátodo. El 55% de los costes actuales de la pila de combustible de intercambio protónico se debe al uso del platino como catalizador, por lo que, en la actualidad, numerosos grupos de investigación independientes han dirigido su investigación a la búsqueda de catalizadores alternativos basados en metales no nobles como sustitutos del platino.²³

La búsqueda está enfocada a sustituir el platino en el cátodo, donde tiene lugar la reducción del oxígeno. Desde el punto de vista químico, es una reacción donde intervienen cuatro electrones y es, por tanto, cinéticamente compleja. Los problemas vienen derivados de la reducción parcial del oxígeno, lo cual genera además radicales peróxido o superóxido, que pueden dañar el dispositivo y empeorar su funcionamiento a largo plazo. Si bien es cierto que el platino es mucho peor catalizador para esta reacción que para la de la ruptura de la molécula del hidrógeno, no se ha encontrado hasta la actualidad otro electrocatalizador que lo supere.²⁰

La investigación en torno a los catalizadores para las pilas PEMFC tiene cuatro objetivos principales:

1. Mejorar la eficiencia del platino.
2. Reducir el envenenamiento del platino a causa de las impurezas de los gases de entrada.
3. Disminuir la carga catalítica de platino en el dispositivo electroquímico.
4. Diseño de electrocatalizadores con alta actividad catalítica que no pertenezcan al grupo del platino.

En este trabajo nos vamos a centrar en el cuarto objetivo. Los metales que pertenecen al grupo del platino son el rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), osmio (Os) e iridio (Ir), los cuales presentan propiedades físicas y químicas similares. Además, tienden a aparecer juntos en los mismos yacimientos, por lo que su escasez o coste está relacionado.²⁴ No obstante, la búsqueda de nuevos materiales para catalizar la ORR comenzó con aleaciones de estos metales.

Las aleaciones del platino, óxidos y nitruros metálicos fueron los primeros electrocatalizadores que han mostrado actividad ante la reducción del oxígeno. De hecho, las aleaciones basadas en platino han mostrado mayor actividad que el platino solo. Este fenómeno ha sido atribuido a cambios en la distancia del Pt-Pt y en la electronegatividad de este elemento.¹⁸

Otro grupo de electrocatalizadores que se han estudiado son aquellos basados en carbono que tienen un átomo (Fe, Zn, Ru, Mg, Cu, Co, Ca, Al) coordinado a átomos de nitrógeno en el interior de piridinas dentro de una matriz de grafeno. Algunas de sus características más destacadas son una elevada área superficial, que les permite exponer los sitios activos de manera eficiente, buen tamaño del poro del soporte, lo cual permite una buena transferencia de masa y, al estar

basados en carbono, tienen una buena conductividad eléctrica y distribución de los sitios catalíticos. Sin embargo, estos catalizadores se enfrentan a algunos desafíos como su baja estabilidad y poca durabilidad. La carga catalítica para una pila PEMFC es mucho mayor que para catalizadores metálicos, lo que causa problemas en el manejo de las celdas, repercutiendo en que la actividad catalítica de estos catalizadores no sea tan buena como la de las aleaciones de platino.²⁵

Entre los metales no nobles, el cobalto es un metal que ocupa la trigésima posición en abundancia en la corteza terrestre, mientras que el platino ocupa la posición septuagésima segunda. Esto repercute evidentemente en su elevado precio.²⁶ En el año 2020, nuestro grupo de investigación desarrolló un nuevo material basado en cobalto que muestra una actividad extraordinaria para la reacción de evolución del oxígeno u OER (*Oxygen Evolution Reaction*). Esta reacción, que se muestra a continuación, es la inversa a la que se produce en el ánodo de una pila de combustible (ORR).



El material, que se describirá de forma detallada en un apartado posterior, es una red metal-orgánica o MOF (*Metal Organic Framework*) de cobalto, cuya principal característica es que posee un sobrepotencial de 400 mV, siendo el valor del TOF de 0.034 s^{-1} , un valor muy superior a otros electrocatalizadores en condiciones similares a las que se utilizaron para llevar a cabo el estudio.²⁷ En este Trabajo Fin de Máster se propone la implementación de manera práctica de este material organometálico como electrocatalizador en la reacción de reducción del oxígeno en el compartimento catódico de una pila de combustible.

1.8. Redes metal-orgánicas o *Metal Organic Frameworks* (MOFs).

Las redes metal-orgánicas (MOFs) son una clase de compuestos cristalinos que consisten en iones metálicos o agrupaciones (*clusters*) de elementos químicos que se encuentran coordinados a ligandos orgánicos con el objetivo de formar estructuras unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D). Se puede considerar a los MOFs como una subclase de polímeros de coordinación, cuya principal característica es su porosidad.

De una manera más detallada, se puede definir un MOF como una red de coordinación infinita cristalina de unidades orgánicas unidas a ligandos orgánicos. Una red de coordinación es un compuesto coordinado extendido con estructuras de coordinación que se repiten en una dimensión, pero con enlaces cruzados entre dos o más cadenas.²⁸

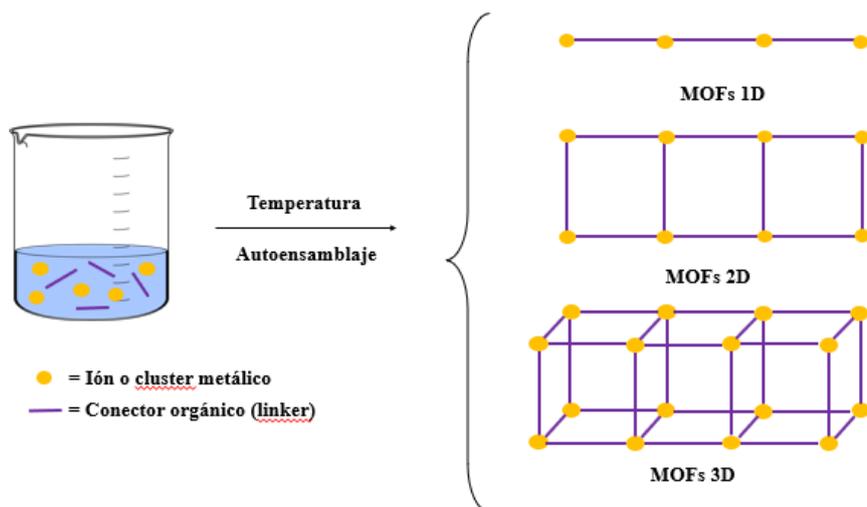


Figura 10. Síntesis de redes metal orgánicas.

La ventaja principal de un MOF con respecto a otros materiales porosos como las zeolitas es la sencillez de su preparación y la posibilidad de poder predecir su estructura sabiendo el metal o metales de sus nodos y el compuesto que actuará como enlazante o *linker*. Los MOFs poseen una extraordinaria área superficial con una elevada proporción de sitios activos y gran volumen de poro, además de una baja densidad.²⁹ Sin embargo, este tipo de compuestos emergentes también poseen desventajas, como la dificultad de regeneración o la pérdida de efectividad.³⁰

Como consecuencia de sus buenas características, los MOF son usados en numerosas aplicaciones de forma directa en campos muy diversos: almacenamiento y separación de gases, purificación y separación de líquidos, catálisis, sensores y almacenamiento electroquímico de energía. Además, estos compuestos químicos se usan como precursores de materiales inorgánicos de base carbonosa, compuestos de base metálica y materiales compuestos. Hoy en día, los materiales carbonosos son los que más destacan respecto a los anteriores por sus aplicaciones en adsorción, catálisis, baterías, celdas de combustible o materiales supercapacitadores.³¹

1.9. El uso de los MOFs como electrocatalizadores

El uso de los MOFs como electrocatalizadores encuentra en la actualidad su mayor pico de estudio. Las buenas características que poseen este tipo de compuestos químicos hacen que numerosos grupos de investigación intenten encontrar su aplicabilidad como almacén de energía, en los procesos de reducción del dióxido de carbono y en la ruptura de la molécula del agua.

Como desventaja, cabe destacar que muchos MOFs son inestables en condiciones químicas y electroquímicas. Esto repercute en el desconocimiento sobre si el MOF es realmente el catalizador o si es el precursor de la especie activa. Por ello, es necesario examinar y analizar de forma detallada sus sitios activos durante el proceso de electrocatálisis.³²

El uso del platino está muy extendido como electrocatalizador en las PEMFC.³³⁻³⁵ Sin embargo, debido a su elevado precio y a su posible envenenamiento, se están estudiando los MOFs basados en metales no nobles como sustitutos de este metal noble. En este sentido, las investigaciones en este campo de la electroquímica aplicada están dirigidas a la síntesis de redes

metalorgánicas que no contengan platino, pero tampoco metales del grupo del platino: Rh, Ru, Os, Ir y Pd.

En una PEMFC se producen dos reacciones y ambas están catalizadas actualmente por el platino. Desde el punto de vista de los electrones, la oxidación del hidrógeno en el ánodo solo engloba la generación de dos electrones. Sin embargo, la reducción del oxígeno en el cátodo (ORR) es mucho más lenta, ya que necesita de 4 electrones para producirse. Actualmente, diversos grupos de investigación a nivel mundial centran su investigación en la búsqueda de MOFs con una alta robustez y durabilidad, ya que en los estudiados hasta la fecha no muestran estabilidad en condiciones operacionales.³⁶ Por otro lado, el mecanismo de la reacción de reducción del oxígeno en este contexto no está totalmente definido.

En este Trabajo Fin de Máster, el objetivo principal propuesto es el estudio de un MOF basado en un metal no perteneciente al grupo del platino, **2D-Co-MOF**, que ha demostrado ser muy buen catalizador en la reacción OER en medio neutro. Sin embargo, no son muchos los artículos publicados sobre el uso de MOF de cobalto como electrocatalizadores para esta reacción. La causa es doble: las redes organometálicas basadas en cobalto presentan una baja conductividad y estabilidad en agua.³⁷ Además, cabe destacar que la mayoría de los MOFs de cobalto descritos en bibliografía que presentan una buena actividad electrocatalítica trabajan en medios alcalinos, lo cual supone un problema por las condiciones corrosivas a gran escala.

No obstante, como se ha mencionado anteriormente, el MOF de cobalto que se va a estudiar en este Trabajo presenta una alta eficiencia en la reacción de oxidación del agua a pH neutro.²⁷

1.10. 2D-Co-MOF como electrocatalizador de la oxidación del agua

Para la síntesis de este catalizador heterogéneo, 2D-Co-MOF, se utiliza como fuente de cobalto un clúster tetranuclear $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4]$,³⁸ cuya estructura se muestra en la Figura 11. Este compuesto está formado por cuatro átomos de oxígeno y cuatro átomos de cobalto que se encuentran situados en los vértices de un cubo, por eso se dice que tiene una estructura tipo cubano. Cuatro ligandos acetato se coordinan de forma bidentada a los átomos de cobalto de forma ecuatorial y cuatro moléculas de piridina lo hacen en la posición axial, completando la hexacoordinación para cada átomo de cobalto.

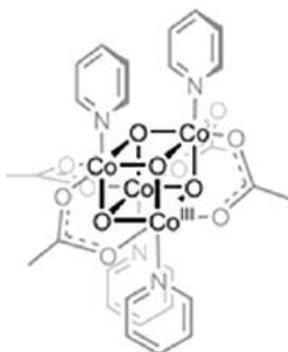


Figura 11. Estructura tipo cubano $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4]$.³⁹

Este cubano, que por sí solo presenta actividad catalítica en la reacción de la ruptura de la molécula de agua, se ha estudiado como catalizador en fase homogénea. Desde el punto de vista industrial, se busca siempre el uso de catalizadores heterogéneos por muchas razones, pero la

principal es por la posibilidad de recuperar el material de forma sencilla. Con el fin de desarrollar un catalizador que pueda trabajar en fase heterogénea, este clúster de cobalto se ha utilizado como precursor de una red metal-orgánica.

Para ello, el cubano se pone en contacto con un ligando bifuncional: el ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico (H_2bda), que se muestra en la Figura 12. La síntesis se lleva a cabo en autoclave, durante 9 días a una temperatura de 150 °C, usando piridina como disolvente. Como resultado de esta síntesis se obtienen monocristales rojos del material objeto de estudio, 2D-Co-MOF.

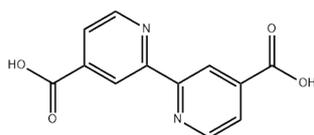


Figura 12. Estructura del ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico (H_2bda)

Desde el punto de vista químico, añadir los ligandos bifuncionales bda^{2-} al cubano provoca que los centros metálicos cambien su coordinación original y se coordinen a estos nuevos ligandos. Como se puede ver en la Figura 13, cada centro de cobalto está coordinado ahora por:

- Tres ligandos bda^{2-} diferentes, que se unen a través de sus átomos de oxígeno: uno en posición axial y los otros dos en posición ecuatorial.
- Un ligando bda^{2-} , que se une de forma bidentada con sus dos átomos de nitrógeno.
- Un ligando piridina, que se une en la segunda posición axial libre.

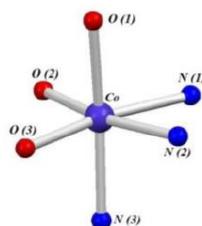


Figura 13. Esfera de coordinación del 2D-Co-MOF.²⁷

Este compuesto metal-orgánico, 2D-Co-MOF, se extiende en dos direcciones del espacio formando un material tridimensional, que consiste en una lámina de tamaño nanométrico formada por dos láminas individuales. La estructura 3D se debe a dos uniones distintas: interacciones π - π entre los anillos de los ligandos piridina de láminas distintas y a que grupos carboxilato de ligandos bda^{2-} hacen que dos átomos de cobalto de dos láminas diferentes se conecten.

Tal y como se puede observar en la Figura 14, dentro de una nanolámina la distancia entre dos láminas individuales es de 3.491 Å y la distancia entre las láminas en la estructura apilada es de 7.422 Å.

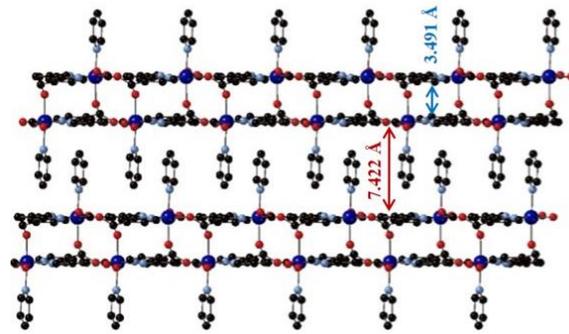


Figura 14. Apilamiento por interacciones π - π de las láminas dobles del 2D-Co-MOF.²⁷

La aplicabilidad de este material se ha demostrado en la reacción de oxidación del agua, con unos valores de TOF y robustez superior a los mostrados por otros electrocatalizadores en las mismas condiciones. Para ello, el material se dispersó sobre una disolución alcohólica de Nafion, formando un material compuesto con buena estabilidad química y adherencia a los electrodos de grafito donde se llevaron a cabo los experimentos.²⁷ Estos resultados son la base que soporta el uso de este electrocatalizador en la reacción inversa, la de la reducción del oxígeno, ORR, llevada a cabo en el cátodo de una PEMFC.

2. Objetivos

El objetivo general de este Trabajo Fin de Máster es la implementación del material organometálico **2D-Co-MOF**, el cual es un buen electrocatalizador en la reacción OER en medio neutro, como electrocatalizador en la reacción de reducción del oxígeno (ORR) en el compartimento catódico de una pila de combustible. Para ello, se perseguirán los siguientes objetivos específicos:

- Síntesis y caracterización del catalizador heterogéneo 2D-Co-MOF y del mismo sobre Carbon Vulcan XC-72R.
- Estudio de diferentes aglutinantes en la síntesis de tintas electrolíticas para su depósito sobre la GDL mediante la técnica de serigrafía o *Screen Printing*.
- Optimización de las condiciones de prensado en caliente (*Hot Pressing*) para las capas difusoras de gases sobre la membrana de intercambio protónico de Nafion.
- Caracterización de las distintas tintas y membranas sintetizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Determinación de la cantidad óptima de aglutinante de la tinta electrolítica a través de la obtención de las curvas de polarización y rendimiento para el 2D-Co-MOF y un catalizador comercial de Pt/C usado como referencia.

3. Sección experimental

En este apartado se detalla el procedimiento experimental realizado desde la síntesis de los catalizadores hasta su prueba en la pila de combustible.

3.1. Síntesis de los catalizadores

Los dos catalizadores probados son el 2D-Co-MOF y el 2D-Co-MOF/C, el cual se ha sintetizado añadiendo carbono *in situ* en la síntesis con el fin de hacer crecer las láminas del MOF directamente sobre Carbon Vulcan XC-72R. Ambos catalizadores, tal y como se explicó en el apartado 1.10., se obtienen a partir del precursor $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4]$, también sintetizado en el laboratorio.

3.1.1. Síntesis del $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4]$

El procedimiento sintético de este material viene recogido en la información suplementaria del artículo publicado al respecto por Nguyen y colaboradores.³⁹

Brevemente, 10 g de nitrato de cobalto (II) hexahidratado (34.3 mmol) y 9.35 g de acetato de sodio trihidratado (68.6 mmol) se disuelven en 100 mL de metanol. Posteriormente, se añaden 2.8 mL de piridina (34 mmol). A continuación, se añade peróxido de hidrógeno (34-37% w/w en agua, 17.1 mL, 170 mmol) gota a gota a la disolución resultante. Esta mezcla se deja a reflujo durante 2 h.

El resultado obtenido tras ese tiempo es una disolución de color verde amarillado que se seca a vacío en el rotavapor. El sólido obtenido es purificado por extracción líquido-líquido usando 20 mL de agua y 100 mL de diclorometano, obteniéndose una fase orgánica y una acuosa. La fase orgánica se recoge y la fase acuosa se lava con otras dos porciones de 100 mL de diclorometano. Todas las fases orgánicas se recogen sobre el mismo matraz, se secan con MgSO_4 y se concentran en el rotavapor hasta un volumen de 50 mL. Finalmente, se añaden 500 mL de hexano con el objetivo de que dé comienzo la cristalización. Se deja en la nevera durante 1 noche, se filtra y se seca a vacío (6.2 g, 85.6%). El sólido obtenido se caracteriza por ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, corroborando que se ha obtenido con una elevada pureza.³⁹

3.1.2. Síntesis del 2D-Co-MOF

El procedimiento sintético de este material viene recogido en la información suplementaria del artículo publicado al respecto por Gutiérrez-Tarriño y colaboradores.²⁷

396 mg del precursor de cobalto $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4]$ (0.46 mmol) y 450 mg del 2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico (bda) (1.84 mmol) se disuelven en 60 mL de piridina. Posteriormente, se adicionan 522 μL de ácido trifluoroacético. La solución resultante se introduce en un autoclave de acero inoxidable de 250 mL y se calienta a 150 °C durante 9 días sin agitación.

Una vez transcurrido ese tiempo, los autoclaves se enfrían a temperatura ambiente y la disolución resultante es filtrada, obteniéndose cristales rojos que se lavan con acetona con el propósito de retirar las moléculas de la piridina usadas como disolvente. Para finalizar, el material es secado a vacío a temperatura ambiente.

3.1.3. Síntesis del 2D-Co-MOF/C con diferentes porcentajes de cobalto

El procedimiento sintético de este catalizador no se encuentra reportado en la bibliografía y es objeto de este Trabajo. Una vez probada la efectividad del 2D-Co-MOF en la reacción de oxidación del agua en medio neutro, se quiere sintetizar dicho catalizador directamente sobre Carbon Vulcan XC-72R, con el objetivo de unir por un lado el efecto del cobalto como metal del catalizador y el de este soporte carbonoso, el cual ha demostrado dotar a los materiales de los que acompaña de una elevada conductividad eléctrica.⁴⁰

Se varía el porcentaje de cobalto en los materiales resultantes, con el objetivo de ver cómo se dispone el metal en los mismos y el efecto que tiene el cambio en dicho parámetro. Se detalla a continuación la síntesis del 2D-Co-MOF/C (2.5% Co) y en la Tabla 2 se puede ver la variación de las cantidades adicionadas siguiendo para su síntesis el mismo procedimiento experimental.

Síntesis del 2D-Co-MOF/C (2.5% Co)

16.5 mg del precursor de cobalto $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4]$ (0.019 mmol) y 18.8 mg del 2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico (bda) (0.077 mmol) se disuelven en 10 mL de piridina. Posteriormente, se adicionan 100 mg de Carbon Vulcan XC-72R y 22 μL de ácido trifluoroacético. La solución resultante se introduce en un autoclave de acero inoxidable de 35 mL y se calienta a 150 °C durante 9 días en agitación.

Una vez transcurrido ese tiempo, los autoclaves se enfrían a temperatura ambiente y la disolución resultante se filtra, obteniéndose un material carbonoso de color negro que se lava con acetona con el propósito de retirar las moléculas de la piridina usadas como disolvente y el posible remanente de los precursores que no hayan reaccionado.

Tabla 2. Síntesis del catalizador 2D-Co-MOF/C con diferentes porcentajes de cobalto.

Material	$m_{[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4]}$ (mg)	m_{bda} (mg)	m_{Vulcan} (mg)	V_{piridina} (mL)
2D-Co-MOF/C (2.5% Co)	16.5	18.8	100	10
2D-Co-MOF/C (5.0% Co)	33	37.5	100	10
2D-Co-MOF/C (7.5% Co)	66	75	100	10
2D-Co-MOF/C (10.0% Co)	66	75	50	10

3.1.4. Reactivos y materiales

Los materiales utilizados para la síntesis de los catalizadores aparecen en la Tabla 3.

Tabla 3. Reactivos y disolventes utilizados para la síntesis de los catalizadores.

Reactivo / Disolvente	Fórmula molecular	Pureza (%)	Casa comercial
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	98	Sigma Aldrich
Acetato de sodio trihidratado	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	99	Sigma Aldrich
2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico (bda)	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	98	Sigma Aldrich
Carbon Vulcan XC-72R	C	100	Fuel Cell Store
Sulfato de magnesio	MgSO_4	99.5	Sigma Aldrich
Metanol	CH_3OH	99	Sigma Aldrich
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	99.5	Sigma Aldrich
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	34-37 w/w	Sigma Aldrich
Diclorometano	CH_2Cl_2	99.8	Sigma Aldrich
Hexano	C_6H_{14}	95	Sigma Aldrich
Ácido trifluoroacético	CF_3COOH	99	Sigma Aldrich
Acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	99.5	Sigma Aldrich

En cuanto a los materiales utilizados para esta síntesis, además de los mencionados en los apartados anteriores, se usa una balanza analítica de precisión Mettler Toledo XS204, refrigerante, matraz de fondo redondo de 100 mL, 200 mL y 500 mL, rotavapor, embudo de decantación, sistema de filtración, probeta de 10 mL, 50 mL y 100 mL, vaso de precipitados de 50 mL y 100 mL, jeringa de precisión Hamilton de 0.1 mL y 1 mL.

3.2. Síntesis de las tintas electrocatalíticas

La tinta electrocatalítica es la capa catalítica del dispositivo electroquímico, es decir, la parte de la pila donde se encuentra el electrocatalizador encargado de disociar el hidrógeno y el oxígeno, en ánodo y cátodo, respectivamente.

Para la preparación de las tintas electrocatalíticas, el parámetro que ha de fijarse previamente es la forma de depósito de estas sobre la capa difusiva de gases, en adelante GDL por sus siglas en inglés (*Gas Diffusion Layer*). Tal y como se expuso en la introducción, existen varios métodos para ello. El escogido en este caso es el de serigrafía o *screen printing*, que consiste en el depósito de la tinta sobre una malla, que posee un tamaño de luz determinado, la cual será arrastrada aplicando presión de forma manual con una racleta. El objetivo es controlar el espesor de la capa catalítica sobre la GDL y el método de serigrafía representa la mejor manera para conseguirlo, ya que la distancia de la malla a la GDL y la luz de la propia malla marcarán el espesor de la capa catalítica. Estos dos parámetros clave hacen que la serigrafía sea la técnica que mayor grado de replicabilidad presenta, aunque en ninguna de las técnicas existentes presenta un grado de reproducibilidad completo.

Una vez fijado el método de depósito de la capa catalítica, se necesita generar una tinta que contenga el catalizador, parte del polímero de la membrana de intercambio al que va a ir unido y un aglutinante (*binder*) que dé homogeneidad a la tinta.^{9,41,42} Mientras que existe consenso entre el porcentaje de Nafion usado en las tintas, (entre un 15% y un 30% en masa del total),^{23,36} no existe un aglutinante único para la síntesis de estas por el método serigráfico e, incluso, la

tinta puede carecer de él.⁴³ El objetivo principal a la hora de escoger uno es que la tinta resultante presente unas características reológicas que hagan posible el depósito del material sobre la GDL en toda la extensión de la misma, lo cual conlleva toda una etapa de diseño y optimización de las tintas usadas como electrodo.

Entre los aglutinantes utilizados por diferentes equipos de investigación, se pueden destacar: teflón,⁹ etilenglicol y ciclohexanol,⁴⁴ glicerol,⁴⁵ polivinilpirrolidona (PVP)⁴⁶ y en general cualquier tipo de aglutinante orgánico que proporcione una reología del fluido adecuada.

Los aglutinantes estudiados en este trabajo han sido los siguientes:

- Politetrafluoroetileno (PTFE) en estado sólido, al que se conoce como teflón
- ZVAR-4969. Materia química orgánica para la formulación de productos. Compuesto principal: (2-metoximetiletoxi) propanol
- Polivinilpirrolidona (PVP) en una disolución saturada de etanol (1 g PVP/3.5 mL EtOH)

El estudio de las tintas electrocatalíticas se realizó utilizando 2D-Co-MOF como catalizador. Para la síntesis de estas, se fija un 15% de Nafion y un 10% de cobalto. El resto será complementado por Carbon Vulcan XC-72R. El procedimiento experimental es el siguiente:

1. Mezcla del catalizador 2D-Co-MOF y el Carbon Vulcan XC-72R
2. Adición del Nafion
3. Adición del aglutinante correspondiente
4. Adición de etanol para conseguir una textura adecuada
5. Ultrasonidos durante 30 minutos para conseguir una tinta homogénea

El 2D-Co-MOF presenta en su estructura un 15% de cobalto. Así, las cantidades necesarias para conseguir una tinta con las especificaciones anteriormente mencionadas se pueden ver en la Tabla 4.

Tabla 4. Cantidades de los reactivos empleados en la síntesis de tintas electrocatalíticas

Aglutinante	m _{MOF} (mg)	m _{Vulcan} (mg)	m _{Nafión} (mg)	m _{aglutinante} (mg)	V _{Etanol} (μL)
Sin aglutinante	32.5	10	7.5	-	100
PTFE	32.5	10	7.5	10	300
ZVAR-4969	32.5	10	7.5	150	50
PVP	32.5	10	7.5	150	50

Tal y como se verá en el apartado 4.2, el aglutinante escogido es el PVP. Una vez seleccionado, se ha de estudiar su influencia en el funcionamiento real del dispositivo electroquímico, ya que este se desconoce y los datos obtenidos mediante FESEM resultan insuficientes para saberlo.

Existen varias maneras de definir la proporción del metal con el aglutinante: masa del metal respecto a la masa del aglutinante, masa de la muestra donde está el metal respecto a masa de aglutinante o masa de la muestra donde está el metal frente a la masa de la disolución del aglutinante.

En este caso, como la muestra con catalizador, Carbon Vulcan XC-72R y Nafion tiene un valor másico fijo, ya que ha sido calculada previamente teniendo en cuenta que los compuestos alcohólicos en los que viene disuelto el Nafion se evaporarán, la forma de expresar la proporción másica de aglutinante en la muestra será la masa de muestra donde se encuentra el metal, junto con Nafion y Carbon Vulcan XC-72R, M, frente a la masa del aglutinante, A (M:A).

Teniendo en cuenta que, hasta la fecha, el mejor catalizador para la reacción objeto de estudio es el Pt/C, se van a preparar las mismas muestras de MOF de cobalto y de Pt/C con diferentes proporciones de aglutinante con el objetivo de ver cómo afecta el aglutinante a cada metal y de poder comparar los resultados obtenidos con ambos catalizadores. Además, la preparación de las muestras de Pt/C sirven como referencia para comprobar que el funcionamiento del equipo es correcto, por comparación de los resultados obtenidos con los reportados en bibliografía.

A la hora de depositar las tintas sobre la GDL, se comprobó que, al incrementar la masa de la muestra en la malla, era posible recorrer una mayor distancia sobre la GDL utilizando una menor cantidad de aglutinante. De hecho, durante de estas pruebas, se consigue depositar tinta electrocatalítica sin la necesidad de aglutinante, pero a costa de una cantidad considerable de catalizador para mantener las proporciones de metal y Nafion. Serán los resultados electroquímicos los que determinen la influencia real del aglutinante, ya que puede ser que este no influya en la actividad electrocatalítica, que influya negativamente y sea necesaria su reducción o que se deba encontrar el compromiso entre la cantidad de aglutinante y de catalizador.

Las muestras preparadas que se probaron en el dispositivo experimental vienen recogidas en la Tabla 5.

Tabla 5. Síntesis de tintas electrocatalíticas para la prueba en la pila de combustible PEMFC usando 2D-Co-MOF como catalizador.

M : A	m _{MOF} (mg)	m _{Vulcan} (mg)	m _{Nafion} (mg)	m _{dPVP} (mg)
2D-Co-MOF:PVP (1 : 0,75)	65	20	15	300
2D-Co-MOF:PVP (1 : 0,25)	325	100	75	500
2D-Co-MOF:PVP (1 : 0,05)	325	100	75	125
2D-Co-MOF:PVP (1 : 0)	325	100	75	0

Los resultados que se obtengan por vía electroquímica han de compararse con los resultados obtenidos para el platino utilizando la misma proporción de Muestra : Aglutinante. En la Tabla 6, se muestran las tintas preparadas utilizando Platino sobre Carbon Vulcan XC-72R (20% wt, Sigma Aldrich, España).

Tabla 6. Síntesis de tintas electrocatalíticas para la prueba en la pila de combustible PEMFC usando Pt/C como catalizador.

M : A	m _{Pt@C} (mg)	m _{Vulcan} (mg)	m _{Nafion} (mg)	m _{dPVP} (mg)
Pt/C:PVP (1 : 0,75)	10.6	74.4	15	300
Pt/C:PVP (1 : 0,25)	125	45	30	200
Pt/C:PVP (1 : 0,05)	106.5	63,5	30	50
Pt/C:PVP (1 : 0)	150	20	30	0

En cuanto a los catalizadores 2D-Co-MOF/C, se prueba aquel que tiene la mayor cantidad de cobalto, 10% Co, generando una tinta que tenga un valor de cobalto del 10% y manteniendo fija la proporción de Nafion del 15%. Así, se añaden 170 mg 2D-Co-MOF/C y 30 mg Nafion, y se sigue el mismo procedimiento experimental que con las anteriores muestras. De aquí en adelante, 2D-Co-MOF/C de forma genérica será el que tenga un 10% de cobalto.

3.2.1. Reactivos y materiales

Los materiales utilizados para la síntesis de las tintas electrocatalíticas son:

- Catalizadores sintetizados en la etapa anterior
- Disolución de Nafion al 5% en peso en alcoholes alifáticos de cadena corta y agua, conteniendo un 15-20% en agua (Sigma-Aldrich, España).
- Etanol (Sigma Aldrich, España)
- PTFE (politetrafluoroetileno) en polvo. Partículas de 200 μm de tamaño (Sigma-Aldrich, España)
- ZVAR-4969 (Zschimmer & Schwarz, España)
- PVP (Polivinilpirrolidona) en polvo (Sigma-Aldrich, España)

El material necesario para la síntesis de las tintas electrocatalíticas son un mortero, una jeringa Hamilton de 1 mL y un equipo de ultrasonidos.

3.3. Depósito de las tintas electrocatalíticas

La deposición de las tintas electrocatalíticas se hace sobre una GDL con una superficie de 5 cm², que coincide con el área activa de la pila en la que se probarán los catalizadores. La distancia entre malla y GDL es de 0.6 mm. Como se ve en la Figura 15, la tinta se deposita sobre el fotolito (color oscuro) y con la racleta se extiende a lo largo de la malla.

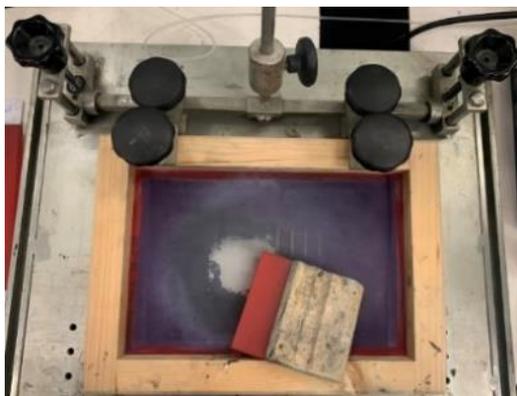


Figura 15. Malla y racleta usadas en la técnica del Screen Printing.

No es relevante la cantidad de tinta que se deposite sobre la malla, ya que la distancia GDL-malla marcará el espesor de la capa catalítica. Así, solo es necesario que haya una cantidad suficiente para que, con ayuda de la racleta, se consiga cubrir toda el área activa de la GDL de una pasada. Una vez que el material se ha depositado, se deja secar durante una noche a temperatura ambiente para que el etanol y otros alcoholes en los que está disuelto el Nafion se evaporen.

La GDL utilizada es la Freudenberg H23C8 comprada a la casa comercial Quintech, Alemania y la malla utilizada de 24 hilos es comprada a la empresa Palmiser, España.

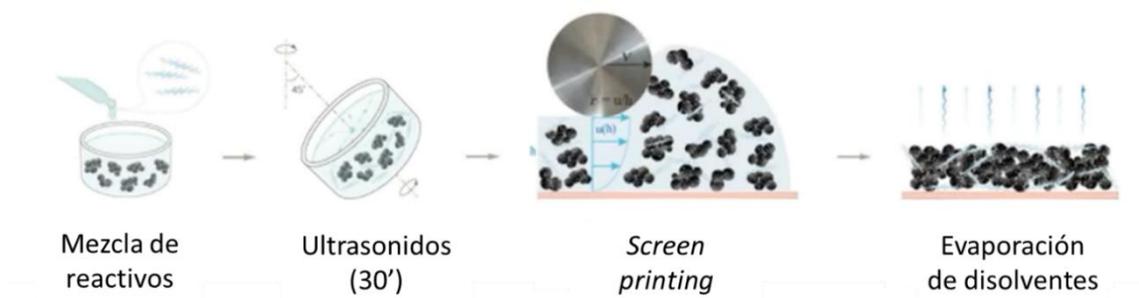


Figura 16. Síntesis de la tinta electrocatalítica y deposición por el método de Screen Printing. Imagen adaptada.⁴⁷

3.4. Prensado de la GDL y la capa catalítica a la membrana de Nafion

La unión de la membrana de Nafion que actúa como electrolito en la pila y la capa catalítica junto a la GDL va a derivar en lo que se conoce como ensamblaje de los electrodos y la membrana o *Membrane Electrode Assembly* (MEA), de aquí en adelante. Este elemento es la parte fundamental de la pila, ya que en él se tendrá GDL – capa catalítica anódica – Nafion – capa catalítica catódica – GDL.

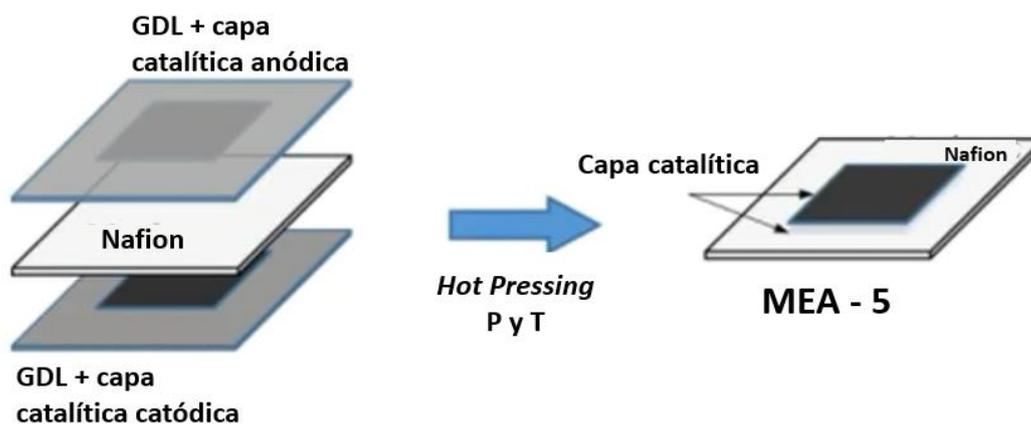


Figura 17. Esquema de formación de la MEA a través de la técnica del Hot Pressing. Figura adaptada.⁴⁷

La unión de estos cinco elementos se hace a través del método de prensado en caliente o *Hot Pressing*. Esta técnica consiste en colocar la membrana de Nafion en mitad de las 2 GDL a las que previamente se les ha depositado la capa catalítica y someterla a una determinada presión durante cierto tiempo calentando simultáneamente.⁴⁸

Tal y como se puede ver en la Figura 17, una vez aplicada la presión y temperatura óptimas a la membrana con las GDL, se obtendrá el ensamblaje necesario para ser introducido en la pila. Este ensamblaje recibe el nombre de MEA-5, ya que son cinco sus componentes (2 GDL, 2 capas catalíticas y la membrana de Nafion), para diferenciarse de MEA-3 (2 capas catalíticas y la membrana de Nafion) y de MEA-7, que sería directamente la pila completa con las placas terminales.

En este trabajo, se ha usado una membrana Nafion N117 (Ion Power, Alemania), con un área activa de 2.2 cm x 2.2 cm y un área total de 6.5 cm x 6.5 cm, que en uno de los lados ya tenía una carga de catalizador de Pt de 0.3 mg/cm². El hecho de tener una membrana con un electrodo de platino añadido de forma comercial permite el estudio directo de otros materiales sobre el

otro electrodo, siendo este el objetivo de este Trabajo. Como consecuencia, la MEA-5 que se procesa durante esta sección experimental está compuesta por GDL – capa catalítica de Pt - Nafion – capa catalítica del material a probar – GDL.

Para realizar el prensado en caliente en el laboratorio, se utilizan unos troqueles metálicos que previamente se introducen en el horno a distintas temperaturas en función de aquella a la que se quiere prensar. Los troqueles fueron rodeados de mantas aislantes para evitar la pérdida de temperatura desde el horno hasta la prensa y en su base se coloca una lámina de Kapton para evitar que la GDL se quede pegada al troquel y se rompa.

Se realizó una optimización del proceso de *Hot Pressing* para determinar cuáles eran las temperaturas y presiones óptimas de unión de membrana y GDL, como se ve en la Tabla 7. Para la elección de este rango de temperaturas, se tuvo en cuenta el hecho de que la estructura cristalina del catalizador se mantiene estable hasta aproximadamente los 130 °C.⁴⁹ Además, otros autores utilizan en sus estudios de *Hot Pressing* condiciones de presión entre los 1 – 4 kN y temperaturas entre los 100 – 150 °C.^{50,51}

Tabla 7. Variables de optimización del proceso de *Hot Pressing*.

Temperatura (°C)	Presión (kN)	Tiempo (min)
100	4	1
		5
	8	1
		5
110	2	1
		3
		5
	4	1
3		
5		
120	8	1
		3
		5
	4	1
5		
8	1	
	5	

3.5. Caracterización de los catalizadores

Se detallan a continuación las técnicas empleadas para caracterizar los catalizadores sintetizados, las capas catalíticas depositadas sobre las GDL y las MEA.

- Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (¹H-RMN, ¹³C-RMN). Esta técnica se ha empleado para caracterizar el precursor de los catalizadores [Co₄O₄(OAc)₄(py)₄]. Los espectros se registraron en un espectrómetro Bruker Avance 300 UltraShieldTM 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.

- Difracción de Rayos X de monocristal. Esta técnica se ha empleado para la resolución de la estructura de las redes metalorgánicas de cobalto. Los datos de rayos X se recogieron a 120 K en un difractómetro Supernova equipado con una fuente de rayos X de grafito monocromático mejorado (Mo) ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).
- Espectroscopía Raman. Esta técnica se ha utilizado para caracterizar los MOFs. Los espectros se han medido con una excitación láser de 514 o 785 nm en un espectrómetro Raman Renishaw ("Refelx") equipado con un detector CCD. La potencia del láser sobre la muestra se fijó entre 5-50% y se adquirieron un total de 30 adquisiciones para cada espectro.
- Análisis elemental (EA). Esta técnica se empleó para determinar la cantidad de C, H y N de los catalizadores basados en redes metal orgánicas (MOFs) y complejos organometálicos mediante un analizador elemental Fisons CHNS.
- Análisis termogravimétrico (TGA). Esta técnica se ha empleado para estudiar la descomposición y la desorción de moléculas de los catalizadores 2D-Co-MOF y 2D-Co-MOF/C con la temperatura. Los análisis se han llevado a cabo bajo una atmósfera de aire con una termobalanza Mettler Toledo TGA/STDA 851 operando con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta una temperatura de 800 °C.
- Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Esta técnica se utilizó para estudiar la morfología de los catalizadores. Las imágenes FESEM se adquirieron con un Ultra 55 (Zeiss) a 2.0 kV, utilizando muestras de polvo preparadas en un portamuestras con una cinta adhesiva de doble cara para la dispersión de la muestra. Además, esta técnica se utilizó para estudiar las secciones transversales las GDL y las MEA.

3.6. Sistema experimental

Los equipos necesarios para poner en funcionamiento la pila de combustible de membrana de intercambio protónico son:

- Pila de combustible tipo PEMFC SPK05, 5 cm² de área activa (Pragma Industries, Francia)
- Potenciostato/galvanostato de alta tensión: Autolab PGSTAT100N (Metrohm, España)
- Cromatógrafo de gases μ GC. El gas de arrastre (*carrier gas*) es una mezcla de Ar/N₂ (Agilent Technologies, China)
- Bala de gases de H₂ y aire (Linde Gas, España)
- Horno
- Lector de temperatura
- Evaporador
- Burbujeador

- Condensador
- Detector de fugas de hidrógeno

En la Figura 18, se puede ver el esquema del sistema experimental de funcionamiento para la toma de medidas electroquímicas.

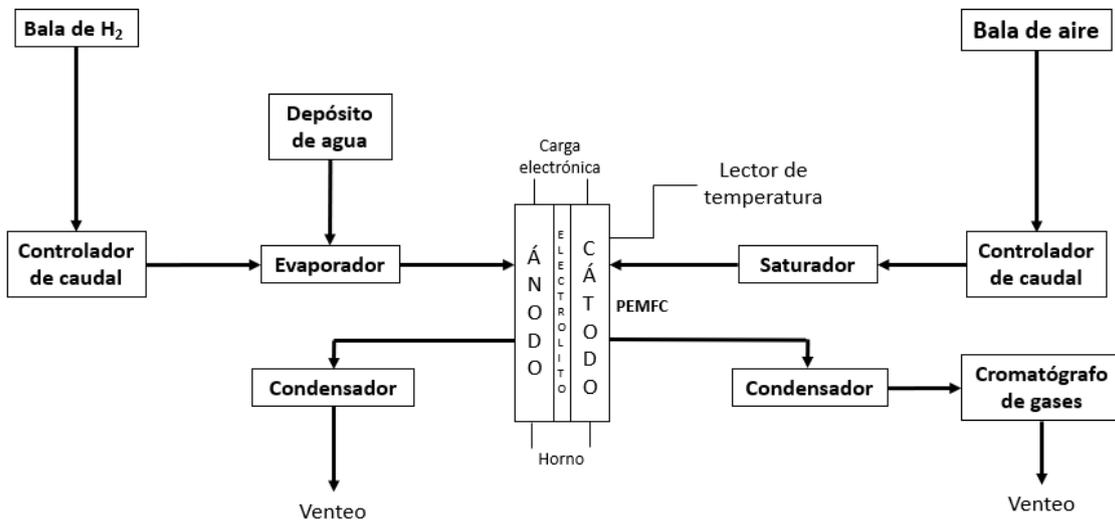


Figura 18. Diagrama de flujo del funcionamiento de la PEMFC.

Tal y como se expuso en la introducción, el funcionamiento básico de la pila de combustible es que las moléculas de hidrógeno se disocian en dos protones y dos electrones en el compartimento anódico, atravesando los primeros el electrolito y circulando los segundos a través de la carga electrónica para llegar al cátodo generando la corriente eléctrica objetivo del dispositivo. Los caudales de las corrientes entrantes se pueden modificar a través de los caudalímetros o controladores de caudal volumétrico. Posteriormente, la corriente de hidrógeno se humidificará a través de un evaporador y la de aire a través de un saturador, tal y como se indica en la Figura 19. Una vez humedecidas, entran en la pila y circulan a través de los canales de gases dispuestos para ello.

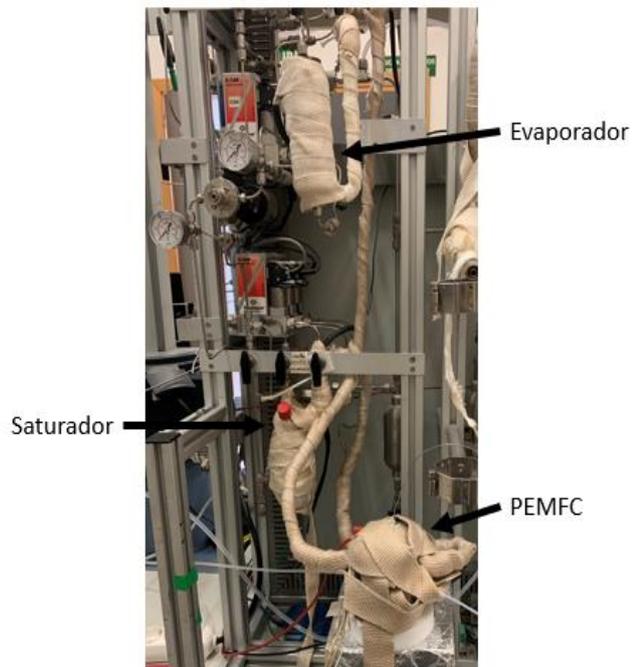


Figura 19. Dispositivo experimental real de la PEMFC

La forma de circular las dos corrientes es en co-corriente, desde arriba hacia abajo, para favorecer el desalojo del agua que pueda condensar en el interior de la pila.⁵² Ambas saldrán del dispositivo electroquímico y pasarán a través de un condensador con el propósito de que el agua

que contienen las dos corrientes gaseosas condense. Por un lado, la corriente de hidrógeno sale directamente al venteo de la instalación, mientras que la corriente de aire se hace pasar a través de un cromatógrafo de gases para verificar si ha habido alguna fuga de hidrógeno desde el compartimento anódico al catódico (fenómeno de *crossover*).

Dado que el funcionamiento de la pila no se produce a temperatura ambiente, es necesario un horno que la caliente a través de una manta calefactora que rodea al dispositivo. Para comprobar realmente cuál es la temperatura de la pila en el interior, se usa un lector de temperatura que permite verificar la temperatura de esta en diferentes puntos, ya que la placa de grafito se encuentra perforada con este propósito (Figura 20).

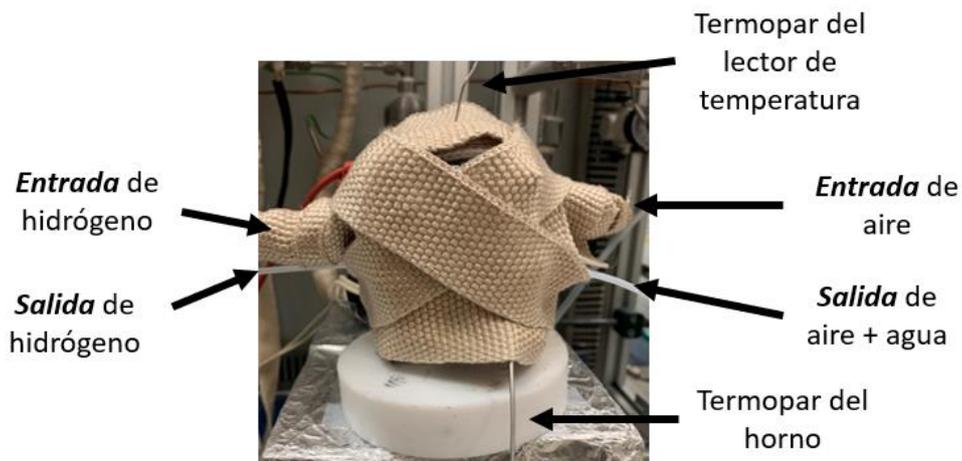


Figura 20. Entradas y salidas de la PEMFC.

La carga electrónica a la que se encuentra conectada la pila es el galvanostato/potenciostato que permite medir los valores de intensidad y voltaje necesarios para obtener las curvas de polarización e impedancia.

En cuanto a la monocelda utilizada para la experimentación, las partes son las que se pueden ver en la Figura 21.

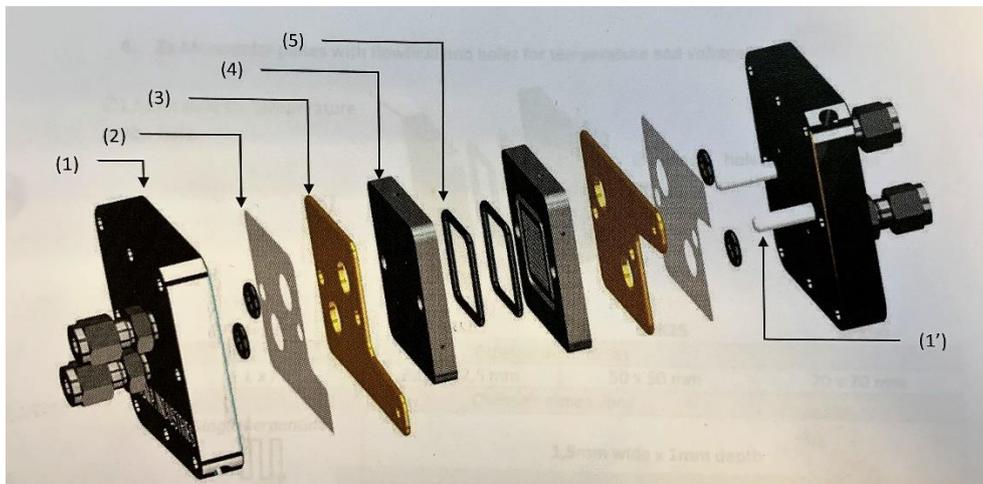


Figura 21. Componentes de la pila SquarePak SPK05.⁵³

Se pueden distinguir los siguientes componentes:

- (1) 2 placas de compresión de aluminio con dos conexiones de gas cada una
- (2) 2 láminas de aislante eléctrico de PTFE reforzado con fibra de vidrio
- (3) 2 colectores eléctricos de aleación de cobre, plata y oro
- (4) 2 placas monopolares de grafito con 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 y posee flujos de gases en cada placa con un serpentín de tamaño 1 mm ancho x 1 mm profundidad
- (5) 2 juntas tóricas para la MEA, cuyas dimensiones son 35 x 2 mm formado por EPDM, que es una goma formada por etileno y propileno principalmente.
- (1') 2 conducciones de plástico para el ensamblaje de la pila

En la Figura 22, se muestra la pila PEMFC utilizada señalando las partes anteriormente mencionadas.

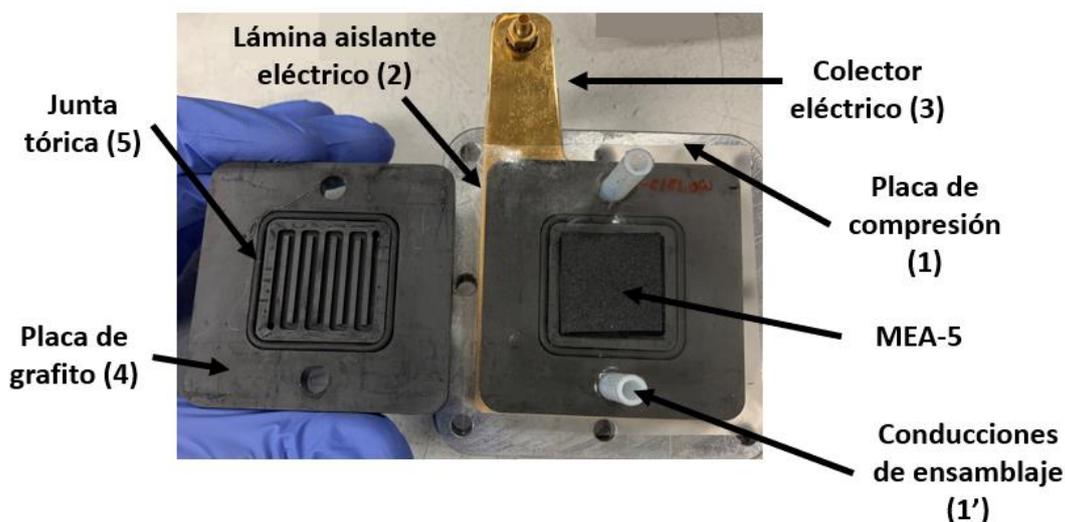


Figura 22. Pila PEMFC abierta desde el compartimento catódico.

La pila tiene un peso de 1.7 kg y unas dimensiones de 80 x 98.5 x 108 mm, incluyendo los accesorios. Además, el rango de uso es muy amplio, con temperaturas que pueden alcanzar desde 0 a 180 °C, una presión de 0 a 2 bar y una torsión en el apretado que puede soportar desde 0 a 3 N·m.

El apretado de los tornillos para cerrar la celda es uno de los factores críticos en el montaje, ya que una deficiencia en el mismo puede provocar que los gases reactivos fuguen del dispositivo. En este caso, se la sometió a una presión de apretado de 1 N/mm² en todas las muestras realizadas, con una llave dinamométrica que permite controlar el apriete. El esfuerzo de torsión se calcula a través de la siguiente fórmula, que aparece en la ficha técnica de la pila: ⁵³

$$C = 0.12 \cdot P + 0.12 \quad (26)$$

donde:

- P es la presión aplicada en la MEA en N/mm^2
- C es el torque en $\text{N}\cdot\text{m}$

Así, para una presión de 1 N/mm^2 , el torque aplicado con una llave dinamométrica a los tornillos es de $0.25 \text{ N}\cdot\text{m}$ para todas las muestras.

3.7. Parámetros del montaje experimental

Una vez la celda se encuentra cerrada y conectada a las conducciones pertinentes, tal y como marca el diagrama de flujo de la Figura 18, el procedimiento para cada una de las muestras probadas es el siguiente.

Detección de las fugas internas y externas al equipo

El hidrógeno es un gas altamente inflamable, por lo que las posibles fugas de este generan un grave riesgo de incendio o explosión. Así, antes de realizar cualquier medida, deben verificarse las posibles fugas de hidrógeno tanto externas como internas.

Para la verificación de fugas externas, se utiliza una mezcla de agua y jabón en forma de spray y un papel, además del detector de fugas de hidrógeno, que se mantiene al costado de la pila durante todos los experimentos.

En cuanto a las fugas internas, se usa el cromatógrafo de gases para verificar si realmente la membrana de Nafion es impermeable al hidrógeno. El procedimiento es el siguiente:

1. Se hacen circular 100 mL/min de H_2 por el compartimento anódico
2. Se hacen circular 100 mL/min de He por el compartimento catódico
3. Se espera 10 minutos para la estabilización del sistema
4. Se realizan 5 medidas con el cromatógrafo de gases

Si en el cromatograma no se detecta el hidrógeno, el gas no ha atravesado la membrana de Nafion y, por tanto, no existen fugas internas dentro de la pila.

Establecimiento de las temperaturas de operación del banco de pruebas

El hecho de que la reacción electroquímica alcance su óptimo entre los $70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$,^{2,9} desemboca en la necesidad de calentar el banco de pruebas en su totalidad para poder alcanzar este rango de temperaturas en el equipo. La temperatura de operación de la pila va a ser de $80 \text{ }^\circ\text{C}$. El calentamiento se va a realizar circulando 100 mL/min de H_2 por el compartimento anódico y 100 mL/min de aire por el compartimento catódico a circuito abierto.

Las partes del banco de pruebas que se van a calentar son las siguientes:

- La pila PEMFC se calienta desde temperatura ambiente hasta $80 \text{ }^\circ\text{C}$, a razón de $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$
- La temperatura del evaporador es de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, con el objetivo de generar vapor de agua a partir del agua del depósito y conseguir que el hidrógeno entrante se humedezca. La rampa de calentamiento es de $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$
- El saturador se rellena de agua y se calienta hasta los $70 \text{ }^\circ\text{C}$, a razón de $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$

- Las conducciones de entrada a la pila se calientan hasta 80 °C, que es la temperatura de esta. Las conducciones se calientan con una rampa de 5 °C/min.

Una vez que se llega a las condiciones arriba mencionadas, el sistema se deja estabilizar durante 1 hora.

Se usará una humedad del 100% en ambas corrientes gaseosas. Pese a que existe un porcentaje de humedad óptimo para cada sistema y cada material, cuando se quieren probar nuevos materiales para sustituir al platino, el porcentaje de humedad es una variable que se mantiene fija, siendo su valor habitual el 100%, asegurando una completa humidificación de la membrana.⁵⁴

Para ello, se ha de calcular por un lado el caudal de agua que debe de suministrarse desde el depósito y la temperatura a la que debe de encontrarse el saturador.

- Cálculo del caudal del evaporador

El cálculo se realiza a partir de un sencillo balance de materia, considerando que entran al compartimento anódico 100 mL/min H₂

$$100 \frac{\text{mL H}_2}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{22.4 \text{ mL H}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mL H}_2\text{O}}{1 \text{ g H}_2\text{O}} = 0.08 \frac{\text{mL H}_2\text{O}}{\text{min}}$$

- Cálculo de la temperatura del saturador

El cálculo se realiza a partir de la ley de Antoine, la cual permitirá conocer la temperatura a la que debe estar el saturador para que la humedad del gas saliente sea del 100%.

Considerando que entran al sistema 100 mL/min aire = 4.44 · 10⁻³ mol/min aire,

$$100 \frac{\text{mL aire}}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ mol aire}}{22.4 \text{ mL aire}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol aire}} = 4.44 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{min}}$$

Toda la experimentación se va a realizar a presión atmosférica (1 bar), por tanto, la presión del H₂O ha de ser la siguiente:

$$P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{bar}) = P_{T\text{sistema}}(\text{bar}) \cdot \frac{F_{\text{agua}}}{F_{\text{agua}} + F_{\text{gas}}} = 0.5$$

donde F_{agua} es el flujo molar de agua y F_{gas} el flujo molar de aire.

Sustituyendo en la ley de Antoine, con las constantes del agua líquida correspondientes ⁷, la temperatura a la que debería de estar el saturador es de 82°C. Sin embargo, dado que la temperatura para conseguir esa humedad supera la temperatura de las conducciones y la de la propia pila, lo cual podría suponer una posible condensación del agua con la que el aire se ha humedecido, se decide bajar el grado de humedad a un 75%, deviniendo en una temperatura del saturador de 72°C. El lado catódico no ha de estar tan húmedo como el lado anódico, ya que en este compartimento es en el que se genera agua durante la reacción, asegurándose de esta manera la humedad de la membrana.

Medidas electroquímicas de los catalizadores

Las medidas electroquímicas que se van a realizar durante esta experimentación son la curva de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Para que un catalizador funcione de manera óptima, este ha de ser activado. Mientras que, en otros ámbitos de la química, la activación se puede realizar por vía térmica, química o químico-térmica, en este caso la activación se va a hacer por vía eléctrica.⁵⁴ Son muchos los procedimientos que se pueden seguir para activar la celda, pero en esta experimentación se va a seguir el de Reis y colaboradores,⁵⁵ usando un voltaje de 0.6 V durante 2 horas. Así, el procedimiento experimental seguido es el siguiente:

1. Medida del OCV.
2. Aplicación de 0.6 V durante 2 h.
3. Medida del OCV de nuevo para comprobar si hay diferencia de potencial de la celda tras la activación
4. Medida de la curva de polarización. Se considera que la medida es estable y real tras obtener tres curvas similares.
5. Medida del espectro de impedancia electroquímica en el OCV. Se considera que la medida es estable y real tras obtener tres espectros similares.

Para la toma de medidas, se usa el software NOVA en combinación con Autolab PGSTAT100N. La curva de polarización se midió en modo barrido lineal voltamperometría galvanostática. La corriente de comienzo y final fue 0 y 799 mA, y los pasos de corriente fueron de 0.1 mA y velocidad de escaneo 0.5 mA/s. El número de puntos empleados fue de 760. Para los experimentos de impedancia electroquímica, las frecuencias aplicadas variaron desde 1000000 Hz hasta 0.3 Hz sin aplicación de corriente (medida en el OCV), tomándose 75 valores entre este rango con un paso de frecuencia de tipo logarítmico. La amplitud fue de 0.02 V.

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de los catalizadores

En este Trabajo Fin de Máster, se han sintetizado dos electrocatalizadores derivados del precursor $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4]$. Estos dos materiales se van a usar como catalizadores para la reacción de reducción del oxígeno usando aire como oxidante, lo cual permitirá conocer su actividad como cátodo de una pila de combustible de intercambio protónico.

4.1.1. Comprobación de la estructura del precursor $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4]$

Tras seguir el procedimiento de síntesis del artículo de Nguyen y colaboradores³⁹, se comprueba la estructura del compuesto a través de las siguientes técnicas.

Análisis químico

El análisis elemental es una técnica que proporciona el porcentaje de C, H y N que hay en una muestra, mientras que el ICP da información sobre el porcentaje de metal. En la Tabla 8, se muestran los resultados para el precursor de cobalto, pudiéndose comparar el porcentaje experimental obtenido del análisis del material sintetizado con el calculado a partir de la fórmula molecular obtenida a partir de la difracción de rayos X de monocristal del compuesto. Se ve así que ambos datos son prácticamente iguales.

Tabla 8. Análisis elemental e ICP del precursor $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4]$.

Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Análisis elemental			ICP (% Co)	
		% C	% H	% N		
$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Co}_4\text{N}_4\text{O}_{12}$	852.9	Experimental	39.720	3.978	6.388	26.911
		Calculado	39.422	3.754	6.570	27.700

^1H RMN

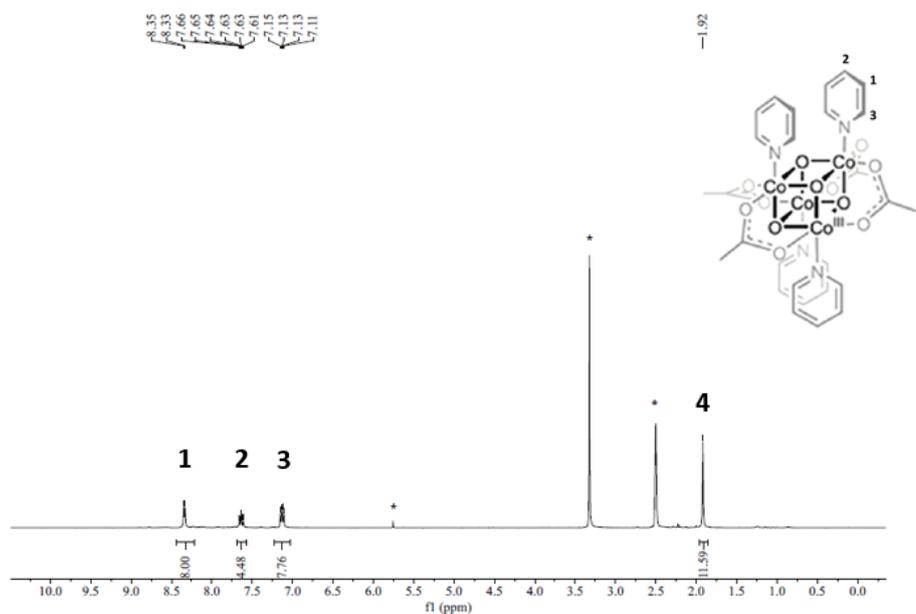


Figura 23. ^1H -RMN del precursor. *Señales del CH_2Cl_2 , agua y DMSO-d_6 , respectivamente.

En la Figura 23, se representa el espectro de RMN del precursor de cobalto. A campo bajo, en la región de los protones aromáticos, aparecen 3 señales (numeradas con 1, 2 y 3 en la Figura 23), que se asignan a los protones de los ligandos piridina. Por otro lado, a campo alto se aprecia la presencia una señal correspondiente a 12 protones alifáticos (4), que se asignan a los cuatro metilos de los ligandos acetato.

^{13}C RMN

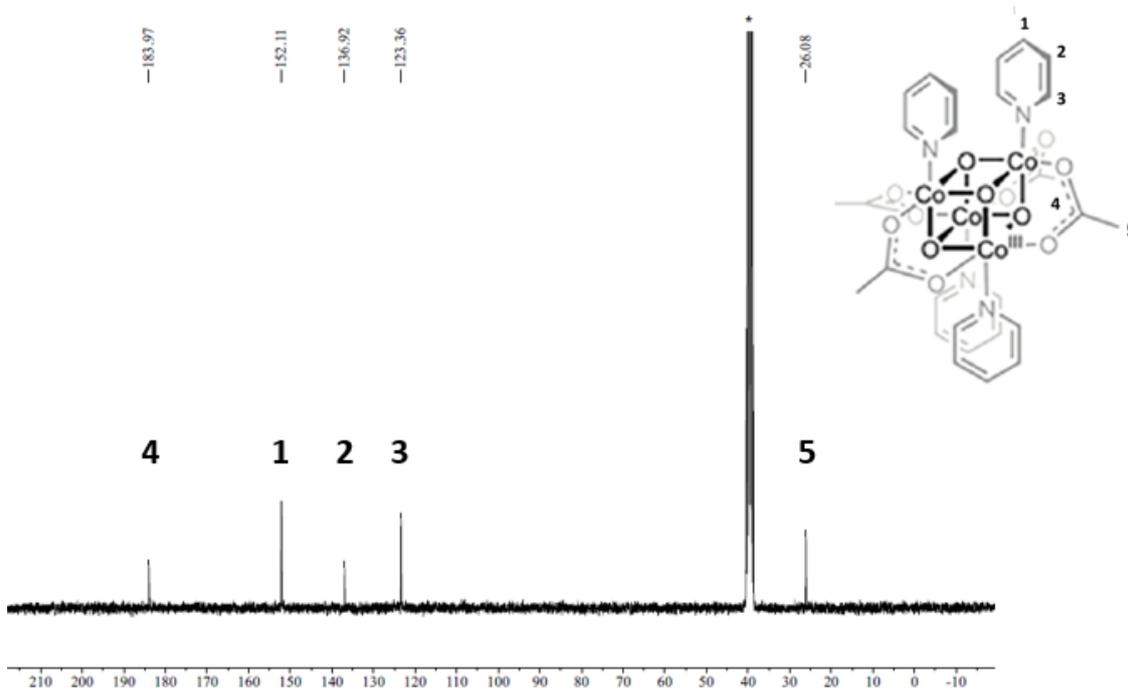


Figura 24. ^{13}C RMN del precursor. * Señal del $\text{DMSO-}d_6$.

En la Figura 24, se pueden observar los carbonos presentes en la estructura del precursor. Los carbonos 1, 2, 3 pertenecen a la molécula de la piridina, mientras que el carbono numerado como 4 pertenece al carbono del grupo carbonilo del acetato y el numerado como 5 pertenece al carbono metílico del acetato.

4.1.2. Caracterización del 2D-Co-MOF

Tras seguir el procedimiento de síntesis del artículo de Gutiérrez-Tarriño y colaboradores.²⁷, se comprueba la estructura del compuesto a través de las siguientes técnicas.

Análisis químico.

Los resultados de la composición de carbono, hidrógeno, nitrógeno y cobalto se pueden ver en la Tabla 9, así como la comparación con los valores calculados mediante difracción de rayos X.

Tabla 9. Análisis elemental e ICP del 2D-Co-MOF.

Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Análisis elemental			ICP (% Co)	
		% C	% H	% N		
C ₁₇ H ₁₁ CoN ₃ O ₄ C _{1.25} N _{0.25}	398.73	Experimental	55.07	3.05	10.77	15.05
		Calculado	55.12	2.77	11.40	15.03

Rayos X de polvo

En la Figura 25, se presenta el difractograma de rayos X de polvo medido para el catalizador 2D-Co-MOF, el cual permite comprobar que todo el catalizador presenta la misma estructura que el monocristal, del cual se puede simular su difractograma de rayos X a partir de los datos cristalográficos obtenidos del análisis del monocristal.

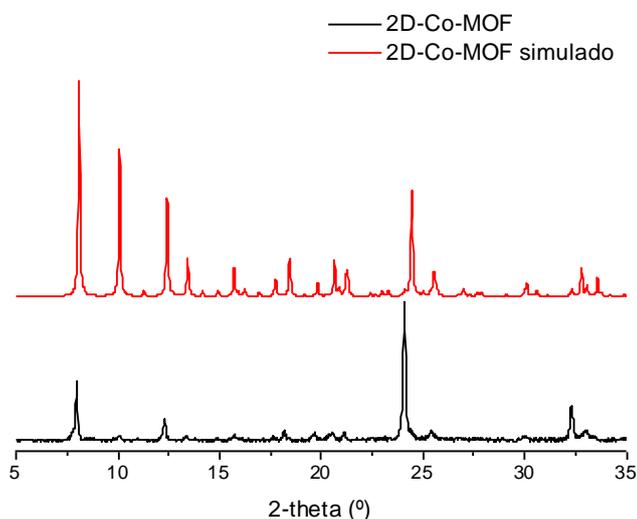


Figura 25. Patrón de difracción de rayos X de polvo del 2D-Co-MOF.

Espectroscopía Raman

En la Figura 26 se muestra el espectro Raman medido para el catalizador 2D-Co-MOF. La espectroscopía Raman permite conocer la estructura del material en el caso de que pierda su cristalinidad y no se pueda seguir su transformación por rayos X de polvo. Se puede ver en el espectro las bandas asociadas a la bipyridina (774, 1022, 1278 cm⁻¹), a los ligandos piridina coordinados axialmente (768, 1010, 1283 cm⁻¹) y a los grupos carboxilato (1289, 1426, 1546 y 1615 cm⁻¹).

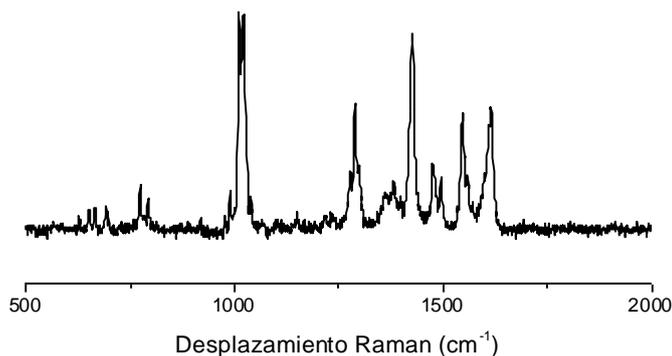


Figura 26. Espectro Raman del 2D-Co-MOF.

Análisis termogravimétrico

Se aplicó la técnica de análisis termogravimétrico bajo una atmósfera de aire para la evaluación de la estabilidad térmica del catalizador. A través de la línea rosa se pueden observar los cambios de masa en porcentaje que sufre el catalizador a medida que aumenta la temperatura.

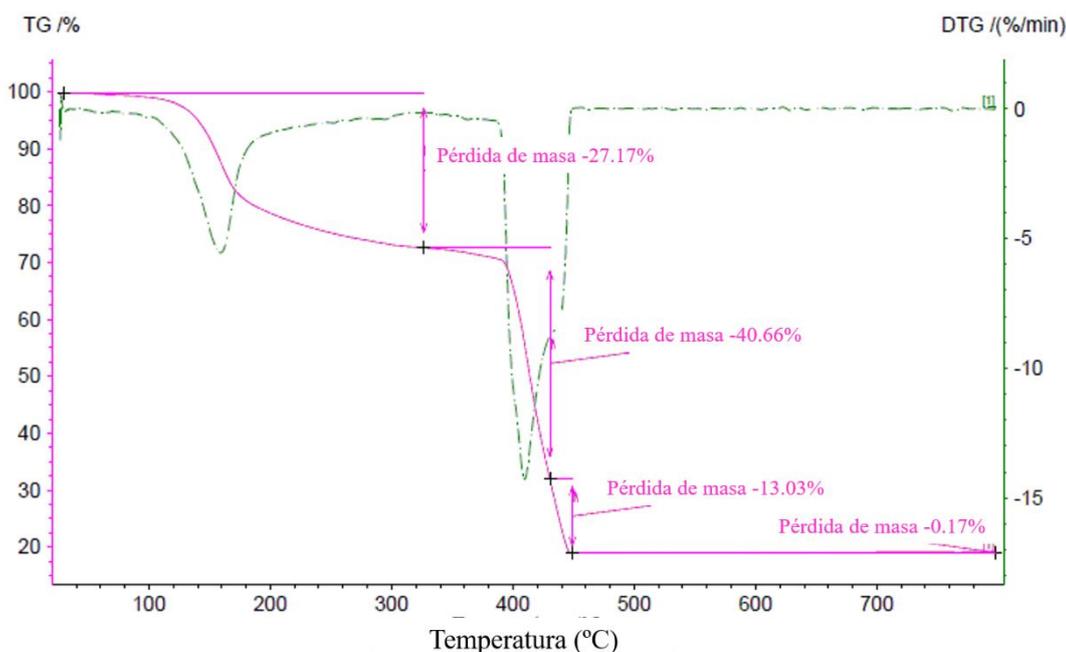


Figura 27. Análisis termogravimétrico de 2D-Co-MOF.

Se pueden observar así en la Figura 27 tres pérdidas de peso principales. La primera pérdida se produce alrededor de los 150 °C, que corresponde a la eliminación del disolvente que se encuentra ocluido en los poros del material. Posteriormente, las otras dos pérdidas de masa se producen alrededor de los 400 °C y se encuentran solapadas. Dichas pérdidas se pueden asociar a la pérdida de las piridinas coordinadas y al resto de los ligandos orgánicos.

Para comprobar este cambio que se produce a 150 °C, se somete al material a un calentamiento constante en un horno durante 24 h a 150 °C y posteriormente se mide un rayos X de polvo para ver cómo influye la temperatura en la estructura cristalina del material.

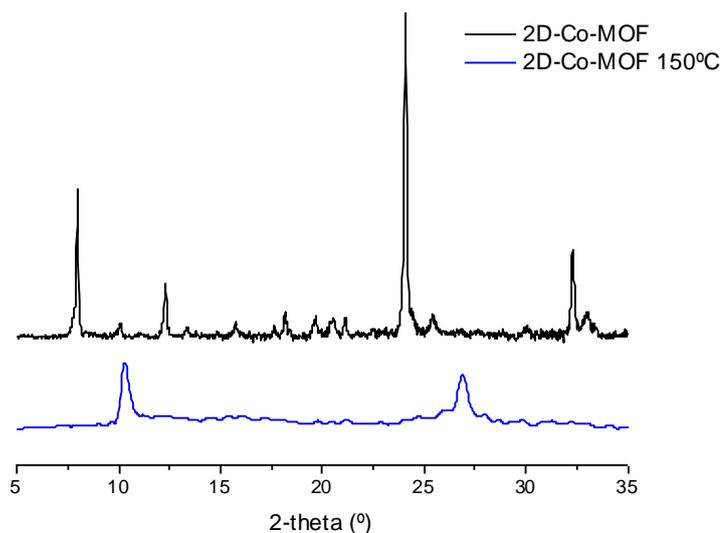


Figura 28. Patrón de difracción de rayos X de polvo del 2D-Co-MOF (negro) y del 2D-Co-MOF tras haber estado 24 horas a 150 °C (azul).

El difractograma de rayos X del material tras someterlo durante 24h a una temperatura de 150 °C en aire (Figura 28) muestra cómo este pierde su cristalinidad tras este tratamiento. Esta alteración en la estructura supone la pérdida de todas las ventajas que tiene el material, dejando de ser activo.

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Con el objetivo de conocer la morfología del catalizador, el 2D-Co-MOF se estudió por microscopía electrónica de barrido. Tal y como se ve en la Figura 29, los cristales del material presentan una morfología hexagonal.

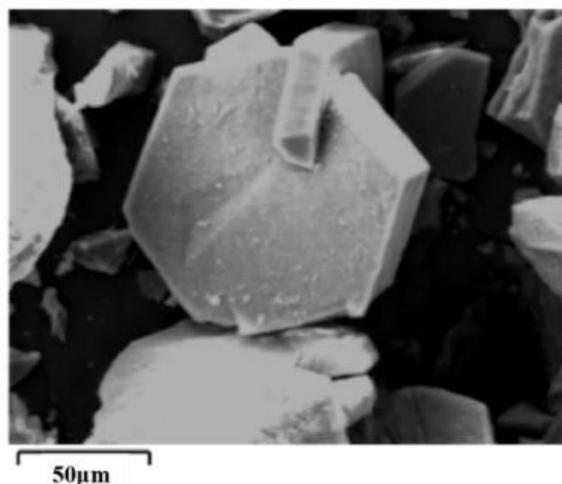


Figura 29. Imagen de FESEM del 2D-Co-MOF.

4.1.3. Caracterización del 2D-Co-MOF/C al 10% Co

La síntesis del catalizador 2D-Co-MOF presentado en el apartado anterior, se llevó a cabo introduciendo carbono directamente en el autoclave con el fin de hacer crecer las láminas del MOF sobre el soporte carbonoso con el objetivo de aumentar la conductividad del catalizador. A continuación, se presenta su caracterización.

Análisis químico

En este caso, dado que el material es de naturaleza carbonosa, no se puede determinar por ICP la cantidad de cobalto existente, ya que el soporte carbonoso no se disgrega por completo. Sin embargo, sí que se puede conocer la cantidad de C, H y N a través de la técnica del análisis elemental, siendo el resultado un 66.86%, 8.11% y 2.30%, respectivamente.

Rayos X de polvo

En la Figura 30 se puede comprobar como el nuevo catalizador sintetizado con carbono *in situ*, 2D-Co-MOF/C, presenta los picos característicos del catalizador 2D-Co-MOF, indicando que el catalizador ha crecido sobre el soporte carbonoso.

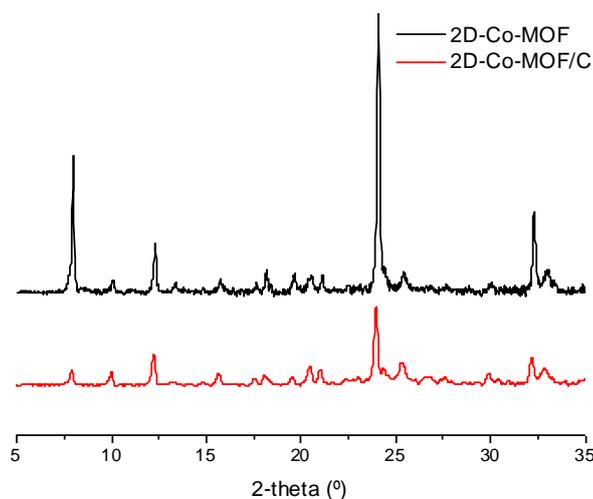


Figura 30. Patrón de difracción de rayos X de polvo del 2D-Co-MOF (negro) y 2D-Co-MOF/C (rojo).

Espectroscopía Raman

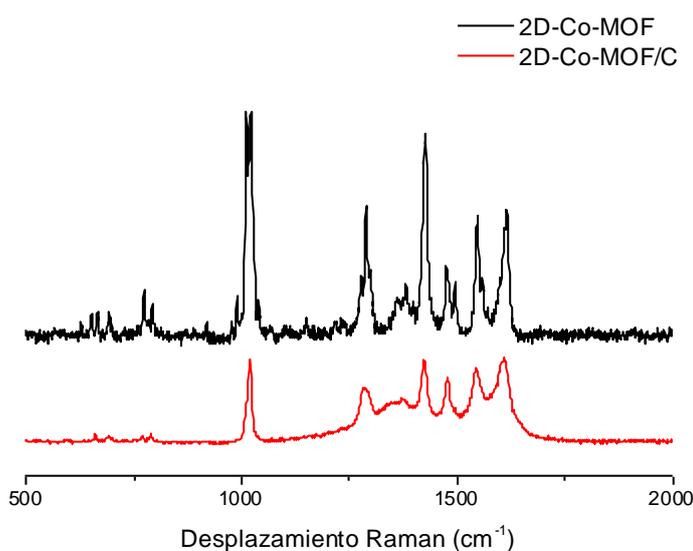


Figura 31. Espectro Raman del 2D-Co-MOF (negro) y 2D-Co-MOF/C (rojo).

En la Figura 31, se puede comprobar como el 2D-Co-MOF/C presenta los picos característicos del catalizador 2D-Co-MOF, además de mostrar una contribución alrededor de 1500 cm^{-1} correspondiente a la estructura del carbono grafitico del soporte.

Análisis termogravimétrico

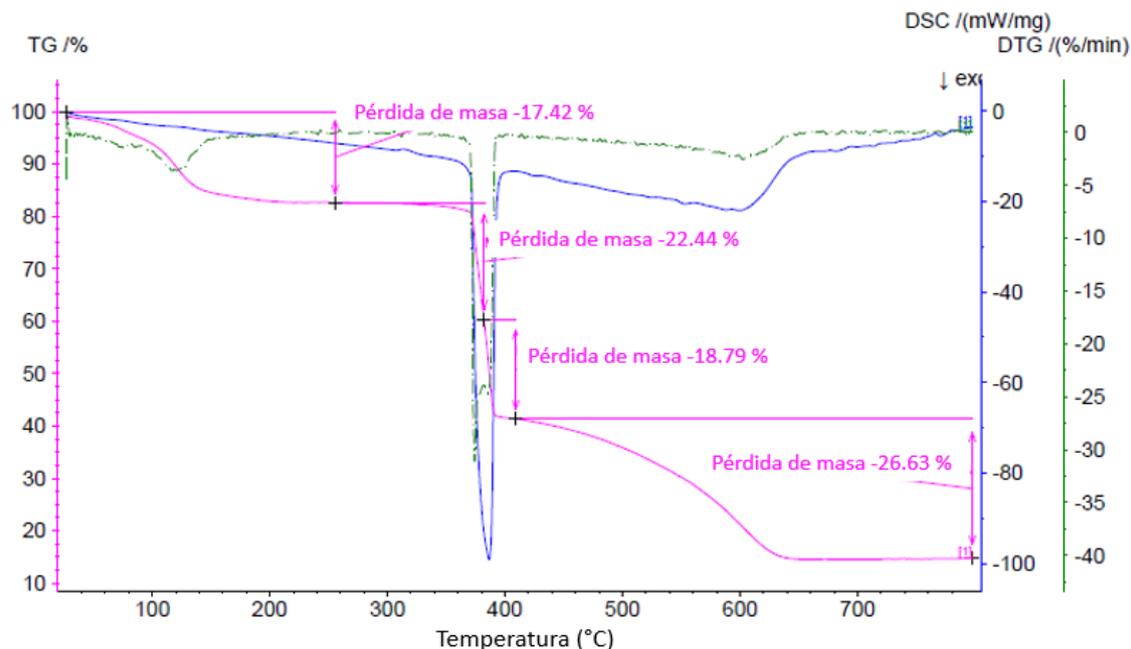


Figura 32. Análisis termogravimétrico de 2D-Co-MOF/C.

En la Figura 32 se puede comprobar como el análisis termogravimétrico del material 2D-Co-MOF/C es semejante al 2D-Co-MOF, ya que también presenta a alrededor de los 150 °C una pérdida de masa asociada al disolvente ocluido en el material y alrededor de los 400 °C dos pérdidas de masa solapadas. Para este material se observa además una pérdida de masa alrededor de 600 °C asociada a la combustión del Carbon Vulcan XC-72R, que actúa como soporte del catalizador.

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Se puede ver para el 2D-Co-MOF/C como se disponen las láminas del catalizador de cobalto con las láminas de carbono, lo que, en principio, mejorará la conductividad del material.

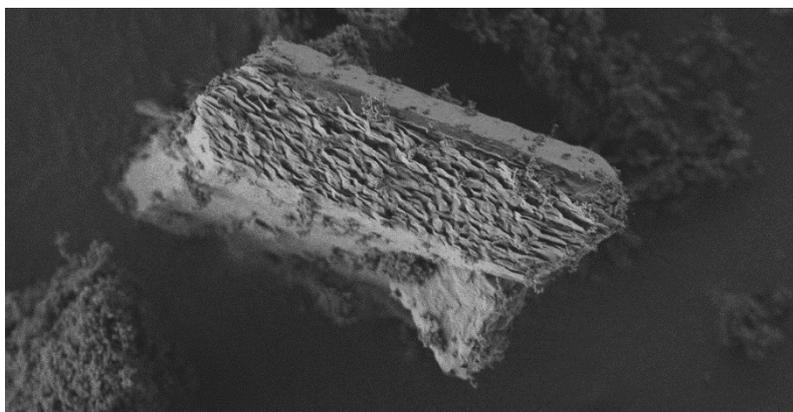


Figura 33. Imagen de FESEM del 2D-Co-MOF/C.

4.2. Selección del aglutinante de la tinta electrocatalítica

La tinta electrocatalítica es la parte de la pila de combustible donde se encuentra el catalizador de las semirreacciones y su composición es clave para conseguir un buen depósito sobre la capa difusiva de gases y acceso de los gases reactivos a los catalizadores.

El primer paso de esta etapa experimental consiste en la síntesis de una tinta sin aglutinante con el objetivo de conocer cómo se distribuye el catalizador, el Carbon Vulcan XC-72R y el Nafion, antes de depositarse sobre la GDL. Su análisis se realiza mediante la técnica FESEM. Las cantidades utilizadas para la síntesis de dichas tintas fueron descritas en la Tabla 4 de la Sección Experimental. Tal y como se puede observar en el análisis EDX de la Figura 34, el cobalto no se detecta. La razón es que el metal está en el interior de la muestra y por eso, con un voltaje de 2 kV, solo se ve la parte superficial de esta: carbono procedente del Vulcan, oxígeno y Flúor procedente del Nafion.

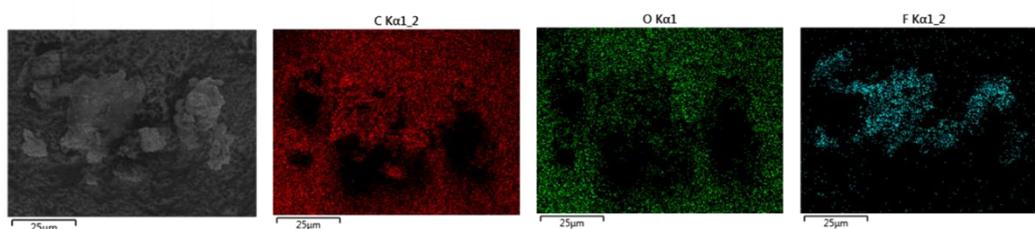


Figura 34. Imágenes de FESEM y análisis EDX de la tinta sin aglutinante. Muestra medida a 2 kV.

En la Figura 35 se puede ver, al aplicar un voltaje de 15 kV, que el cobalto se encuentra en el interior de la muestra y de forma homogéneamente distribuido, evitando la formación de aglomerados en puntos concretos del sólido, hecho que se quiere evitar por la posible reducción del área activa del catalizador en la reacción de reducción del oxígeno.

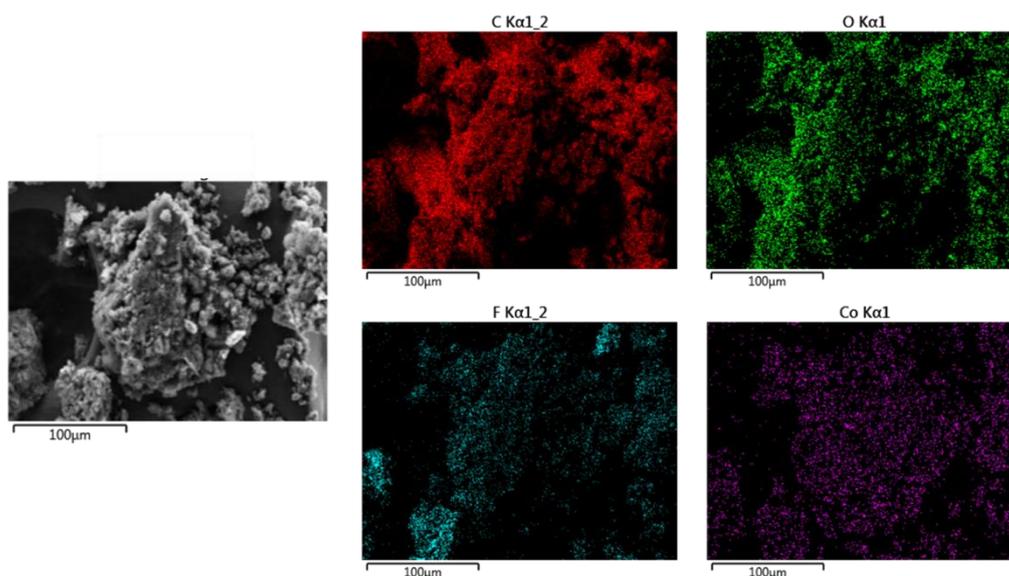


Figura 35. Imágenes de FESEM y análisis EDX de la tinta sin aglutinante. Muestra medida a 15 kV.

Cabe recordar que la adición de un aglutinante a la tinta electrocatalítica se hace para mejorar su deposición mediante la técnica serigráfica. El problema que presenta la tinta sin aglutinante es su baja viscosidad y falta de consistencia.

El primer aglutinante estudiado fue el PTFE sólido. Pese a que, como se ve en la Figura 36, se consigue una distribución homogénea del cobalto en la muestra y no existe una diferencia reseñable con respecto a la muestra sin aglutinante, el hecho de añadirle PTFE sólido en el momento del mezclado de los reactivos no supone una mejora excesiva en la deposición serigráfica. Por tanto, el PTFE en estado sólido se descarta como aglutinante.

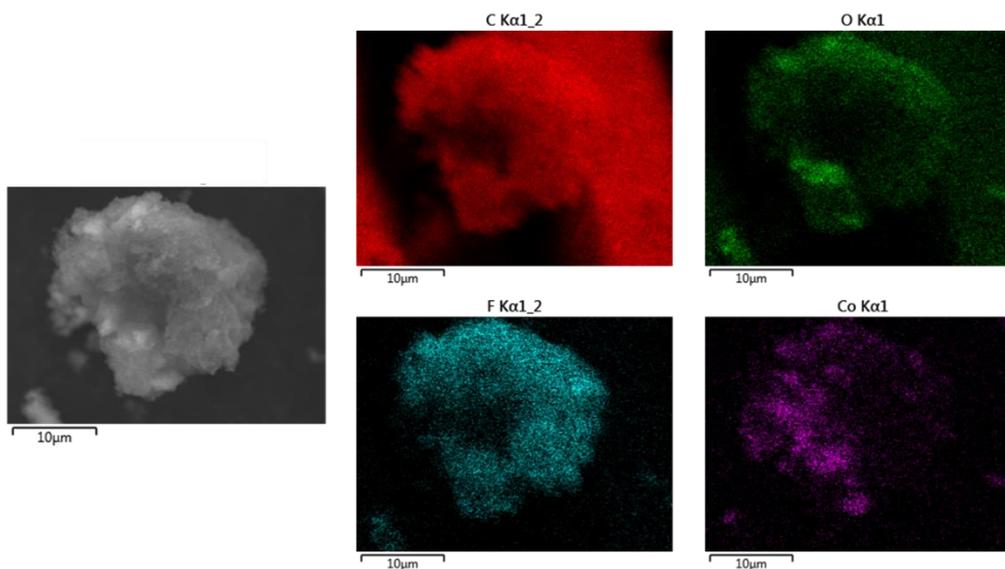


Figura 36. Imágenes de FESEM y análisis EDX de la tinta usando PTFE sólido como aglutinante. Muestra medida a 15 kV.

El siguiente aglutinante utilizado fue el ZVAR-4969, con el que sí que se consiguió una correcta deposición de la tinta electrocatalítica sobre el área activa de la GDL. Otro aspecto a tener en cuenta en lo referente al depósito de dicha tinta es la distribución del cobalto en la capa difusiva de gases, ya que el metal debe mantenerse en la parte superior de esta y no filtrar hacia las fibras de carbono. El catalizador debe permanecer lo más próximo al electrolito, el Nafion, y no moverse hacia la parte hidrófoba de la GDL. Si esto sucediera, el contacto de los gases con los catalizadores en zonas alejadas al electrolito provocaría que, en el lado anódico, los protones generados no atravesaran la membrana y los electrones tuvieran problemas para recorrer el circuito externo. Las pérdidas en este caso serían inasumibles y la eficiencia baja, ya que en el lado catódico no se recibirían los protones y electrones necesarios para la semirreacción de reducción del oxígeno.

Para conocer la localización del cobalto en la GDL, se recurre de nuevo a la técnica de microscopía FESEM. Para preparar la muestra, se introduce la misma durante 1 minuto en nitrógeno líquido y se le realiza un corte con una tijera, con el propósito de obtener una imagen transversal de la GDL y la capa catalítica sobre esta y estudiar dicha distribución. El nitrógeno líquido ayuda a la visualización de las fibras de carbono, ya que, en caso contrario, se verían solo fibras de carbono cortadas y se impediría ver de forma limpia la morfología. Tal y como se puede ver en la Figura 37, el cobalto se sitúa en la zona deseada.

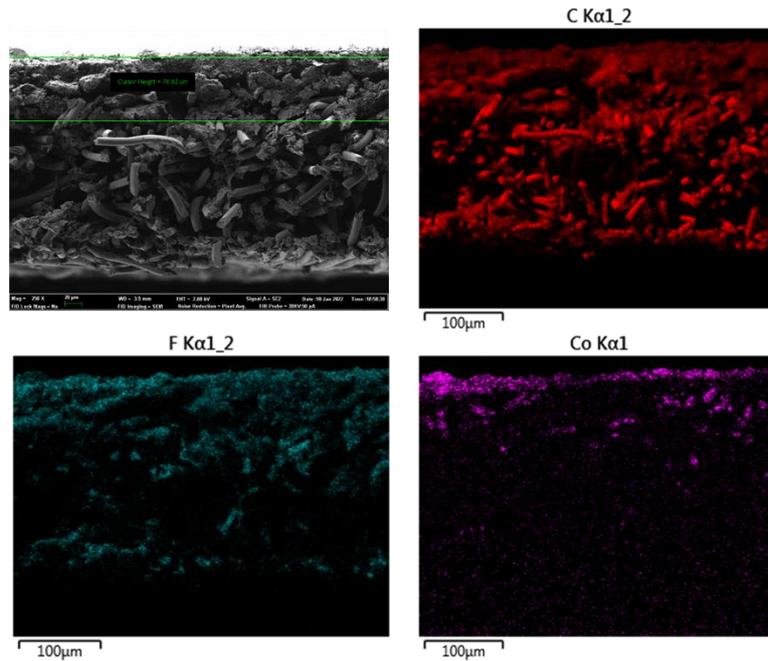


Figura 37. Imágenes de FESEM y análisis EDX de la tinta usando ZVAR-4969 como aglutinante. Muestra medida a 20 kV.

El último aglutinante estudiado fue la polivinilpirrolidona (PVP). En la Figura 38, se puede apreciar que el cobalto está bien depositado en la parte superior de la GDL. Además, la colocación de la capa catalítica mediante la técnica de serigrafía mejora al añadir el PVP, al igual que con el ZVAR-4969, siendo posible su extensión sobre toda la zona de electrodo.

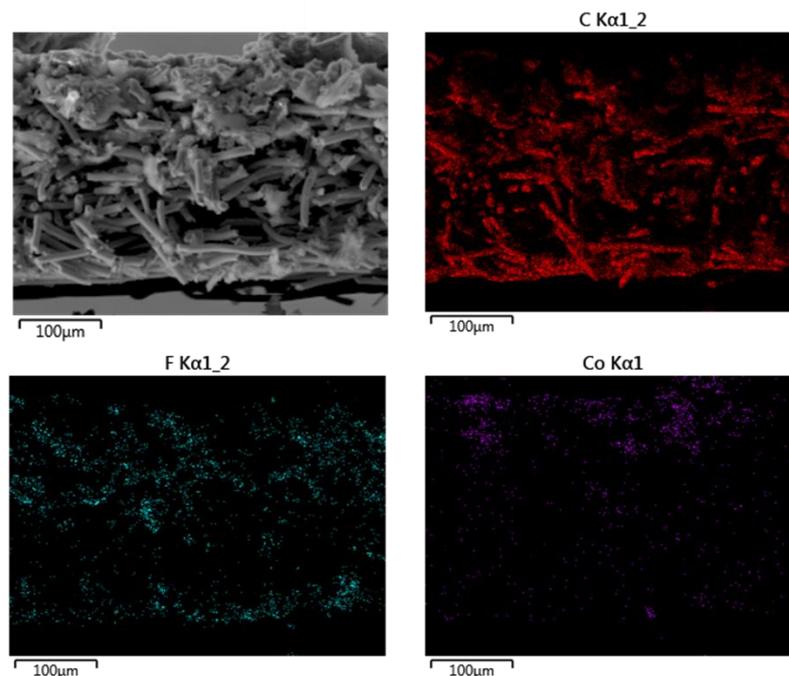


Figura 38. Imágenes de FESEM y análisis EDX de la tinta usando PVP como aglutinante. Muestra medida a 20 kV.

Por otro lado, un factor determinante es el espesor de la capa catalítica. Mientras que en el caso de electrodos de Pt/C, el espesor varía entre 1 y 10 μm , para los catalizadores libres de Pt este espesor oscila entre los 30 y los 100 μm .³⁶ En la Figura 39, se ve como ambos espesores tanto para el ZVAR-4969 y para el PVP están dentro de los límites recomendados.

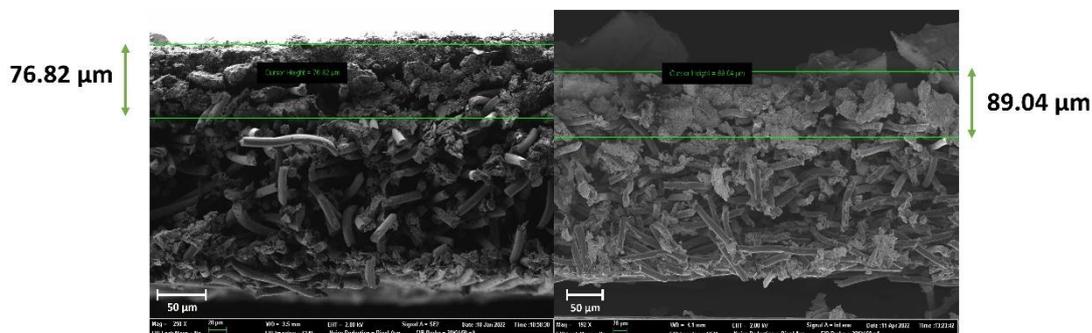


Figura 39. Comparativa de los espesores de la capa catalítica al usar ZVAR-4969 (izquierda) y PVP (derecha).

Ambos aglutinantes cumplen los tres requisitos necesarios para utilizarse en la síntesis de una tinta electrocatalítica: mejora de la reología de la tinta, depósito del cobalto en la parte superior de la GDL y espesor adecuado.

Tanto el ZVAR-4969 como el PVP son dos aglutinantes usados en la síntesis de tintas electrocatalíticas donde los catalizadores pueden soportar altas temperaturas. Sus temperaturas de ebullición son 192 $^{\circ}\text{C}$ y 218 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Sin embargo, esta tinta no se puede calentar hasta estas temperaturas debido a la pérdida de la estructura cristalina del material catalizador. No existe una gran diferencia en el corte transversal utilizando un aglutinante u otro, aunque sí que se puede percibir que en las muestras con ZVAR-4969 hay una ligera cementación por parte del aglutinante, lo cual puede provocar un acceso deficiente por parte de los gases reactivos a los sitios activos de los catalizadores. Así, el aglutinante escogido para las tintas electrocatalíticas es el PVP.

4.3. Optimización del proceso de *Hot Pressing*

Para la selección de la temperatura y la presión óptima de prensado en caliente, se realiza un estudio morfológico de la microestructura de la unión de la GDL con la membrana de Nafion N117 mediante la técnica FESEM usando las variables presentadas en la Tabla 7.

El objetivo de este estudio es verificar como interactúan las fibras de carbono con la membrana de Nafion. Una presión excesiva supondría que estas fibras atravesasen la membrana entrando en contacto con el electrodo contrario, lo cual provocaría un cortocircuito. Una alta presión también puede provocar que las fibras de carbono estén demasiado aplastadas reduciendo la porosidad de la GDL y dificultando que los gases difundan hasta la capa catalítica. Por otro lado, una presión insuficiente dará lugar a un mal contacto entre la capa catalítica y la membrana, lo cual devendrá en una respuesta electroquímica baja, ya que el contacto catalizador-electrolito no será el adecuado.

Los resultados experimentales se muestran en la Figura 40. A una temperatura de 120 $^{\circ}\text{C}$, un tiempo superior a 1 minuto, tanto para 4 y 8 kN, suponía que la GDL se rompiera al intentar separarse del troquel. Así, estas últimas muestras no fueron medidas a través de FESEM.

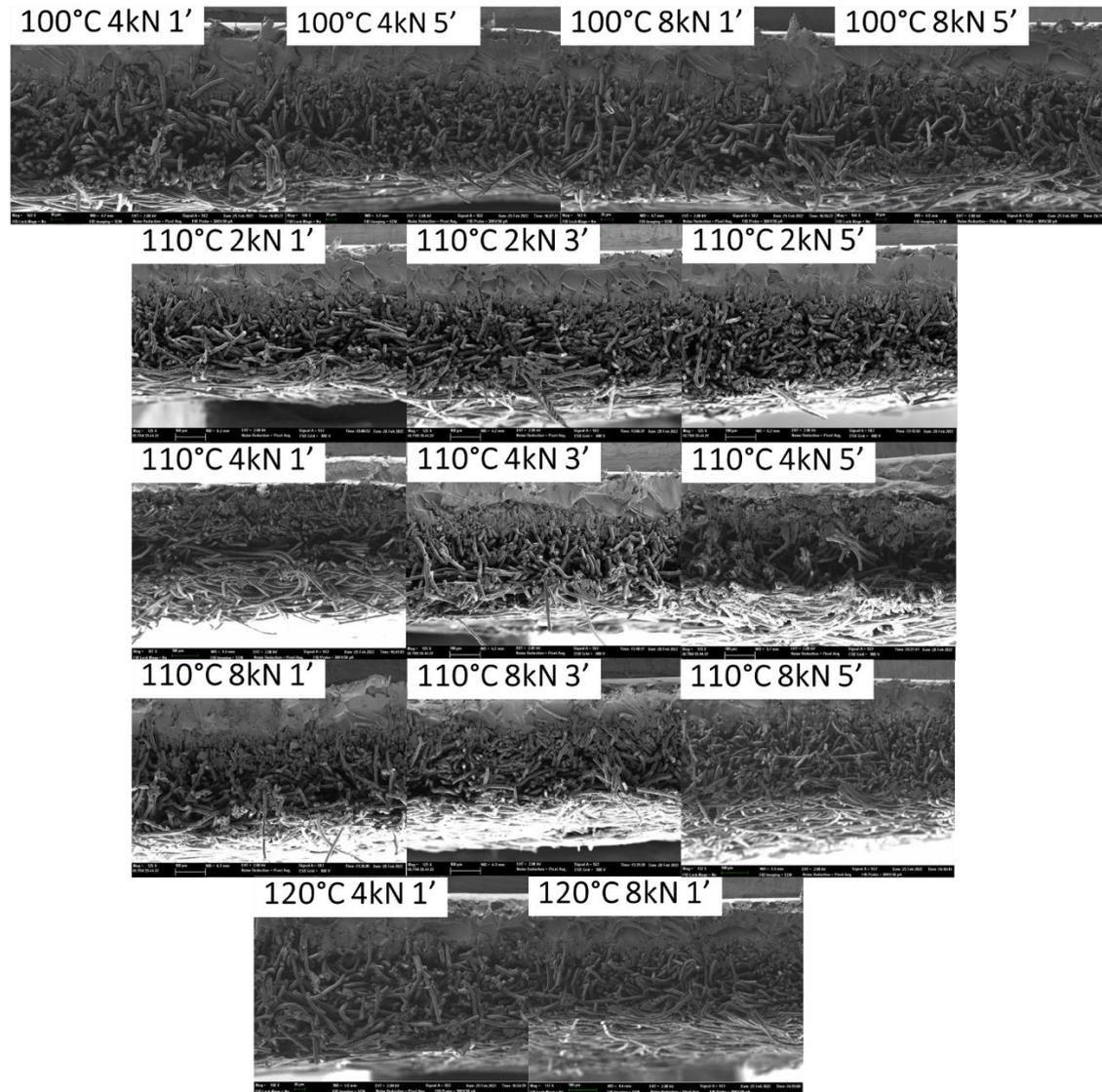


Figura 40. Imágenes FESEM de la adherencia de la GDL a la membrana Nafion a diferentes condiciones de temperatura, presión y tiempo.

Los factores a analizar a partir de los resultados obtenidos en microscopía son tres: temperatura, presión y tiempo.

En cuanto a la temperatura, para 100 °C se puede observar una GDL donde alguna fibra de carbono sí que atraviesa la membrana o hay un excesivo espacio entre dichas fibras, lo que puede provocar que la GDL se rompa en cualquiera de los sucesivos pasos del proceso. Para 120 °C, la adherencia no es la adecuada entre la GDL y la membrana de Nafion. Así la temperatura elegida son 110 °C.

En cuanto a la presión utilizada, a la vista de los resultados de microscopía, la presión de 4 kN, muestra huecos excesivos en la GDL en todos los casos, lo cual acabará provocando una ruptura de la misma. En el caso de los 8 kN, se puede observar que utilizando tiempos de 3' y 5' comparado con 1', la membrana de Nafion 117 ya no tiene ese espesor de 117 μm original, ya que la elevada presión en combinación con el tiempo ha provocado en ella una entrada superior a la esperada de las fibras de carbono de la GDL. Así, la presión elegida es la de 2 kN.

En cuanto al tiempo de prensado, no se observan diferencias claras entre las tres muestras de 110 °C – 2 kN. Por ello, se escoge un tiempo de 3 minutos, como punto intermedio.

Así, las condiciones óptimas de prensado en caliente son:

- Temperatura: 110 °C
- Presión: 2 kN
- Tiempo de prensado: 3 minutos

4.4. Curvas de polarización y potencia

La curva de polarización (i-E) y la de potencia, derivada de esta primera, permiten conocer los diferentes estados estacionarios en los que puede trabajar la pila de combustible. En este apartado, se presentan los resultados obtenidos para los cuatro electrodos con diferentes proporciones de aglutinante del MOF de cobalto y también los correspondientes a los del platino sobre carbono, con la misma cantidad de aglutinante.

A la hora de medir las curvas de polarización, es importante que el dispositivo electroquímico se encuentre en demanda de corriente, es decir, que se genere una corriente eléctrica al aplicar un voltaje. Gráficamente esto se observa con una disminución del voltaje a la vez que aumenta la corriente.

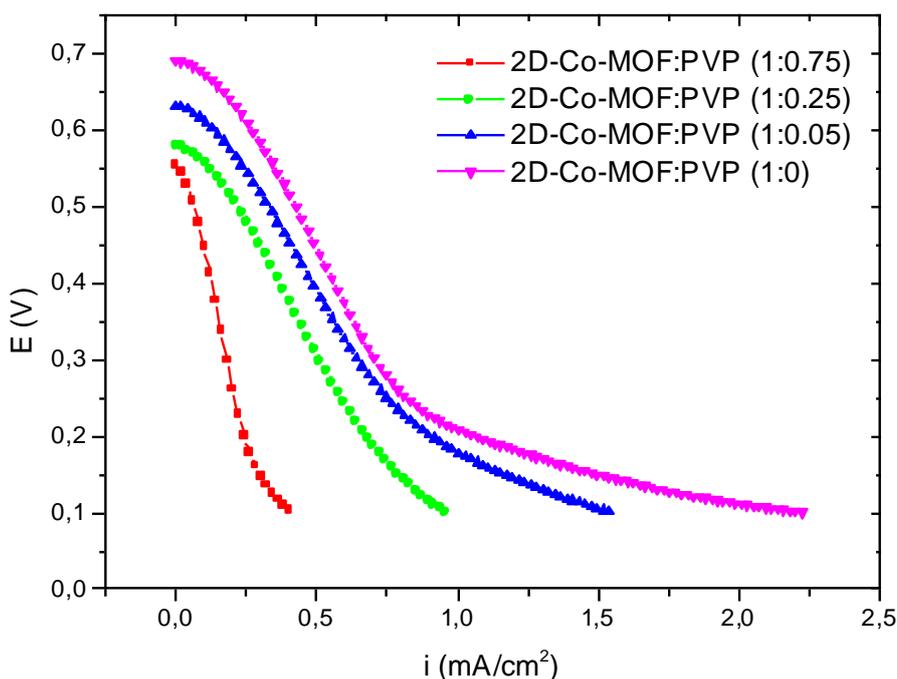


Figura 41. Curvas de polarización de una PEMFC usando como electrocatalizador 2D-Co-MOF y diferentes proporciones de aglutinante PVP.

La Figura 41 muestra las curvas de polarización de una PEMFC usando como electrocatalizador 2D-Co-MOF y diferentes proporciones de aglutinante PVP. Se puede ver como el aglutinante tiene un efecto importante en la actividad electroquímica de los catalizadores: a medida que se reduce la cantidad de PVP, la respuesta electroquímica mejora. Al no poder retirar el aglutinante

añadido de la capa catalítica mediante calentamiento, parte de él bloquea los sitios activos de los catalizadores impidiendo que los gases reactivos lleguen a ellos para que se produzca de forma satisfactoria la reacción.

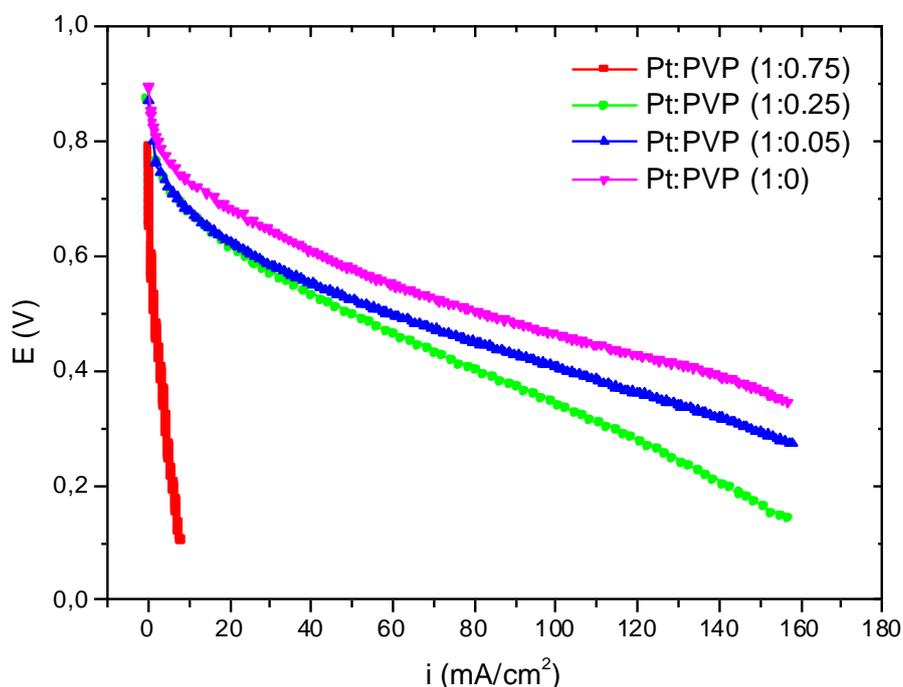


Figura 42. Curvas de polarización de una PEMFC usando como electrocatalizador Pt/C y diferentes proporciones de aglutinante PVP.

Para el caso del catalizador de platino, mostrado en la Figura 42, se obtiene la misma conclusión que para el cobalto: el aglutinante añadido supone un perjuicio para la actividad electroquímica. De hecho, en este metal el efecto es notable para la máxima cantidad de aglutinante utilizada (1:0.75), que presenta una caída de potencial brusca, con respecto al resto de las proporciones con un mejor resultado.

Una vez analizado el efecto del aglutinante en las curvas de polarización, se procede a analizar la morfología de las mismas. En la Figura 43, se puede observar como para el catalizador de cobalto hay una caída del potencial entre 0.2 V y 0.7 V, debido a la polarización por activación, ya que la forma de la gráfica en estos dos tramos es logarítmica, tal y como indica la Ecuación (22). Posteriormente, a partir del potencial de 0.2 V, la polarización es óhmica, ya que se observa una línea recta, correspondiente a la Ecuación (23). Se explican así las bajas intensidades alcanzadas por el MOF de Cobalto, debido a la notable caída de potencial por la polarización por activación. Este término depende directamente del coeficiente de transferencia de carga y de la densidad de la corriente de intercambio, cuyo valor es bajo, tal y como se puede ver en la curva de polarización.

Para el caso del platino, la morfología coincide con la mostrada en bibliografía, tal y como se puede observar en la Figura 4. Al principio se puede observar una pequeña caída de potencial por la polarización por activación hasta aproximadamente 0.75 V desde el OCV, sucediéndose después la zona de polarización óhmica o resistiva. En este caso, no se puede observar la polarización por concentración, ya que la máxima corriente a registrar por el Autolab fue de 799 mA. Sin embargo, sí es notable la comparación de ambos materiales en la Figura 43Figura 44,

donde se puede observar la gran caída de potencial por activación para el MOF de cobalto y el buen funcionamiento del platino, tal y como se encuentra descrito (nótese la escala en el eje de abscisas).

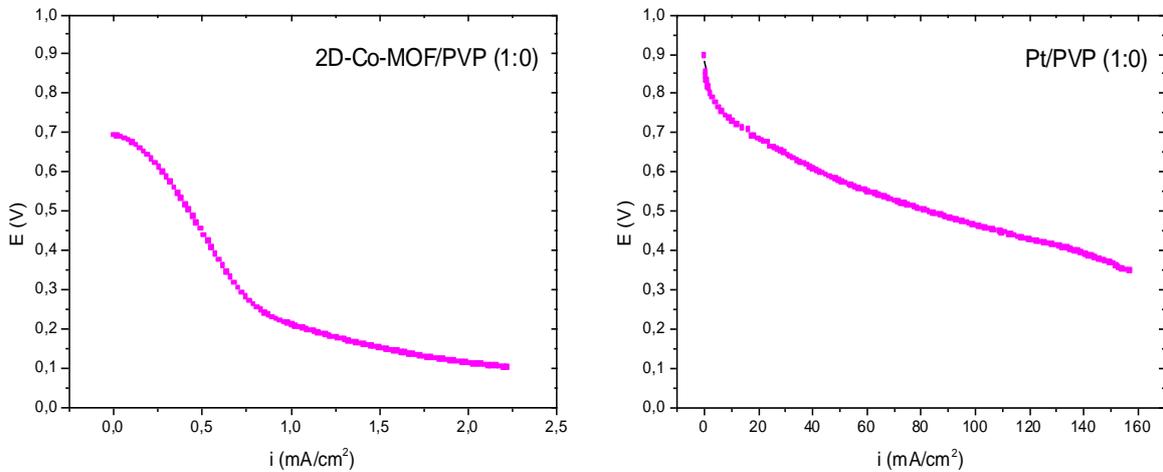


Figura 43. Curvas de polarización para el 2D-Co-MOF (izquierda) y el Pt/C (derecha) sin aglutinante.

En la Figura 44, se puede ver en una misma gráfica la comparación de las curvas de polarización para el caso del MOF de cobalto y del platino sobre carbono. Para las primeras, la caída de potencial por activación en la parte izquierda de la gráfica es evidente, mientras que las segundas muestran el comportamiento esperado por comparación con la literatura para un electrodo de referencia como el Pt.

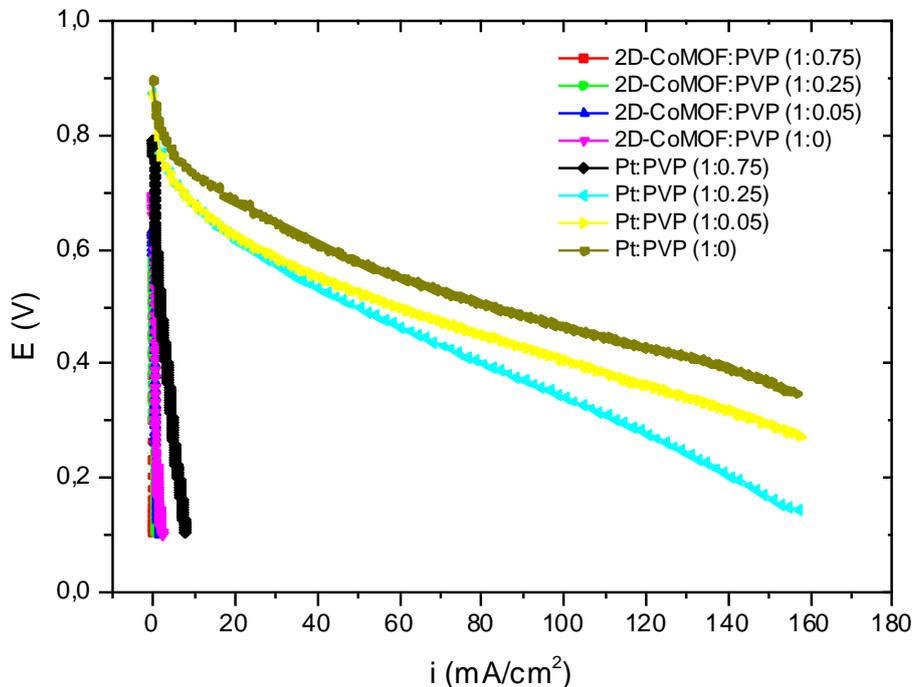


Figura 44. Comparativa de las curvas de polarización entre el 2D-Co-MOF y el Pt/C usados como electrocatalizadores.

Una vez caracterizado electroquímicamente el catalizador 2D-Co-MOF y visto que presenta mayor actividad electrocatalítica en ausencia de aglutinante, se prueba en la celda

electroquímica el mismo MOF de Cobalto, pero que se ha hecho crecer directamente sobre carbono, 2D-Co-MOF/C.

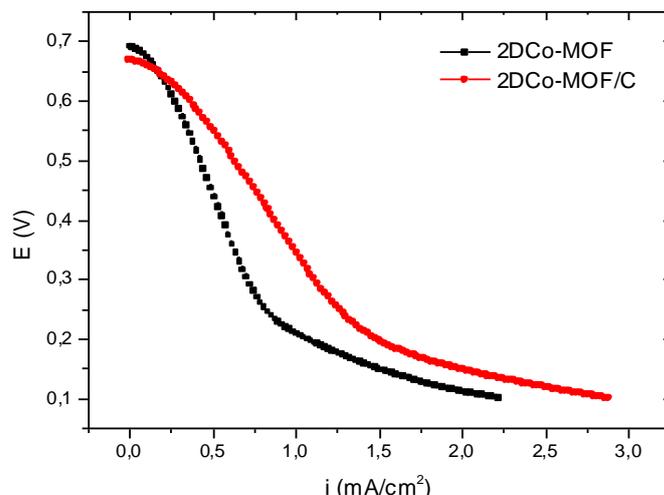


Figura 45. Curva de polarización para el 2D-Co-MOF y 2D-Co-MOF/C.

En la Figura 45, se puede ver cómo hay una mejora en la curva de polarización del MOF de cobalto soportado sobre carbono con respecto al que no se ha hecho crecer sobre él. En cuanto a la morfología de la curva de polarización, el problema sigue siendo el mismo: la polarización por activación hace que el potencial caiga bruscamente antes de alcanzar la zona óhmica.

Para hacer una correcta comparación de los dos catalizadores, se extrae la densidad de corriente generada por cada uno de ellos a un voltaje de referencia, habitualmente 0.6 V, permitiendo así conocer la magnitud de diferencia existente.

Tabla 10. Comparativa de parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización. NHE: Standard Hydrogen Electrode (electrodo estándar de hidrógeno).

Metal	M : A	OCV (V)	i (A/cm ²) @ 0.6 V vs. NHE	i_g (A/g) @ 0,6 V vs. NHE
2D-Co-MOF	1 : 0.75	0.575	-	-
	1 : 0.25	0.601	$1.98 \cdot 10^{-5}$	0.352
	1 : 0.05	0.621	$1.26 \cdot 10^{-4}$	0.422
	1	0.721	$2.76 \cdot 10^{-4}$	0.922
2D-Co-MOF/C	1	0.668	$3.62 \cdot 10^{-4}$	1.21
Pt	1 : 0.75	0.791	$8.33 \cdot 10^{-4}$	2.78
	1 : 0.25	0.874	$2.21 \cdot 10^{-2}$	73.8
	1 : 0.05	0.871	$2.62 \cdot 10^{-2}$	87.3
	1	0.896	$4.27 \cdot 10^{-2}$	90.6

Tal y como se puede ver en la Tabla 10, las diferencias entre ambos materiales son evidentes. La medida del OCV proporciona una información de la diferencia de potencial a circuito abierto, sin demanda de corriente. En el caso de los materiales para los que se ha hecho estudio del aglutinante, se ve como una bajada en la proporción de aglutinante da lugar a un aumento de este parámetro electroquímico, lo cual deviene en una mayor densidad de corriente alcanzada para el voltaje de 0.6 V. Para la muestra de 2D-Co-MOF a una proporción de 1 : 0.75, no se puede

saber la densidad de corriente alcanzada para 0.6 V, ya que el OCV está por debajo de este potencial.

La densidad de corriente másica, i_g , da una idea de la cantidad de amperios generados por gramo de catalizador utilizado, siendo el dato del platino casi 100 veces mayor que el dato para el MOF de cobalto. En cuanto a los dos MOF de cobalto estudiados, se ve como el MOF soportado sobre carbono presenta una mejor actividad electrocatalítica. En todos los casos, los gramos de catalizador utilizados fueron de 1.5 mg, ya que la carga catalítica en los electrodos era de 0.3 mg/cm².

A continuación, en la Figura 46 y Figura 47, se muestran las curvas de polarización acompañadas de las curvas de potencia para los dos catalizadores estudiados y para el Pt/C, respectivamente. Se puede ver que, la potencia máxima alcanzada, que sería el punto de operación del dispositivo electroquímico, mejora para el 2D-Co-MOF/C con respecto al 2D-Co-MOF, pero se encuentra muy alejado con respecto al máximo alcanzado para el platino, cuya curva de potencia coincide con la mostrada en la Figura 5.

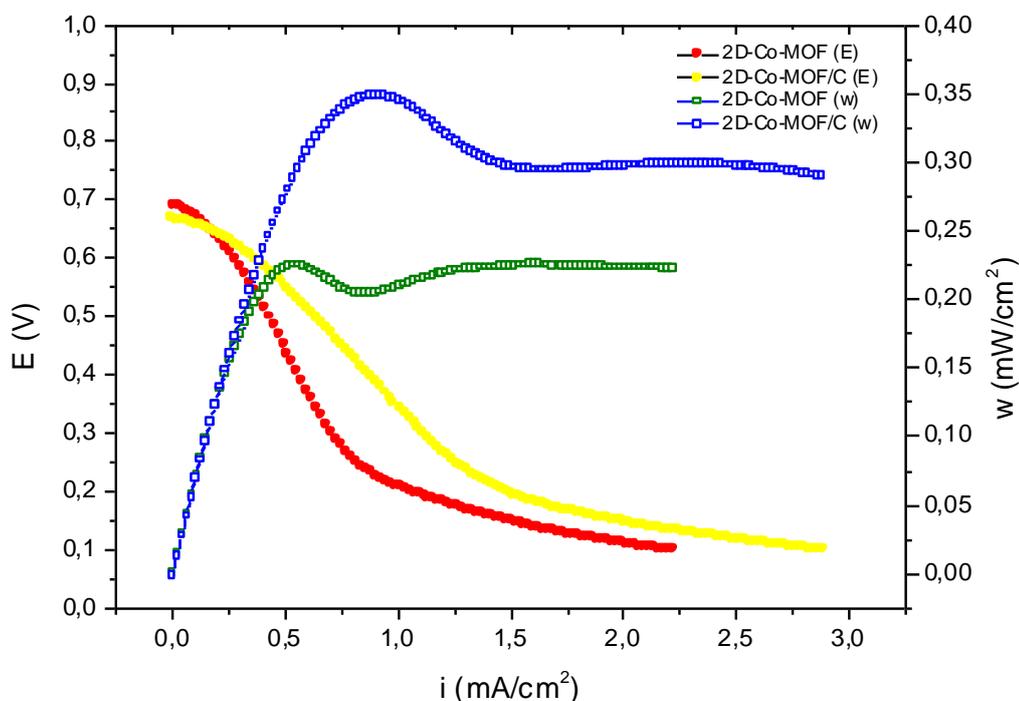


Figura 46. Curva E-i-w para el 2D-Co-MOF y el 2D-Co-MOF/C.

Para el caso del 2D-Co-MOF, la potencia máxima es de 0.23 mW/cm² y se alcanza para una densidad de corriente de 0.5 mA/cm², mientras que para el 2D-Co-MOF/C, la potencia máxima alcanzada es de 0.35 mW/cm² cuando la densidad de corriente es de 1 mA/cm². Ambos valores se encuentran alejados de los casi 55 mW/cm² alcanzados por el platino para una corriente de 140 mA/cm².

En el caso de los MOF de cobalto, el máximo de potencia se alcanza en el punto de inflexión de las curvas de polarización, que se encuentra en la zona de polarización por activación. En el caso del platino, el máximo de potencia se encuentra en el punto descrito por la bibliografía donde debe operarse con las PEMFC cuando se usa este metal como electrocatalizador: en la parte

final de la polarización óhmica y antes del comienzo de la polarización por concentración, donde la potencia comienza a disminuir. En este sistema, solo se pudo medir hasta una densidad de corriente de 160 mA/cm^2 (799 mA , como se expuso anteriormente) y, por tanto, solo se ve el comienzo de la zona de polarización por concentración, donde la potencia comienza a disminuir ligeramente y la caída de potencial debería ser más pronunciada.

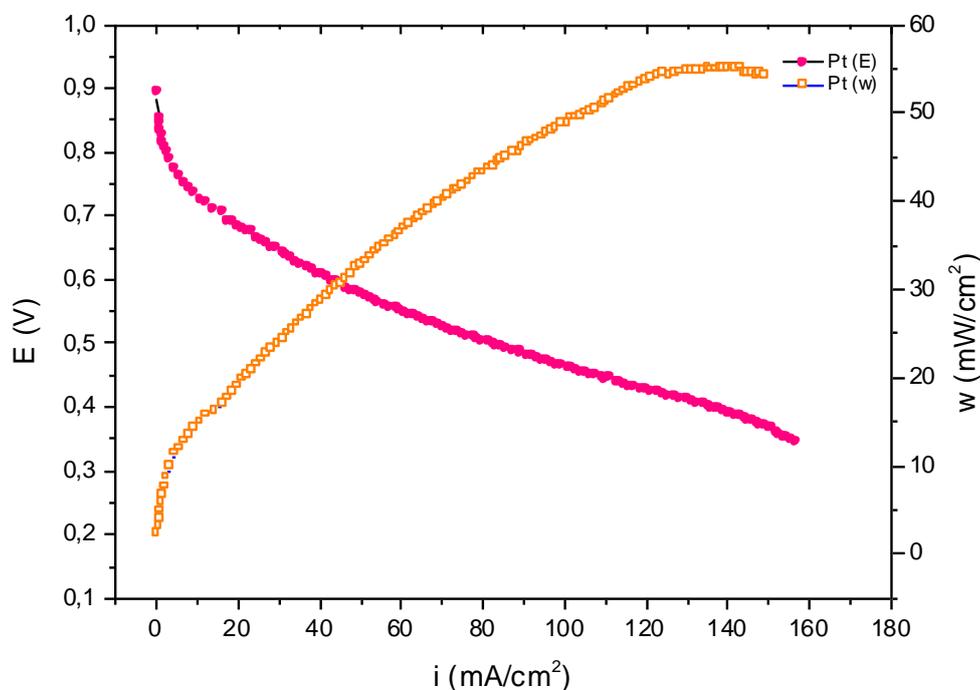


Figura 47. Curva E-i-w para el catalizador Pt/C.

Comparación de resultados

Tal y como se ha visto anteriormente, ni el material 2D-Co-MOF ni el 2D-Co-MOF/C muestran una actividad catalítica comparable a la del Pt/C.

Los resultados electroquímicos obtenidos dependen directamente de los parámetros escogidos, tales como temperatura de la celda, grado de humedad, caudales alimentados, área activa del dispositivo electroquímico... Si bien es cierto que los datos publicados al respecto se encuentran normalizados siempre gracias a la superficie activa de la capa catalítica, cada sistema es diferente y por eso se recomienda comparar los resultados del nuevo material del estudio con los de platino en las mismas condiciones, ya que el objetivo de este enfoque del estudio es sustituir a este metal noble. La mayoría de los resultados reportados en bibliografía solamente muestran las curvas de polarización del catalizador estudiado indicando la máxima potencia alcanzada. Estos valores se encuentran entre los 200 y 400 mW/cm^2 para metales como el Fe^{56,57} usando 4 mg/cm^2 de carga catalítica, siendo este el metal alternativo al platino que mejor funciona de los reportados hasta el momento. Sin embargo, en ninguno de ellos se muestra cuáles serían los resultados del platino usando las mismas condiciones que para el estudio de su nuevo catalizador.

Es importante a la hora de comparar materiales como alternativas al platino la cantidad de catalizador añadido en la capa catalítica. Se presupone que cuanto mayor cantidad de

catalizador se añade en la capa mejor funcionará, ya que más material en la capa da lugar a más sitios activos, aunque esto se cumplirá hasta un determinado límite en el que la actividad catalítica será constante o incluso disminuirá por la posible aglomeración del material. Esta variable se encuentra limitada por el espesor de la capa catalítica, ya que a medida que se deposite más cantidad de catalizador, este espesor aumentará superando los 100 μm recomendados y, como consecuencia, también lo hará la resistencia en ese electrodo, disminuyendo la efectividad.

En este caso de estudio, la cantidad de material se ha mantenido constante alrededor de 0.3 mg/cm^2 de cobalto. Otros grupos de investigación han estudiado el cobalto también como posible alternativa al platino. Por un lado, He y colaboradores.⁵⁸ usaron una carga catalítica de 4 mg/cm^2 de un catalizador de tipo M-N-C (metal-nitrógeno-carbono), obteniéndose una densidad de potencia máxima de 400 mW/cm^2 . Por otro lado, Xie y colaboradores.⁵⁹ utilizaron 6.3 mg/cm^2 de un catalizador de cobalto también de tipo Co-N-C alcanzando el sistema una potencia de 320 mW/cm^2 . En ninguno de ambos casos se hace mención del espesor de la capa catalítica.

Si se atiende a los resultados obtenidos en esta experimentación, el Pt/C muestra un máximo de 55 mW/cm^2 , un valor muy inferior a los obtenidos por los nuevos materiales anteriormente mencionados. Esta densidad de potencia es la máxima que se puede alcanzar en el sistema, mientras que la de los MOFs de cobalto es de 0.35 mW/cm^2 , casi 150 veces menor. Se puede por tanto hacer una comparación en términos relativos del cobalto con respecto al platino, mientras que en las publicaciones anteriormente mencionadas esta proporción no se puede realizar.

En lo referente a los costes, el 55% del coste de la pila de combustible corresponde al catalizador de platino, el 7% a la membrana de Nafion, el 10% a las placas bipolares y el 10% a las capas difusoras de gases.⁶⁰ Es evidente por tanto que se necesitan desarrollar nuevos materiales que sustituyan al platino para disminuir este porcentaje. El cobalto tiene un precio de 90 $\$/\text{kg}$, mientras que el del platino es de 37000 $\$/\text{kg}$.⁶¹ Dado que las pilas de combustible son tecnologías modulares, el hecho de que la densidad de potencia de un material sea 150 veces menor con respecto al platino no quiere decir que el material no se pueda usar en una PEMFC, ya que el precio del platino es 400 veces mayor que el del cobalto. Si bien es cierto que añadir módulos supone añadir más placas bipolares, membranas de Nafion y capas difusoras de gases, el coste del catalizador, que representa el mayor porcentaje, se vería disminuido.

Así, en términos de potencia suministrada, el MOF de cobalto de 2D-Co-MOF/C podría suponer una alternativa al platino realizando un correcto estudio económico donde habría que evaluar el número de módulos óptimo para suministrar la misma potencia del platino.

Estos estudios son los primeros realizados con este catalizador. Pese a que la capa catalítica sin aglutinante sea la que mejor respuesta electroquímica proporcione, son muchos los parámetros que se pueden optimizar tanto en la síntesis de la tinta y el depósito de esta, como en el montaje de la pila de combustible a través de los parámetros de temperatura de operación, caudales de aire e hidrógeno suministrado, humedades de las corrientes.

4.5. Espectros de impedancia electroquímica (EIS)

Se han medido los espectros EIS para el 2D-Co-MOF a diferentes proporciones de aglutinante con el objetivo de estudiar como varían las resistencias en ánodo, electrolito y cátodo y dónde aparecen los procesos limitantes de la pila.

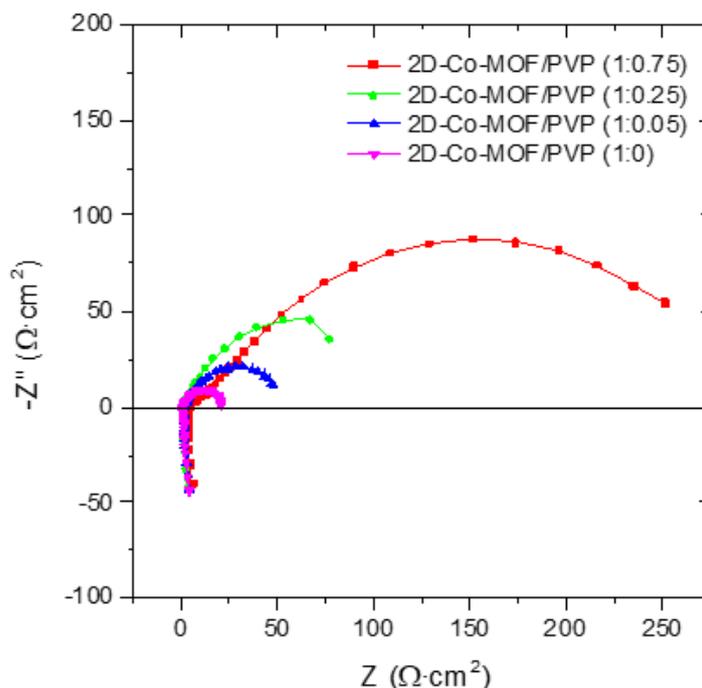


Figura 48. Espectro EIS para el catalizador 2D-Co-MOF a diferentes proporciones de aglutinante.

La Figura 48 muestra la representación de Nyquist de los electrodos de 2D-Co-MOF con distintas proporciones de aglutinante. Cuanto mayor es la proporción de aglutinante, mayores son las resistencias en el cátodo. Todos los espectros, exceptuando el que carece de aglutinante, no llegan a cerrar su recorrido. Así, se confirma por otra técnica electroquímica el efecto negativo que tiene el aglutinante en los electrodos de una pila PEMFC.

Para el caso del Pt/C no se pudieron medir los espectros EIS en el OCV por inestabilidades en la medida, dando lugar al fenómeno de la nube de puntos. Resulta complejo escoger datos de la bibliografía para comparar los resultados de espectroscopía, ya que cada sistema es particular y las medidas se pueden hacer con diferentes parámetros como humedad, temperatura, caudales. Aun así, cuando se utiliza el Pt como catalizador, el arco de impedancias suele cortar al eje x de nuevo sobre 0.1 y 2 Ω .^{62,63}

Una de las limitaciones de esta técnica electroquímica es que diferentes circuitos equivalentes pueden ajustarse a los mismos datos experimentales. En el caso de una PEMFC, dos son los circuitos equivalentes más habituales y se muestran en la Figura 49.¹⁵

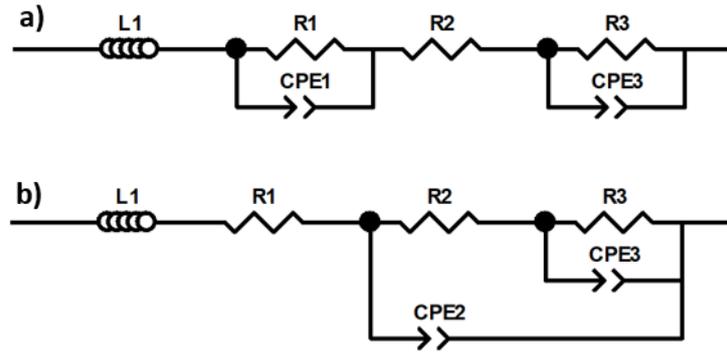


Figura 49. Circuitos equivalentes comunes de las PEMFC.

Con ayuda del software ZView, se pueden ajustar los datos experimentales EIS a cualquiera de estos circuitos equivalentes, proporcionando el error en el ajuste. Dado que la muestra de 2D-Co-MOF sin aglutinante es la que mejor espectro EIS presenta, se hace el estudio para estos datos experimentales obteniéndose las siguientes resistencias y errores que se ven en la Tabla 11.

Tabla 11. Ajuste de los datos de impedancias del 2D-Co-MOF sin aglutinante a modelos de circuitos equivalentes.

CIRCUITO A			CIRCUITO B		
Elemento	Valor	Error (%)	Elemento	Valor	Error (%)
L1	$1.47 \cdot 10^{-6}$	0.64	L1	$1.46 \cdot 10^{-6}$	0.68
R1	3.983	1.20	R1	0.177	1.24
CPE1-T	0.013	2.87	R2	0.227	22.6
CPE1-P	0.918	0.94	R3	3.977	1.43
R2	0.171	1.35	CPE3-T	0.009	28.86
R3	0.163	12.70	CPE3-P	0.897	3.45
CPE3-T	0.033	34.47	CPE2-T	0.004	56.99
CPE3-P	0.697	6.10	CPE2-P	0.879	6.96

En la Figura 50, se puede ver el ajuste de ambos circuitos equivalentes a los datos experimentales. Ambos modelos serían válidos, aunque el circuito B presenta un peor ajuste a los datos obtenidos.

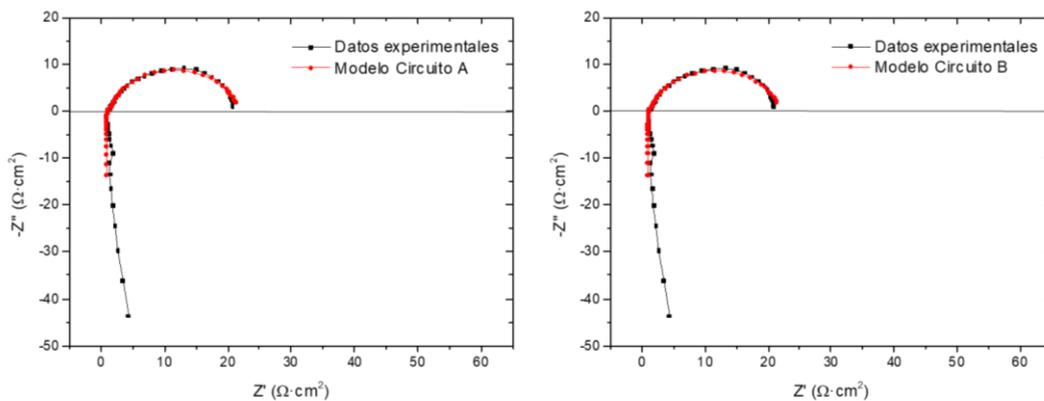


Figura 50. Comparación de los datos experimentales del 2D-Co-MOF sin aglutinante a modelos de circuitos equivalentes

A la vista de los resultados, la opción que menor error presenta es la opción A, que será a la que se trate de ajustar el resto de los datos experimentales. En este circuito equivalente seleccionado, se pueden ver los siguientes componentes, que coinciden con el sistema real:

- L₁: inductancia. Se debe a la longitud del cableado que mide desde el Autolab hasta los bornes del dispositivo electroquímico
- R₁: par resistencia-condensador, que se corresponde a la resistencia de un electrodo, acompañada de un elemento de fase constante o CPE (*Constant Phase Element*).
- R₂: resistencia interna del dispositivo, asociada mayoritariamente a la resistencia de la membrana.
- R₃: par resistencia-condensador, que se corresponde a la resistencia del otro electrodo, acompañada de otro CPE.

En la Tabla 12, se presentan los datos ajustados de los diferentes electrodos en valor absoluto de inductancias, resistencias y condensadores, es decir, sin multiplicarse por el área del electrodo.

Tabla 12. Valores de los elementos de los circuitos equivalentes para los diferentes electrodos de 2D-Co-MOF.

Elemento	2D-Co-MOF/PVP (1:0)		2D-Co-MOF/PVP (1:0.05)		2D-Co-MOF/PVP (1:0.25)		2D-Co-MOF/PVP (1:0.75)	
	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)	Valor	Error (%)
L1	1.47E-06	0.64	1.44E-06	0.65	1.45E-06	1.47	1.27E-06	1.07
R1	3.983	1.2	10.12	1.86	21.79	3.48	51.77	2.23
CPE1-T	0.013	2.87	0.016	2.26	0.014	3.56	0.004	1.97
CPE1-P	0.918	0.94	0.871	1.19	0.867	1.45	0.760	1.39
R2	0.171	1.35	0.240	1.14	0.116	4.55	0.602	2.92
R3	0.163	12.7	0.436	14.95	0.305	19.55	4.420	14.21
CPE3-T	0.033	34.47	0.048	21.12	0.038	44.64	0.012	15.13
CPE3-P	0.697	6.1	0.619	4.48	0.613	8.87	0.447	3.66

Para identificar a qué electrodo corresponde cada resistencia, es importante recordar que la cinética de activación en el ánodo está muy favorecida, mientras que en el cátodo el impedimento a la transferencia de carga es muy elevado. Así, la resistencia que presente menor valor será la anódica y la de mayor valor la catódica.

Se puede ver así que la resistencia R1 corresponde al cátodo, la cual varía de forma proporcional con la cantidad de aglutinante utilizado. La resistencia R2 corresponde al electrolito y se mantiene constante, lo cual es esperable, ya que las condiciones de medida han sido las mismas para todas las muestras. La resistencia R3 corresponde al ánodo y también presenta un valor similar, ya que el electrodo de Pt/C estaba unido a la membrana de Nafion de forma comercial. Sin embargo, para la muestra de mayor aglutinante este valor de resistencia anódica también crece, debido seguramente a la influencia del cátodo al otro lado de la membrana.

Otra forma de identificar cada resistencia es a través del cálculo de las capacitancias equivalentes y frecuencias máximas de cada par resistencia-condensador y, a partir de sus valores, aquella que presente la frecuencia máxima más alta se corresponde con el ánodo y la que presente la frecuencia máxima más baja corresponde con el cátodo, tal y como se vio en la

Figura 7, donde la resistencia anódica aparece a frecuencias elevadas y la catódica a frecuencias más bajas.

Para el cálculo de la capacitancia equivalente, se usa la siguiente expresión:

$$C_{eq} = R \frac{1-CPE-P}{CPE-P} \cdot CPE - T \frac{1}{CPE-P} \quad (27)$$

Para el cálculo de la frecuencia máxima, se usan las siguientes expresiones:

$$W_{max} = \frac{1}{C_{eq} \cdot R} \quad (28)$$

$$f_{max} = \frac{W_{max}}{2\pi} \quad (29)$$

Los resultados obtenidos para las tintas con 2D-Co-MOF/PVP se muestran en la Tabla 13. Se confirma de nuevo que R1, por presentar los menores valores de f_{max} , se corresponde con la resistencia catódica, que aparece en el espectro de impedancias en la parte derecha y que R3, por presentar los mayores valores de f_{max} , se corresponde con la resistencia anódica.

Tabla 13. Cálculo de las frecuencias máximas para los diferentes electrodos de 2D-Co-MOF.

Elemento	2D-Co-MOF/PVP (1:0)		2D-Co-MOF/PVP (1:0.05)		2D-Co-MOF/PVP (1:0.25)		2D-Co-MOF/PVP (1:0.75)	
	W_{max} (Hz)	f_{max} (Hz)	W_{max} (Hz)	f_{max} (Hz)	W_{max} (Hz)	f_{max} (Hz)	W_{max} (Hz)	f_{max} (Hz)
R1	26.01	40.86	8.09	12.7	3.93	6.18	7.94	12.47
R3	1914	3007.36	516.27	810.96	1439.14	2260.59	713.24	1120.36

En la Figura 51, se puede observar cómo el espectro EIS del 2D-Co-MOF/C presenta un menor semicírculo correspondiente al lado anódico que para el 2D-Co-MOF. Esto coincide con el mejor funcionamiento del material soportado sobre carbono observado en la curva de polarización.

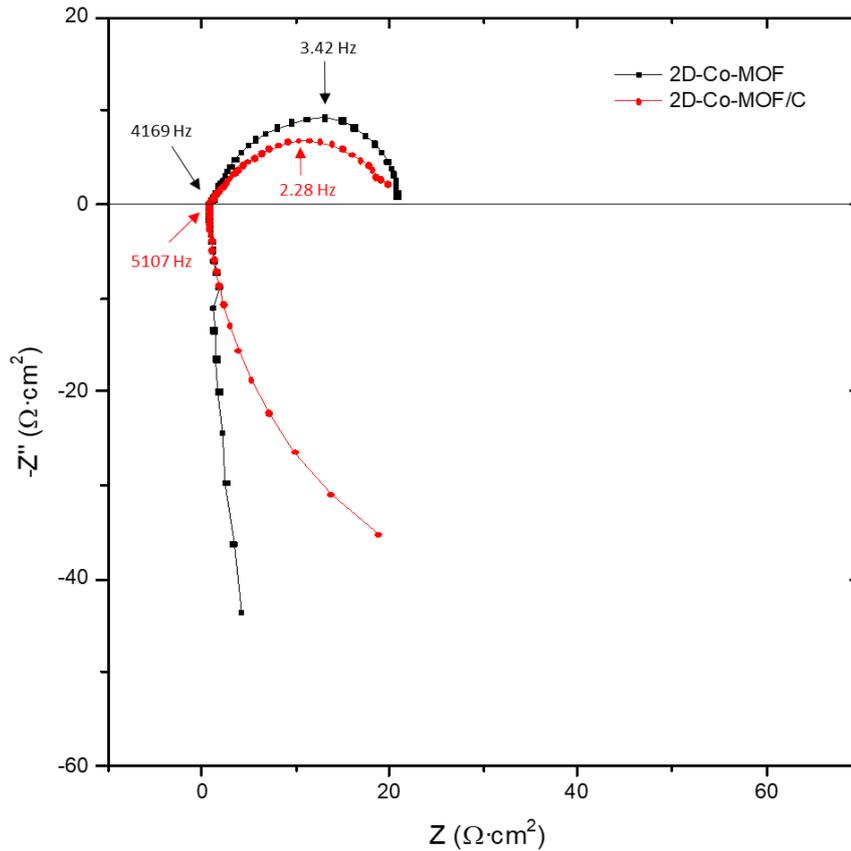


Figura 51. Espectro EIS para el catalizador 2D-Co-MOF y 2D-Co-MOF/C sin aglutinante.

En la Tabla 14, se presentan los valores de resistencia anódica, del electrolito y catódica para el 2D-Co-MOF y el 2D-Co-MOF/C. Mientras que la resistencia del ánodo aumenta, la resistencia del cátodo disminuye. Así, se puede deducir que la influencia de la resistencia catódica en el sistema es mucho mayor que la anódica, porque pese a que esta última aumente casi cinco veces, una disminución del 25% en la resistencia catódica desemboca en un mejor resultado de densidad de corriente y de potencia, como se vio en la Figura 46.

Tabla 14. Resistencias de los componentes internos de la PEMFC para los electrocatalizadores de cobalto sin aglutinante.

Material	$R_A (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{electrolito}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_C (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
2D-Co-MOF	0,82	0,86	19,92
2D-Co-MOF/C	5,09	0,75	14,05

Se presentan en la Tabla 15 los valores de las frecuencias máximas para el 2D-Co-MOF sin aglutinante, cuyo valor se puede ver en la Tabla 13 en 2D-Co-MOF/PVP (1:0), y el 2D-Co-MOF/C.

Tabla 15. Cálculo de las frecuencias máximas para el 2D-Co-MOF y 2D-Co-MOF/C sin aglutinante.

Elemento	2D-Co-MOF		2D-Co-MOF/C	
	$W_{\text{max}} (\text{Hz})$	$f_{\text{max}} (\text{Hz})$	$W_{\text{max}} (\text{Hz})$	$f_{\text{max}} (\text{Hz})$
R1	26.01	40.86	14.21	22.32
R3	1914	3007.36	72.96	114.61

Tal y como se puede ver en los datos, la frecuencia máxima también de R1 corresponde al cátodo y la R3 corresponde al ánodo. Al comparar los dos electrocatalizadores, el 2D-Co-MOF/C presenta valores de frecuencias menores que el 2D-Co-MOF, explicando así el mejor resultado del material soportado sobre base carbonosa en las curvas de potencial-intensidad.

5. Conclusiones y trabajo futuro

Las conclusiones que se pueden obtener de este Trabajo Fin de Máster son las siguientes:

- Se ha desarrollado un nuevo catalizador de cobalto 2D-Co-MOF/C a través del crecimiento *in-situ* del catalizador directamente sobre carbono.
- De los tres aglutinantes estudiados, el teflón se descarta por su casi nula mejora en la reología de la tinta, mientras que el ZVAR-4969 y el PVP sí que ayudan a una mejor deposición de esta. De entre estos dos, se puede observar a través de microscopía que el PVP permite un mayor acceso del gas reactivo al catalizador en la capa catalítica.
- El efecto del aglutinante en la pila de combustible es negativo, ya que la cantidad de aglutinante adicionado y la densidad de corriente suministrada por la pila son inversamente proporcionales.
- Se consigue depositar la tinta catalítica sobre la capa difusiva de gases sin la necesidad de aglutinante, a costa de emplear una elevada cantidad catalizador manteniendo los espesores recomendados en bibliografía.
- Los MOFs de cobalto presentan densidades de corriente menores que el Pt/C debido a la polarización por activación, que hace que el voltaje disminuya bruscamente cuando se demanda corriente al dispositivo.
- El catalizador 2D-Co-MOF/C presenta una mejor actividad electroquímica que el catalizador no soportado sobre carbono 2D-Co-MOF, aunque la actividad del platino es dos órdenes de magnitud mayores a la de estos dos.
- Se requiere un estudio económico para evaluar la viabilidad de este material como constituyente del electrodo catódico de una PEMFC.

Los puntos de mejora son los siguientes:

- Ajuste de la proporción de Nafion de la capa catalítica. En este Trabajo se ha mantenido una proporción del 15%, pero se ha visto en otros estudios que la proporción de Nafion influye de manera directa en la actividad electroquímica.⁶⁴
- Aumentar la carga catalítica del cátodo. Se debe estudiar el efecto de aumentar el espesor de la capa en la actividad electrocatalítica y en las resistencias.
- Estudio de la reacción inversa OER en el proceso de electrólisis del agua. El 2D-Co-MOF fue reportado para la reacción de oxidación del agua. Por tanto, este material se podría probar en el mismo dispositivo de esta sección experimental, pero funcionando en modo electrolizador introduciendo agua como reactivo y obteniéndose hidrógeno y oxígeno como producto.

6. Bibliografía

- (1) Winter, M.; Brodd, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors. **2004**. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>.
- (2) Barreras, F.; Lozano, A. *Hidrógeno. Pilas de Combustible de Tipo PEM*; **2012**.
- (3) San Martín, J. I.; Zamora, I.; San Martín, J. J. *Análisis del comportamiento dinámico de una pila de combustible PEMFC*; **2009**.
- (4) Fickett, A. P. Fuel Cells for Electric Utility Power Generation. *Advances in Energy Systems and Technology*; **1986**, 1–73. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-014905-6.50004-6>.
- (5) *PEMFC - FuelCellsWorks*. <https://fuelcellworks.com/knowledge/technologies/pemfc/> (accessed 2022-04-18).
- (6) Yu, S.; Xiao, L.; Benicewicz, B. C. Durability Studies of PBI-Based High Temperature PEMFCs. In *Fuel Cells*; **2008**; Vol. 8, pp 165–174. <https://doi.org/10.1002/face.200800024>.
- (7) Gómez Ribelles, J. Luis.; Monleón Pradas, M.; Gallego Ferrer, G. *Termodinámica Técnica*; Universidad Politécnica de Valencia, **2002**.
- (8) Cengel, Y.; Ghajar, A. *Transferencia de Calor y Masa. Fundamentos y Aplicaciones*; **2011**.
- (9) Asensio, J. A.; Peña, J.; Pérez-Coll, D.; Carlos Ruiz-Morales, J.; Marrero-Lopez, D.; Nuñez, P.; Ballesteros, B.; Canales-Vazquez, J.; Borrós, S.; Gómez-Romero, P. *Pilas de Combustible de Membrana Polimérica*; **2011**; Vol. 554.
- (10) Perez-Herranz, V.; García Antón, J. *Ingeniería Electroquímica*; Universidad Politécnica de Valencia: Valencia, **2014**.
- (11) *Polarization Curves - Fuel Cell Store*. <https://www.fuelcellstore.com/blog-section/polarization-curves> (accessed 2022-04-19).
- (12) Mayandía, A. Descripción y Modelado de una pila de combustible de intercambio protónico, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, **2009**.
- (13) Rodríguez Granadillo, J. C. Modelado de Una Pila de Combustible de Tipo PEM para su uso en la automoción , **2020**.
- (14) Barbir, F. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*; **2005**.
- (15) del Río, C. "In Situ" Characterization of a Polymer Fuel Cell by Electrochemical Impedance Spectroscopy; **2020**.
- (16) Tang, Z.; Huang, Q. A.; Wang, Y. J.; Zhang, F.; Li, W.; Li, A.; Zhang, L.; Zhang, J. Recent Progress in the Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Measurement, Monitoring, Diagnosis and Optimization of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance. *Journal of Power Sources*. Elsevier B.V. August 31, **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228361>.
- (17) Emmanuel, B. O.; Barendse, P.; Chamier, J. Effect of Anode and Cathode Relative Humidity Variance and Pressure Gradient on Single Cell PEMFC Performance; **2018**.

- (18) Tellez-Cruz, M. M.; Escorihuela, J.; Solorza-Feria, O.; Compañ, V. Proton Exchange Membrane Fuel Cells (Pemfcs): Advances and Challenges. *Polymers*. MDPI September 1, **2021**. <https://doi.org/10.3390/polym13183064>.
- (19) Bettermann, H.; Fischer, P. Raman Spectroscopy for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Characterization. *Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology* **2012**, 321–349. <https://doi.org/10.1533/9780857095480.2.321>.
- (20) Wang, B. Recent Development of Non-Platinum Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Journal of Power Sources*. Elsevier December 1, **2005**, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.098>.
- (21) Hartnig, C. Polymer Electrolytes I; Hartnig, C., Ed.; **2007**.
- (22) Omrani, R.; Shabani, B. Review of Gas Diffusion Layer for Proton Exchange Membrane-Based Technologies with a Focus on Unitised Regenerative Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd February 5, **2019**, 3834–3860. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.120>.
- (23) Majlan, E. H.; Rohendi, D.; Daud, W. R. W.; Husaini, T.; Haque, M. A. Electrode for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd June 1, **2018**, 117–134. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.007>.
- (24) *Nomenclature of platinum-group-element alloys; review and revision | The Canadian Mineralogist | GeoScienceWorld*. <https://pubs.geoscienceworld.org/canmin/article-abstract/29/2/231/12266/Nomenclature-of-platinum-group-element-alloys?redirectedFrom=fulltext> (accessed 2022-05-01).
- (25) Qiao, M.; Wang, Y.; Wang, Q.; Hu, G.; Mamat, X.; Zhang, S.; Wang, S. Hierarchically Ordered Porous Carbon with Atomically Dispersed FeN₄ for Ultraefficient Oxygen Reduction Reaction in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Angewandte Chemie - International Edition* **2020**, 59 (7), 2688–2694. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201914123>.
- (26) *Terrestrial abundance of elements in Earth*. <https://web.archive.org/web/20070410165310/http://daviddarling.info/encyclopedia/E/elterr.html> (accessed 2022-04-21).
- (27) Gutierrez-Tarriño, S.; Olloqui-Sariego, J.; Calvente, J. J.; Espallargas, G. M.; Rey, F.; Corma, A.; Oña-Burgos, P. Cobalt Metal–Organic Framework Based on Layered Double Nanosheets for Enhanced Electrocatalytic Water Oxidation in Neutral Media. *J. Am. Chem. Soc* **2020**, 142. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c08882>.
- (28) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Terminology of Metal–Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry* **2013**, 85 (8), 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>.
- (29) Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. 11275 Cite This. *Chem. Commun* **2012**, 48, 11275–11288. <https://doi.org/10.1039/c2cc34329k>.
- (30) Vikrant, K.; Kumar, V.; Kim, K.-H.; Kukkar, D. Metal–Organic Frameworks (MOFs): Potential and Challenges for Capture and Abatement of Ammonia. *Journal of Materials Chemistry* **2017**. <https://doi.org/10.1039/c7ta07847a>.

- (31) Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C. Y. Applications of Metal-Organic Frameworks in Heterogeneous Supramolecular Catalysis. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry August 21, **2014**, 6011–6061. <https://doi.org/10.1039/c4cs00094c>.
- (32) Zheng, W.; Liu, M.; Lee, L. Y. S. Electrochemical Instability of Metal-Organic Frameworks: In Situ Spectroelectrochemical Investigation of the Real Active Sites. *ACS Catalysis* **2020**, *10* (1), 81–92. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.9B03790>.
- (33) Li, S. L.; Xu, Q. Metal-Organic Frameworks as Platforms for Clean Energy. *Energy and Environmental Science* **2013**, *6* (6), 1656–1683. <https://doi.org/10.1039/C3EE40507A>.
- (34) Ramaswamy, P.; Wong, N. E.; Shimizu, G. K. H. MOFs as Proton Conductors-Challenges and Opportunities. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (16), 5913–5932. <https://doi.org/10.1039/C4CS00093E>.
- (35) Kitagawa, H. Metal-Organic Frameworks: Transported into Fuel Cells. *Nature Chemistry* **2009**, *1* (9), 689–690. <https://doi.org/10.1038/NCHEM.454>.
- (36) Wang, Y.; Ruiz Diaz, D. F.; Chen, K. S.; Wang, Z.; Adroher, X. C. Materials, Technological Status, and Fundamentals of PEM Fuel Cells – A Review. *Materials Today* **2020**, *32*, 178–203. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2019.06.005>.
- (37) Shen, J. Q.; Liao, P. Q.; Zhou, D. D.; He, C. T.; Wu, J. X.; Zhang, W. X.; Zhang, J. P.; Chen, X. M. Modular and Stepwise Synthesis of a Hybrid Metal-Organic Framework for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution. *J Am Chem Soc* **2017**, *139* (5), 1778–1781. <https://doi.org/10.1021/JACS.6B12353>.
- (38) Beattie, J. K.; Hambley, T. W.; Klepetko, J. A.; Masters, A. F.; Turner, P. The Chemistry of Cobalt Acetate - IV.† the Isolation and Crystal Structure of the Symmetric Cubane, Tetrakis[(μ-Acetato)(M3-Oxo) (Pyridine)Cobalt(III)] Chloroform Solvate, [Co4(μ-O)4(μ-CH3CO2) 4(C5H5N)4] 5CHCl3 and of the Dicationic Partial Cubane, Trimeric. *Polyhedron* **1998**, *17* (8), 1343–1354. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(97\)00300-8](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(97)00300-8).
- (39) Nguyen, A. I.; Ziegler, M. S.; Oñ A-Burgos, P.; Sturzbecher-Hohne, M.; Kim, W.; Bellone, D. E.; Tilley, T. D. Mechanistic Investigations of Water Oxidation by a Molecular Cobalt Oxide Analogue: Evidence for a Highly Oxidized Intermediate and Exclusive Terminal Oxo Participation. **2015**. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08396>.
- (40) Murina, E. L. *Conductividad eléctrica de electrodos de carbón Vulcan*. Conductividad eléctrica de electrodos de carbón Vulcan XC 72 con adiciones de compuestos aromáticos para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM. <https://studylib.es/doc/5257185/conductividad-el%C3%A9ctrica-de-electrodos-de-carb%C3%B3n-vulcan> (accessed 2022-05-26).
- (41) Song, C. H.; Park, J. S. Effect of Dispersion Solvents in Catalyst Inks on the Performance and Durability of Catalyst Layers in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Energies (Basel)* **2019**, *12* (3). <https://doi.org/10.3390/en12030549>.
- (42) Balogun, E. O.; Hussain, N.; Chamier, J.; Barendse, P. Performance and Durability Studies of Perfluorosulfonic Acid Ionomers as Binders in PEMFC Catalyst Layers Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44* (60), 32219–32230. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.079>.

- (43) Kusano, T.; Hiroi, T.; Amemiya, K.; Ando, M.; Takahashi, T.; Shibayama, M. Structural Evolution of a Catalyst Ink for Fuel Cells during the Drying Process Investigated by CV-SANS. *Polymer Journal* **2015**, *47*, 546–555. <https://doi.org/10.1038/pj.2015.36>.
- (44) Wang, W.; Chen, S.; Li, J.; Wang, W. Fabrication of Catalyst Coated Membrane with Screen Printing Method in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40* (13), 4649–4658. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.027>.
- (45) Wilson, M. S.; Gottesfeld, S. *Thin-Film Catalyst Layers for Fuel Cell Electrodes Polymer Electrolyte*; **1992**; Vol. 22.
- (46) Mastropietro, D.; Park, K.; Omidian, H. Polymers in Oral Drug Delivery. *Comprehensive Biomaterials II* **2017**, 430–444. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09291-2>.
- (47) Po-Ya Abel Chuang. Applying Rheology to Study Catalyst Ink in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell, **2022**.
- (48) Zivic, F.; Palic, N.; Jovanovic, Z.; Grujović, N. Processing Routes for Ceramic Matrix Composites (CMCs). *Encyclopedia of Materials: Composites* **2021**, 20–36. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819724-0.00059-8>.
- (49) Gutiérrez-Tarriño, S. Desarrollo de Catalizadores de Cobalto Polinucleares y Multifuncionales Para La Activación de Moléculas Pequeñas, **2021**.
- (50) Meyer, Q.; Mansor, N.; Iacoviello, F.; Cullen, P. L.; Jarvis, R.; Finegan, D.; Tan, C.; Bailey, J.; Shearing, P. R.; Brett, D. J. L. Investigation of Hot Pressed Polymer Electrolyte Fuel Cell Assemblies via X-Ray Computed Tomography. *Electrochimica Acta* **2017**, *242*, 125–136. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.05.028>.
- (51) DeBonis, D.; Mayer, M.; Omozebi, A.; Besser, R. S. Analysis of Mechanism of Nafion® Conductivity Change Due to Hot Pressing Treatment. *Renewable Energy* **2016**, *89*, 200–206. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2015.11.081>.
- (52) Al-Hadeethi, F.; Al-Nimr, M.; Al-Safadi, M. Using the Multiple Regression Analysis with Respect to ANOVA and 3D Mapping to Model the Actual Performance of PEM (Proton Exchange Membrane) Fuel Cell at Various Operating Conditions. *Energy* **2015**, *90*, 475–482. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.074>.
- (53) Pragma Industries. SquarePak User's Guide.
- (54) Hamidi, S.; Haghighi, S.; Askari, K. Dataset of Standard Tests of Nafion 112 Membrane and Membrane Electrode Assembly (MEA) Activation Tests of Proton Exchange Membrane (PEM). **2020**. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.11902023>.
- (55) Reis, V. B.; Magalhães, A. M.; Luis, M. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Activation Analysis and Operating Conditions Optimization, **2009**.
- (56) Zhu, Z.; Yin, H.; Wang, Y.; Chuang, C. H.; Xing, L.; Dong, M.; Lu, Y. R.; Casillas-Garcia, G.; Zheng, Y.; Chen, S.; Dou, Y.; Liu, P.; Cheng, Q.; Zhao, H. Coexisting Single-Atomic Fe and Ni Sites on Hierarchically Ordered Porous Carbon as a Highly Efficient ORR Electrocatalyst. *Adv Mater* **2020**, *32* (42). <https://doi.org/10.1002/ADMA.202004670>.

- (57) Wang, Q.; Yang, Y.; Sun, F.; Chen, G.; Wang, J.; Peng, L.; Chen, W. T.; Shang, L.; Zhao, J.; Sun-Waterhouse, D.; Zhang, T.; Waterhouse, G. I. N. Molten NaCl-Assisted Synthesis of Porous Fe-N-C Electrocatalysts with a High Density of Catalytically Accessible FeN₄ Active Sites and Outstanding Oxygen Reduction Reaction Performance. *Advanced Energy Materials* **2021**, *11* (19), 2100219. <https://doi.org/10.1002/AENM.202100219>.
- (58) He, Y.; Guo, H.; Hwang, S.; Yang, X.; He, Z.; Braaten, J.; Karakalos, S.; Shan, W.; Wang, M.; Zhou, H.; Feng, Z.; More, K. L.; Wang, G.; Su, D.; Cullen, D. A.; Fei, L.; Litster, S.; Wu, G. Single Cobalt Sites Dispersed in Hierarchically Porous Nanofiber Networks for Durable and High-Power PGM-Free Cathodes in Fuel Cells. *Advanced Materials* **2020**, *32* (46). <https://doi.org/10.1002/ADMA.202003577>.
- (59) Xie, X.; He, C.; Li, B.; He, Y.; Cullen, D. A.; Wegener, E. C.; Jeremy Kropf, A.; Martinez, U.; Cheng, Y.; Engelhard, M. H.; Bowden, M. E.; Song, M.; Lemmon, T.; Li, X. S.; Nie, Z.; Liu, J.; Myers, D. J.; Zelenay, P.; Wang, G.; Wu, G.; Ramani, V.; Shao, Y. Performance Enhancement and Degradation Mechanism Identification of a Single-Atom Co–N–C Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Nature Catalysis* **2020**. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00546-1>.
- (60) Zhang, S.; Yuan, X. Z.; Hin, J. N. C.; Wang, H.; Friedrich, K. A.; Schulze, M. A Review of Platinum-Based Catalyst Layer Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources* **2009**, *194* (2), 588–600. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2009.06.073>.
- (61) Tasic, G. S.; Miljanic, S. S.; Marceta Kaninski, M. P.; Saponjic, D. P.; Nikolic, V. M. Non-Noble Metal Catalyst for a Future Pt Free PEMFC. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11* (11), 2097–2100. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.09.003>.
- (62) Mazzapioda, L.; Panero, S.; Navarra, M. A. Polymer Electrolyte Membranes Based on Nafion and a Superacidic Inorganic Additive for Fuel Cell Applications. *Polymers (Basel)* **2019**, *11* (5). <https://doi.org/10.3390/polym11050914>.
- (63) Zhiani, M.; Majidi, S.; Silva, V. B.; Gharibi, H. Comparison of the Performance and EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) Response of an Activated PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) under Low and High Thermal and Pressure Stresses. *Energy* **2016**, *97*, 560–567. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2015.12.058>.
- (64) Lin, Y. J.; Tsai, J. E.; Huang, C. C.; Chen, Y. S.; Li, Y. Y. Highly Porous Iron-Doped Nitrogen-Carbon Framework on Reduced Graphene Oxide as an Excellent Oxygen Reduction Catalyst for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *ACS Applied Energy Materials* **2022**, *5* (2), 1822–1832. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.1C03245/SUPPL_FILE/AE1C03245_SI_001.PDF.

PRESUPUESTO

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla P 1. Cuadro de precios Mano de Obra.....	85
Tabla P 2. Cuadro de precios de los equipos necesarios.....	85
Tabla P 3. Cuadro de precios de los reactivos necesarios.....	86
Tabla P 4. Cuadro de precios de los materiales necesarios.	87
Tabla P 5. Cálculo del Presupuesto de Ejecución Material (PEM).....	88
Tabla P 6. Cálculo del Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)	88
Tabla P 7. Cálculo del Presupuesto Base de Licitación (PBL)	88

1. Introducción

La inversión económica a realizar necesaria para la realización del presente Trabajo Fin de Máster se determinará mediante la evaluación del presupuesto. Para la realización de este, se presentan los cuadros de costes de los distintos elementos presupuestados: mano de obra, equipos, reactivos y materiales necesarios durante el proyecto. Es necesario disponer de la medición y del precio unitario de cada uno de los elementos para determinar el precio de cada elemento unidad de obra.

A partir de los cuadros de costes, se puede calcular el Presupuesto Parcial (PP) como el producto de la medición y el precio unitario. Si se suman los Presupuestos Parciales de cada elemento presupuestado, se obtiene el Presupuesto de Ejecución Material (PEM). A este último, se le añaden unos Gastos Generales, que suponen entre el 12 y el 20 % del PEM, dando lugar al Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC). Este proyecto se ha llevado a cabo en un centro de investigación público perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y a la Universidad Politécnica de Valencia (UPV). Al tratarse de un proyecto de iniciativa pública, se determinará el Presupuesto Base de Licitación (PBL) del Trabajo Fin de Máster.⁶⁵

Se toman las siguientes consideraciones generales del Presupuesto realizado:

- El precio unitario del elemento Estudiante del Máster de Ingeniería Química es de 15 €/h.⁶⁶ El proyecto se realiza desde noviembre hasta mayo, con una dedicación de 20 h semanales.
- El precio unitario del elemento Tutor y Cotutor del Trabajo Fin de Máster es de 40 €/h.⁶⁶ Este valor incluye la dirección, asistencia en el laboratorio y revisiones y correcciones del presente Trabajo Fin de Máster
- Los precios de los reactivos se han extraído del listado de precios de las casas comerciales Sigma Aldrich,⁶⁷ Fuel Cell Store⁶⁸ y Zschimmer & Schwarz (2022).⁶⁹
- El precio de la malla utilizada para el método serigráfico se ha extraído del listado de precios de la empresa Palmiser (2022).⁷⁰
- El precio de los equipos de laboratorio se ha obtenido de la empresa Vidrafoc (2022) y Labolan (2022).^{71, 72}
- El precio de los equipos necesarios para la puesta en funcionamiento de la pila se ha extraído del listado de precios de la empresa baltic Fuel Cells GmbH (2022).⁷³
- El precio de las técnicas de caracterización de los catalizadores se ha obtenido a partir de las tarifas de análisis y caracterización de materiales del CSIC (2022).⁷⁴
- El precio unitario de los equipos empleados se ha estimado como una amortización del precio de adquisición, que se obtiene a partir del precio de los equipos similares en el mercado, durante una vida útil de 10 años, con 250 días laborables y un uso diario de 8 horas. Así, por ejemplo, el precio unitario de un equipo con un coste de adquisición de 75000 € será:

$$\text{Precio unitario} \left(\frac{\text{€}}{\text{h}} \right) = \frac{75000 \text{ €}}{10 \text{ años} \cdot 250 \frac{\text{días}}{\text{año}} \cdot 8 \frac{\text{h}}{\text{día}}} = 3.75 \frac{\text{€}}{\text{h}}$$

- Se considera un porcentaje de IVA del 21 %
- Los Gastos Generales correspondientes al agua, energía empleado y otros suministros serán de un 15 % del Presupuesto de Ejecución por Contrata.
- Dado que el Trabajo Académico se realiza en un centro público, no existe beneficio industrial que haya de considerarse en el presupuesto.

2. Cuadro de costes

En este apartado se recogen los cuadros de coste de la mano de obra que realiza el proyecto y los cuadros de coste de equipos, caracterización, reactivos y material.

2.1. Cuadro de costes de la mano de obra

Se muestra en la Tabla P 1 el cuadro de costes de la Mano de Obra

Tabla P 1. Cuadro de costes de la Mano de Obra.

Código	Unidad	Descripción	Medición	Precio unitario	Importe
MO1	h	Estudiante Máster en Ingeniería Química	600	15.00 €	9 000.00 €
MO2	h	Tutor Trabajo Fin de Máster	40	40.00 €	1 600.00 €
MO3	h	Cotutor Trabajo Fin de Máster	40	40.00 €	1 600.00 €
TOTAL					12 200.00 €

2.1. Cuadro de costes de equipos, caracterización, reactivos y material

Se muestra en la Tabla P 2 el cuadro de costes de los equipos necesarios.

Tabla P 2. Cuadro de costes de los equipos necesarios.

Código	Unidad	Descripción	Medición	Precio unitario	Importe
E01	h	Balanza de precisión Mettler Toledo XS204	8	0.05 €	0.40 €
E02	h	Rotavapor	4	0.03 €	0.10 €
E03	h	Nevera Laboratorio Thermolabil TH-074 56 L	72	0.05 €	3.60 €
E04	h	Horno en condiciones estáticas	1080	0.35 €	378.00 €
E05	h	Horno en condiciones dinámicas	1080	0.38 €	405.00 €
E06	h	Malla de serigrafiado y racleta	10	0.01 €	0.13 €
E07	h	Potenciostato Autolab PGSTAT302N	80	1.00 €	80.00 €
E08	h	Cromatografo de gases Agilent 18000 y accesorios	20	0.90 €	18.00 €
E09	h	Prensa hidráulica	1	0.25 €	0.25 €
E10	h	Pila de combustible	320	0.18 €	56.00 €
E11	h	Ordenador de sobremesa	320	0.02 €	6.40 €
E12	h	Ordenador portátil	800	0.03 €	24.00 €
TOTAL					971.88 €

Se muestra en la Tabla P 3 el cuadro de costes de las técnicas de caracterización empleadas.

Tabla P 3. Cuadro de costes de las técnicas de caracterización.

Código	Unidad	Descripción	Medición	Precio unitario	Importe
C01	ud	Análisis RMN	2	64.37 €	128.74 €
C02	ud	Difracción de rayos X	14	64.93 €	909.02 €
C03	ud	Espectroscopía Raman	2	70.18 €	140.36 €
C04	ud	Análisis elemental	3	69.96 €	209.88 €
C05	ud	ICP/AES	2	51.42 €	102.84 €
C06	ud	Análisis termogravimétrico	2	65.50 €	131.00 €
C07	h	Microscopía FESEM	30	77.31 €	2 319.30 €
TOTAL					3 941.14 €

Se muestra en la Tabla P 4 el cuadro de costes de los reactivos necesarios

Tabla P 4. Cuadro de costes de los reactivos necesarios.

Código	Unidad	Descripción	Medición	Precio unitario	Importe
R01	g	Nitrato de cobalto (II) hexahidratado. 99.99 %	40	15.90 €	636.00 €
R02	g	Acetato de sodio trihidratado > 99 %	37.4	0.26 €	9.54 €
R03	g	2.2'-bipiridina-4.4'-ácido dicarboxílico. 98 %	2.63	79.90 €	209.74 €
R04	g	Carbon Vulcan XC-72R	2	0.96 €	1.91 €
R05	g	ZVAR-4969	1.35	15.00 €	20.25 €
R06	g	Polivinilpirrolidona (PVP40)	4.38	1.11 €	4.86 €
R07	g	Teflón. 1 µm tamaño de partícula	0.09	13.02 €	1.17 €
R08	g	Pt/C. 20%	0.5	140.00 €	70.00 €
R09	g	Sulfato de magnesio, 99.5 %	25	0.30 €	7.50 €
R10	L	Metanol > 99.9 %	0.4	35.50 €	14.20 €
R11	L	Piridina anhidra. 99.8 %	0.37	241.00 €	89.75 €
R12	L	Peróxido de hidrógeno. 34-37% w/w en agua	0.08	248.00 €	19.84 €
R13	L	Diclorometano anhidro. 99.8 %	1.2	22.64 €	27.17 €
R14	L	Hexano anhidro. 95 %	2	134.00 €	268.00 €
R15	L	Ácido trifluoroacético. > 99 %	0.003	852.00 €	2.59 €
R16	L	Nafion. 5 % wt. en una mezcla de alcoholes alifáticos. 45 % agua	0.022	9 000.00 €	194.58 €
R17	L	Etanol absoluto	0.002	40.00 €	0.06 €
TOTAL					1 577.16 €

Se muestra en la Tabla P 5 el cuadro de costes de los equipos necesarios.

Tabla P 5. Cuadro de costes de los materiales necesarios.

Código	Unidad	Descripción	Medición	Precio unitario	Importe
M01	ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato 25 mL	1	10.78 €	10.78 €
M02	ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato 50 mL	1	8.50 €	8.50 €
M03	ud	Vaso de precipitados de vidrio borosilicato 250 mL	2	15.40 €	15.40 €
M04	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 100 mL	1	21.73 €	21.73 €
M05	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 200 mL	1	18.92 €	18.92 €
M06	ud	Matraz aforado de vidrio borosilicato (c/tapón) de 500 mL	1	24.45 €	24.45 €
M07	ud	Probeta graduada de vidrio de 10 mL	1	23.93 €	23.93 €
M08	ud	Probeta graduada de vidrio de 50 mL	1	29.10 €	29.10 €
M09	ud	Probeta graduada de vidrio de 100 mL	1	31.18 €	31.18 €
M10	ud	Jeringa de precisión Hamilton 100 µL	1	78.05 €	78.05 €
M11	ud	Jeringa de precisión Hamilton 1 mL	1	71.80 €	71.80 €
M12	ud	Imán magnético plano recubierto de PTFE	1	1.54 €	1.54 €
M13	ud	Varilla recoge imanes de PTFE	1	11.92 €	11.92 €
M14	ud	Espátula de cuchara plana	1	1.24 €	1.24 €
M15	ud	Embudo de decantación	1	40.00 €	40.00 €
M16	ud	Soporte de pie de de plato	1	13.54 €	13.54 €
M17	ud	Pinza universal	1	6.39 €	6.39 €
M18	ud	Guantes de nitrilo (100 unidades)	1	23.90 €	23.90 €
M19	ud	Autoclave de acero inoxidable 250 mL	1	250.00 €	250.00 €
M20	ud	Autoclave de acero inoxidable 35 mL	5	75.00 €	375.00 €
M21	ud	Equipo de filtración completo Vidrafoc	1	174.74 €	174.74 €
M22	ud	Filtro de nylon. 45 µm	14	2.07 €	28.98 €
M23	ud	Gas Difusion Layer H23 C8-A4	5	60.00 €	300.00 €
M24	ud	Nafion [™]) Membrana N117 con Pt/C	10	60.00 €	600.00 €
M25	ud	Evaporador	1	30.00 €	30.00 €
M26	ud	Saturador	1	15.60 €	15.60 €
M27	ud	Termopar	3	37.85 €	113.55 €
M28	ud	Manta aislante (L = 1.27 cm x 1 m)	2	15.89 €	31.78 €
M29	ud	Mantas calefactora con resistencia (L = 1.27 cm x 1 m)	10	360.00 €	3 600.00 €
M30	ud	Controlador de temperatura asociado a horno	2	110.00 €	220.00 €
M31	ud	Lector de temperatura	2	43.64 €	87.28 €
M32	ud	Troqueles	2	33.29 €	66.58 €
M33	ud	Caudalímetro de aire e hidrógeno	2	229.00 €	458.00 €
M34	ud	Caudalímetro de agua	1	125.00 €	125.00 €
M35	Ud	Detector de fugas	1	300.00 €	300.00 €
M36	ud	Depósito aluminico de agua (V = 0.2 L)	1	50.00 €	50.00 €
M37	ud	Uniones y conducciones	1	171.17 €	171.17 €
TOTAL					7 445.45 €

3. Presupuesto de Ejecución Material y Presupuesto Base de Licitación

El Presupuesto de Ejecución Material se determina como la suma de los Presupuestos Parciales anteriormente calculados.

Tabla P 6. Cálculo del Presupuesto de Ejecución Material (PEM).

Descripción	Importe
Presupuesto parcial mano de obra	12 200.00 €
Presupuesto parcial equipos	971.88 €
Presupuesto parcial caracterización	3 941.14 €
Presupuesto parcial reactivos	1 577.16 €
Presupuesto parcial materiales	7 445.45 €
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL (PEM)	26 135.63 €

A partir del Presupuesto de Ejecución Material (PEM), se determinan los Gastos Generales como un porcentaje de 15 % previamente establecido. Tras la determinación de estos, se obtiene el Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC) como la suma del PEM y de los Gastos Generales.

Tabla P 7. Cálculo del Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC).

Descripción	Importe
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL (PEM)	26 135.63 €
15 % Gastos Generales	3 920.34 €
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA (PEC)	30 055.97 €

Al PEC se le aplica el porcentaje establecido de IVA del 21 %. Por último, el Presupuesto Base de Licitación se calcula como la suma del PEC y el porcentaje de IVA correspondiente. Dichos cálculos se recogen en la siguiente Tabla P 8

Tabla P 8. Cálculo del Presupuesto Base de Licitación (PBL).

Descripción	Importe
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN POR CONTRATA (PEC)	30 055.97 €
IVA (21%)	6 311.75 €
PRESUPUESTO BASE DE LICITACIÓN (PCL)	36 367.72 €

El Presupuesto Base de Licitación (PCL) del Trabajo Fin de Máster asciende a un total de: **TREINTA Y SEIS MIL TRESCIENTOS SESENTA Y SIETE EUROS CON SETENTA Y DOS CÉNTIMOS.**

Bibliografía

- (65) Javier Císcar Cuña. Estimación de Presupuestos Por Costes Según Naturaleza, **2018**.
- (66) *Salario para Ingeniero Químico en España - Salario Medio*. <https://es.talent.com/salary?job=ingeniero+qu%C3%ADmico> (accessed 2022-06-13).
- (67) *Listado de precios. Sigma Aldrich*. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es> (accessed 2022-06-14).
- (68) *Gas Diffusion Layers*. <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/gas-diffusion-layers> (accessed 2022-06-14).
- (69) *Listado de productos. Zschimmer-Schwarz*. <https://www.zschimmer-schwarz.es/ceramica/aditivos-ceramicos/productos> (accessed 2022-06-14).
- (70) *Productos de serigrafiado*. <https://www.palmiser.com> (accessed 2022-06-14).
- (71) *Listado de precios. Vidrafoc*. <https://www.vidrafoc.com/categorias-productos> (accessed 2022-06-16).
- (72) *Listado de productos. Labolan*. <https://labolan.es/es/productos.html> (accessed 2022-06-16).
- (73) *Pila de combustible PEMFC*. <https://www.balticfuelcells.de/qcf.html> (accessed 2022-06-16).
- (74) *Listado de tarifas de los servicios de análisis y caracterización del CSIC*. <https://www.icb.csic.es/wp-content/uploads/pdf/TABLAS-TARIFAS-2021-EXTERNOS-2.pdf> (accessed 2022-06-16).