



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

OPTIMIZACIÓN DE LA RESISTIVIDAD ELÉCTRICA Y PERMEABILIDAD A LOS GASES DE ELECTRODOS POROSOS APLICADOS A CELDAS DE COMBUSTIBLE

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN ENERGÍAS RENOVABLES



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Autor: Andrés Jerez Navarro
Director: José Javier López Cáscales

Cartagena, 21 de Septiembre de 2018

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Politécnica de Cartagena por la formación recibida con la cual he podido realizar este trabajo, también agradecer al Departamento de Arquitectura y Tecnología de la Edificación que junto con la empresa privada Grafenano, han puesto a mi disposición todo los medios necesarios para este trabajo de fin de máster.

Al Dr. José Javier López Cáscales por su paciencia, su dedicación y su supervisión, además de por dirigir este proyecto, y brindarme la oportunidad de trabajar con él.

Al Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) por su inestimable ayuda en la caracterización de electrodos en pila de combustible de H_2/O_2 .

A Ernie por su ayuda en el laboratorio de fabricación de capas de difusión para electrodos porosos.

A Modesto por su participación en el montaje del sistema electrónico de la pila y ayudarme en su programación.

A mi familia por su apoyo y ayuda incondicional sin el cual no podría haberlo hecho.

ÍNDICE.

1. RESUMEN Y ABSTRACT.....	1
1.1. Resumen.....	1
1.2. Abstract.....	2
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1. Sostenibilidad energética.....	3
2.2. El hidrógeno.....	4
2.3. Producción de hidrógeno.....	9
2.3.1. Termólisis.....	10
2.3.2. Electrolisis.....	10
2.3.2.1. Electrolisis de membrana de intercambio protónico (PEM).....	11
2.3.2.2. Electrolisis alcalina.....	12
2.4. Las pilas de combustible tipo PEM.....	13
2.4.1. Partes de la pila de combustible.....	15
2.4.1.1. Placas monopolares y bipolares.....	15
2.4.1.2. Electrodo.....	16
2.4.1.3. Catalizador.....	20
2.4.1.4. Electrolito.....	22
2.4.2. Efecto de la temperatura sobre el funcionamiento de la pila PEM.....	25
2.4.3. Potenciales aplicaciones de las pilas de combustible.....	25
2.4.3.1. Aplicaciones estacionarias.....	25
2.4.3.2. Aplicaciones móviles.....	26
3. EQUIPOS.....	27
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	32
4.1. Fabricación de capas de difusión (GDL).....	32
4.2. Resistividad con equipo de cuatro puntas.....	32
4.3. Capa microporosa (MPL).....	34

4.4. Platinización.....	34
4.5. Montaje de MEA.....	34
4.6. Medición de la permeabilidad al aire de los electrodos porosos.....	35
5. CELDA DE COMBUSTIBLE HIDRÓGENO/OXÍGENO.....	36
6. CELDA DE COMBUSTIBLE HIDRÓGENO/AIRE.....	38
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
7.1. Efecto del diámetro de las puntas sobre la resistividad.....	41
7.2. Efecto de la distancia entre las puntas sobre la resistividad.....	42
7.3. Procedimiento de síntesis del electrodo.....	44
7.3.1. Efecto del pH en la síntesis de electrodos.....	44
7.3.2. Efecto de la presión en la síntesis de electrodos.....	45
7.4. Celdas de combustible hidrógeno/oxígeno.....	46
7.4.1. Caracterización del electrodo empleado.....	46
7.4.2. Curvas de polarización.....	51
7.4.3. Recogida de agua.....	55
7.5. Celdas de combustible hidrógeno/aire.....	57
7.5.1. Efecto del platinizado en la membrana o en el electrodo.....	57
7.5.2. Efecto de la orientación de la celda.....	59
7.5.3. Efecto de la velocidad del ventilador.....	61
7.5.4. Efecto de la humedad del hidrógeno.....	62
8. CONCLUSIONES.....	65
9. BIBLIOGRAFÍA.....	66
10. ÍNDICES DE FIGURAS Y TABLAS.....	68
10.1. Índice de Figuras.....	68
10.2. Índice de Tablas.....	70

1. RESUMEN Y ABSTRACT.

1.1. Resumen.

En la actualidad es difícil imaginar nuestra vida sin energía eléctrica, sin embargo, nuestra forma de obtenerla no es sostenible a largo plazo, es por ello que se requiere avanzar hacia energías renovables que puedan abastecernos de la energía que necesitamos, sin comprometer las opciones de generaciones futuras. Uno de los grandes problemas de estas formas renovables y limpias de energía es la imposibilidad de ajustar la producción de energía a la demanda. Para resolver esto, podemos emplear los llamados vectores energéticos (paso intermedio entre la generación de la energía y su consumo, es una forma de almacenar y transportar energía). La celda de combustible de hidrógeno no se presenta como una forma independiente de energía, sino como un vector energético que almacena la energía producida por las centrales energéticas renovables y permite ajustar la producción de energía a su demanda. El objetivo del presente trabajo es optimizar las propiedades de permeabilidad y resistividad de los electrodos en las celdas de combustible de hidrógeno, para obtener el mejor rendimiento y perder la menor cantidad de energía durante el proceso, así como estudiar los factores clave que afectan al rendimiento de una pila de combustible hidrógeno/aire.

1.2. Abstract.

Nowadays it results difficult to figure out our life without electric power. However, the way of obtaining it is not sustainable, and this is why it is necessary to move toward renewable energies that can provide us the energy that we need, without compromising the options of future generations.

One of the great problems of the renewable energies is related with the impossibility of matching its production with the demand. To solve this inconvenience, we can use the so-called energy vectors (intermediate step between the generation of energy and its consumption). Hydrogen fuel cells are not presented as an independent form of energy, but they are included in the group of energy vector that are capable of storing the electrical current produced by renewable energy plants, and to allow them to fit their production to demand. The first aim of the present work has been to optimize the permeability and resistivity of the electrodes used in the cells of a hydrogen fuel, to attain the best performance in a fuel cell, as well as studying the key factors that affect the performance of a hydrogen/air fuel cell.

2. INTRODUCCIÓN.

2.1. Sostenibilidad energética.

Desde que nos levantamos hasta que nos acostamos, la energía eléctrica se encuentra en todo lo que hacemos, nuestro estilo de vida se hace inconcebible sin energía eléctrica, no obstante, nuestra actual forma de conseguirla mediante fuentes no renovables, como los combustibles fósiles, ha provocado graves problemas medioambientales, tanto por la contaminación del aire como por el calentamiento global, además de que las reservas de combustibles fósiles son limitadas, lo que también incrementa su precio. Es por todo ello por lo que necesitamos avanzar hacia otras formas de producir energía más sostenible y que permitan una mayor independencia extranjera de un sector tan estratégico como el de la energía.

Existen muchos tipos de energía alternativa (energía solar, eólica, hidráulica, geotérmica, etc.) cada una de ellas cuenta con sus ventajas e inconvenientes. Las pilas de combustible pueden emplearse junto a estas fuentes de energía alternativa con el objetivo de solucionar los principales inconvenientes de estas tecnologías, como por ejemplo, para ajustar la producción a la demanda eléctrica de consumo, posibilidad de emplearse para el transporte o electrónica portátil, etc. [SPIEGEL:2007].

Actualmente la energía que consumimos procede de grandes centrales energéticas, que es transportada a largas distancias hasta el lugar donde la consumimos por medio de cables de alta tensión. Aunque las centrales posean una gran eficiencia, el transporte supone una pérdida de energía de en torno al 7-8 % en Europa y del 10 % en Estado Unidos [SPIEGEL:2007]. Sería más seguro para la población si la generación de electricidad no se produce en varias plantas grandes, sino que se genera donde la energía es necesaria. Las pilas de combustible nos pueden ayudar a producir la energía en el lugar en el que se requiere aumentando la eficiencia y la descentralización [SPIEGEL:2007].

2.2. El hidrógeno.

El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica, su símbolo es H, su átomo consta de un solo protón en su núcleo y de un electrón (aunque existen otros dos isótopos, el deuterio que posee un neutrón adicional en el núcleo, y el tritio que posee dos neutrones adicionales), forma una molécula diatómica (H_2) que en condiciones normales se encuentra en estado gaseoso, y es incolora, inodora y no tóxica [SPIEGEL:2007].

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo, ya que de él están compuestas las estrellas, también es abundante en la superficie terrestre, no obstante, en la tierra solo una pequeña cantidad está en forma de gas hidrógeno (H_2). Como el hidrógeno es el elemento más ligero, esta cantidad de gas se encuentra en algunas capas de la atmósfera debido a las erupciones volcánicas, o bien bajo tierra donde puede encontrarse junto con yacimientos de gas natural [BUSBY:2005, JODRA:2005].

La mayor parte del hidrógeno de la superficie terrestre se encuentra formando agua (H_2O), aunque también se puede encontrar formando parte de los seres vivos y algunos minerales. Por tanto, como el hidrógeno molecular no puede obtenerse como otros gases por destilación del aire líquido, se necesita una forma de obtenerlo a partir de otras moléculas que contengan hidrógeno en su composición, como por ejemplo los hidrocarburos o el agua. Si empleamos hidrocarburos, la técnica a emplear se denomina reforming, y consistente básicamente en aplicar altas presiones y temperaturas para provocar la pirolisis de la molécula [BUSBY:2005]. Sin embargo, este proceso presenta la desventaja de que la fuente de hidrógeno no sería de naturaleza renovable, y tampoco 100% limpia, al emitirse CO_2 como subproducto del proceso de reformado. Otra alternativa es el empleo del agua para la generación de hidrógeno, mediante la técnica conocida como electrolisis, consistente en el empleo de corriente eléctrica para la ruptura de la molécula de agua generando hidrógeno y oxígeno. Si partimos del agua para producir hidrógeno mediante electrolisis, para luego emplearlo en una pila de combustible, la energía generada por la pila nunca podrá ser mayor a la consumida en el proceso de producción del hidrógeno, es

por esto que el hidrógeno no se considera una forma de energía, sino un vector energético (esto quiere decir que es un paso intermedio entre la generación de la energía y su consumo, es una forma de almacenar y transportar energía) [SPIEGEL:2007, BUSBY:2005].

Densidad	Líquido	0,0709 g/cm ³
	Gaseoso	0,0899 kg/Nm ³
Punto de fusión	-259,1 °C	
Punto de ebullición	-252,7 °C	
Temperatura crítica	-239,8 °C	
Abundancia de Isotopo	1	99,985 %
	2 (Deuterio)	0,015 %
	3 (tritio)	-
Peso atómico	H	1,08 u
Peso molecular	H ₂	2,016 u
Poder calorífico	Inferior	120 MJ/kg
	Superior	141,86 MJ/kg
Límites de explosividad	4,0 – 75,0 % (concentración de hidrógeno en aire)	
	4,5 – 94,0 % (concentración de hidrógeno en oxígeno)	
Límites de detonación	18,3 – 59,0 % (Concentración de hidrógeno en aire)	
	15,0 – 90,0 % (concentración de hidrógeno en oxígeno)	
Temperatura de ignición	Aire	585 °C
	Oxígeno	560 °C
Temperatura de la llama	2207 °C	
Calor de combustión	285,8 kJ/mol	
Capacidad calorífica específica	C _p	14,199 kJ/(kg·K)
	C _v	10,074 kJ/(kg·K)
Coefficiente de difusión:	0,61 cm ² /s	

Tabla 2.1. Características fisicoquímicas del hidrógeno.

La tabla 2.1. nos muestra las características químico-físicas más importantes del hidrógeno y algunas de sus características como combustible. El hidrógeno es el gas más ligero que existe con una densidad de 0.0899 kg/Nm³ (tabla 2.1.), lo que

significa una densidad relativa con respecto al aire de 0.0695, incluso en estado líquido es extremadamente ligero con una densidad de 70.9 kg/m^3 . Su temperatura de vaporización es de $-252.7 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta baja densidad del hidrógeno le confiere un aspecto positivo en relación a su seguridad en el manejo como combustible, ya que en caso de fuga, el hidrógeno ascenderá al ser menos denso que el aire, lo que reducirá el riesgo de que se produzca la ignición o detonación del mismo. Por otro lado, desde el punto de almacenamiento es un aspecto limitante el empleo del hidrógeno como combustible ya que se requiere un mayor volumen de almacenamiento por unidad de masa. Además, debido a su bajo punto de ebullición, resulta complicado el almacenamiento del hidrógeno en estado líquido como consecuencia de que fácilmente pasa a su estado de gas, facilitándose la posibilidad de fugas. Por ello, su principal forma de uso y distribución es mediante bombonas a alta presión, para almacenar una mayor masa de hidrógeno en un volumen más reducido [SPIEGEL:2007].

El hidrógeno posee un coeficiente de difusión de $0.61 \text{ cm}^2/\text{s}$ lo que le permite difundir perfectamente por las capas de difusión de la celda de hidrógeno, también facilita la formación de una mezcla uniforme de hidrógeno/aire y dado su alto grado de expansión (1:250) en caso de producirse una fuga en espacio abierto el hidrógeno se expandirá rápidamente disminuyendo su concentración y reduciendo las posibilidades de una detonación o ignición [BUSBY:2005].

El hidrógeno puede reaccionar con el oxígeno para producir agua, no obstante, el hidrógeno es una sustancia poco reactiva a temperatura ambiente, es decir, la cinética de la reacción de formación de agua es demasiado lenta, por ello es necesario introducir un catalizador o bien elevar la temperatura para que la reacción llegue a término [SPIEGEL:2007, BUSBY:2005].

En la siguiente tabla (tabla 2.2.) compararemos algunas de las propiedades del hidrógeno con otros combustibles:

Propiedades	Hidrógeno	Metano	Metanol	Propano	Gasolina	Diesel
M (g/mol)	2.016	16.043	32.04	44.10	107.0	-
Densidad (kg/m ³)	0.0899	0.6682	791	1.865	751	832
Límites de explosividad (%)	4 - 75	5 - 15	6.7 - 36	2.1 – 10.1	1.3 – 7.1	0.6 – 5.5
Air/fuel	34.3	17.2	6.5	15.6	14.6	14.5
T _{Autoignición} (°C)	585	540	385	490	260 - 460	180 - 320
E _{ignición} (MJ)	0.017	0.3	0.14	0.30	0.29	-
P.C superior (MJ/kg)	141.86	55.5	22.9	50.2	47.3	44.8
P.C. inferior (MJ/kg)	120.0	50.0	20.1	46.3	44.0	42.5
T _{LLAMA} (°C)	2207	1914	1870	1925	2307	2327
D.E.G (MJ/kg)	140.4	43.6	20.1	28.3	48.6	33.8
D.E.líquido (MJ/m ³)	8.491	20.920	15.800	23.488	31.150	31.435

Tabla 2.2. Comparación del hidrógeno con otros combustibles [SPIEGEL:2007, GUPTA:2009].

El hidrógeno es una sustancia extremadamente inflamable en un amplio rango de mezclas de combustible/comburente (límites de explosividad), desde un 4-75% de hidrógeno al aire. El hidrógeno es explosivo cuando su concentración es del 18.3 al 59 % (límites de detonación) (ver Tabla 2.1.), esto justifica las extremas medidas de seguridad que se deben emplear cuando se maneja hidrógeno en espacios cerrados, los límites inferiores de explosividad y detonación son grandes lo cual es positivo cuando se trabaja en espacios abiertos ya que es necesario una mayor cantidad de combustible para la detonación o ignición, y como ya dijimos, debido al grado de expansión y su coeficiente de difusión, el hidrógeno es muy fugable y tiende a reducir su concentración rápidamente en espacios abiertos.

El hidrógeno es el combustible que presenta una mayor densidad energética gravimétrica. De hecho, su densidad energética es tres veces más alta que cualquier otro combustible de la Tabla 2.2.. Esto significa que el hidrógeno proporciona una gran cantidad de energía por unidad de masa. Sin embargo, en cuanto a la densidad energética (energía por unidad de volumen), el hidrógeno es el combustible que menor energía es capaz de almacenar por unidad de volumen, incluso en estado líquido (8.491 MJ/kg), es el que menor densidad energética tiene de todos los combustibles de la Tabla 2.2., siendo su densidad energética unas 4 veces menor que la de la gasolina.

El hidrógeno posee una baja energía de ignición (energía necesaria para iniciar el proceso de combustión) de tan solo 0.017 MJ (tabla 2.2). Esta energía de ignición es unas 17 veces más baja que la de otros combustibles como la gasolina que tiene una energía de ignición de 0.29 MJ. Esta característica lo hace ser un combustible peligroso durante su manipulación, ya que cualquier carga estática puede producir su explosión. Pero como contrapunto, el hidrógeno posee una temperatura de autoignición (temperatura necesaria para que un combustible inicie la reacción en cadena de oxidación violenta o combustión en aire sin aporte energético externo) elevada, por lo que es difícil que una mezcla de hidrógeno/aire arda sin aporte energético externo.

El hidrógeno forma una llama casi invisible, con una temperatura de llama de 2207 °C, que es una temperatura inferior a la del diésel y gasolina, pero superior a la del resto de combustibles de la tabla 2.2.. La velocidad de llama del hidrógeno es de 3.46 m/s en condiciones estequiometrias y es muy superior a la de la gasolina (0.42 m/s) que es del orden de 8 veces menor que la del hidrógeno [SPIEGEL:2007, GUPTA:2009].

2.3. Producción de hidrógeno.

Tal y como se mencionó en el apartado 2.2., el hidrógeno no se encuentra en cantidades apreciables en su forma molecular (H_2), sino que se encuentra formando compuestos más estables termodinámicamente. Se necesita por tanto un proceso de formación/generación de hidrógeno molecular a partir de una fuente de energía, y compuestos que contengan hidrógeno.

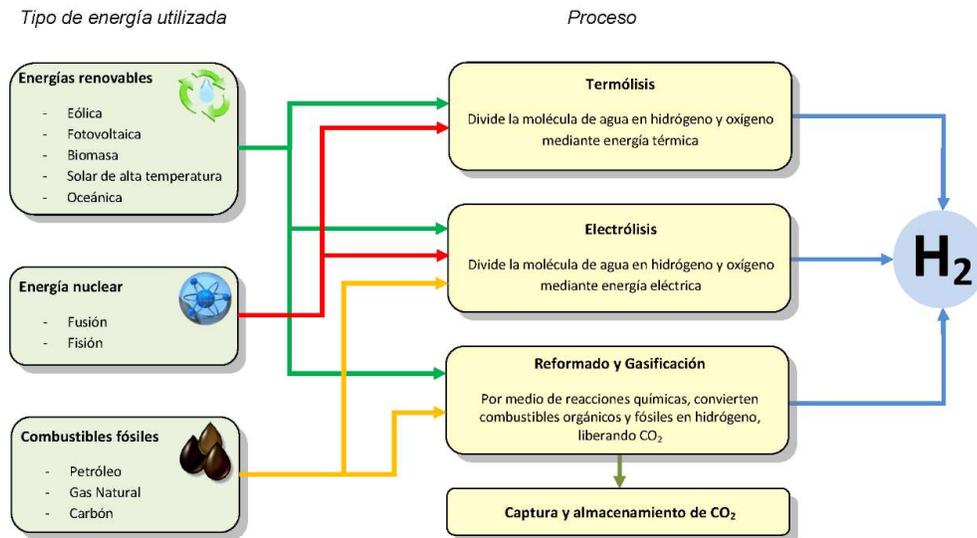


Figura 2.1. Métodos de producción de hidrógeno [BUSBY:2005].

En la figura anterior se muestran los principales procesos de producción de hidrógeno y la energía que se puede emplear para llevarlos a cabo, a pesar de que para los procesos de reformado y gasificación se pueda emplear una energía renovable, no se considera que estos procesos sean renovables, ya que emplean combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural principalmente) como materia prima del proceso.

La mayoría del hidrógeno se produce mediante reformado de combustibles fósiles, y solo una pequeña parte del hidrógeno producido se obtiene de forma 100% renovable. Esto se debe a que el coste energético que conllevan la electrolisis y la termólisis del agua (que son los procesos 100% renovables y limpios), es mucho mayor que el coste de los métodos no renovables como el reformado. La producción de hidrógeno mediante procesos biológicos es

demasiado lenta, y requiere una gran superficie, generándose CO_2 en el proceso. A pesar de estos inconvenientes, nos centraremos en los procesos de fabricación limpios y renovables, ya que el objetivo de emplear pilas de combustibles de hidrógeno, es poder prescindir de los combustibles fósiles con el fin de evitar tener un impacto negativo sobre el cambio climático, y porque la asociación española del hidrógeno predice que la electrolisis será la forma de producir hidrógeno a medio plazo mientras los procesos biológicos de producción se perfeccionan.

2.3.1. Termólisis.

La Termólisis del agua consiste en emplear energía térmica para romper la molécula de agua. Este proceso presenta dos inconvenientes: Por un lado la temperatura necesaria para producir la ruptura de la molécula de agua en átomos de hidrógeno y oxígeno es de $2500\text{ }^\circ\text{C}$, lo que implica que los materiales empleados para aislar el sistema deben soportar tal temperatura. Por otro lado, se debe separar el hidrógeno del oxígeno para evitar una mezcla explosiva. No es de extrañar que no exista ninguna planta industrial de producción de hidrógeno que emplee este procedimiento para la producción del hidrógeno [BUSBY:2005].

2.3.2. Electrolisis.

La Electrolisis del agua consiste en emplear energía eléctrica para romper la molécula de agua formando hidrógeno y oxígeno molecular, la electrolisis es una técnica eficiente que genera hidrógeno con una elevada pureza, pero requiere grandes cantidades de energía eléctrica la cual tiene un alto coste, y por eso solo se emplea este proceso de fabricación cuando se requiere una alta pureza. El proceso de electrolisis requiere de una serie de etapas, en la primera etapa es necesario un rectificador y un destilador que requiere corriente directa y agua purificada, tras esta etapa se requiere un generador de hidrógeno para realizar la electrolisis, y por último se necesita un compresor para su almacenamiento en los recipientes a presión adecuados [SPIEGEL:2007, BUSBY:2005].

Existen dos tipos de electrolisis según el electrolizador empleado:

2.3.2.1. Electrolisis de membrana de intercambio protónico (PEM).

Funciona de forma inversa a una celda de combustible de hidrógeno de membrana de intercambio protónico (sobre la cual se centrara el trabajo).

En un electrolizador de tipo PEM la corriente eléctrica pasa de forma externa entre los electrodos que se encuentra sumergidos en agua y separados por una membrana de intercambio protónico, esa energía eléctrica produce la reducción del hidrógeno (H^+) del agua a hidrógeno molecular (H_2), del mismo modo el oxígeno del agua (O^{2-}) se oxida en el otro electrodo formando oxígeno molecular (O_2).

Las semirreacciones en los electrodos son las siguientes:

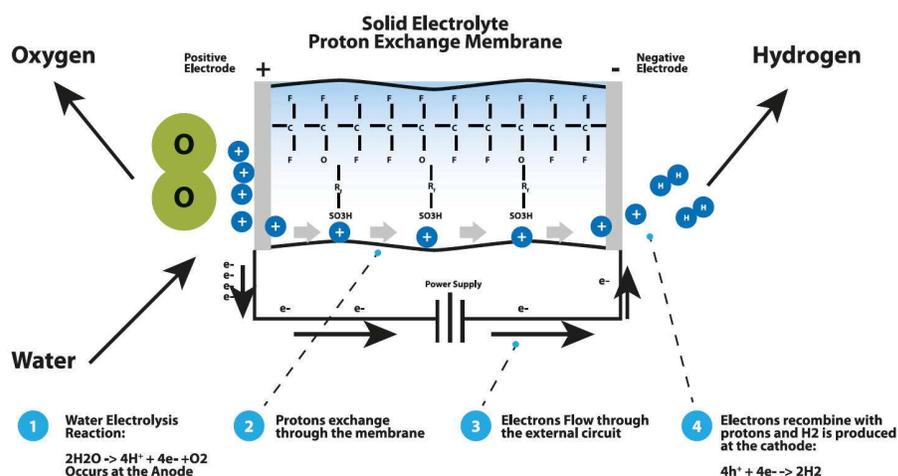
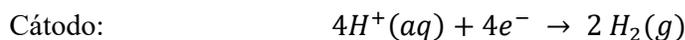
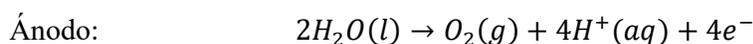


Figura 2.2. Electrolizador tipo PEM.

Esta reacción es contraria a la que se debería producir, por eso se debe introducir de forma externa energía eléctrica generando un potencial que neutralice el potencial natural de los electrodos con oxígeno e hidrógeno. El objetivo de la membrana protónica es que no se produzca una mezcla oxihidrógeno (mezcla de

oxígeno e hidrógeno en proporciones estequiométricas para la formación del agua, 1:2, que es extremadamente inflamable), separando los electrodos. Esta tecnología trabaja entre 80 y 100 °C, debido a la estabilidad de las membranas protónicas [SPIEGEL:2007].

2.3.2.2. Electrolisis alcalina.

Los electrolizadores alcalinos son similares a los PEM, pero empleando como electrolito una disolución alcalina, normalmente de hidróxido sódico o potásico. El proceso es similar al anterior, solo que a mayor temperatura (entre 100 y 150 °C) y transportando los aniones hidroxilo (OH^-) en lugar de los cationes protones (H^+) [SPIEGEL:2007].

Las semi-reacciones en los electrodos son las siguientes:

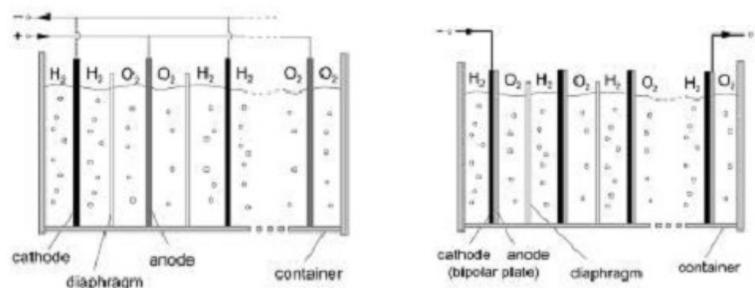
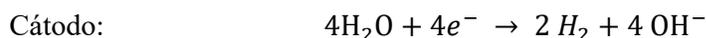
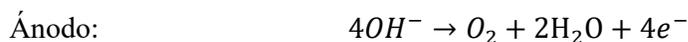


Figura 2.3. Electrolizador alcalino tipo monopolar (izq) y bipolar (der).

Este tipo de electrolisis se realiza con electrolizadores alcalinos que pueden ser monopolares (electrodos conectados en paralelo) y bipolares (electrodos conectados en serie). En general, resulta más sencillo y barato el montaje de un electrolizador monopolar, pero un electrolizador bipolar posee algunas ventajas sobre el monopolar, como por ejemplo, un tamaño más reducido (al estar todos los electrodos en un mismo montaje), puede trabajar a mayor temperatura y puede trabajar con mayor densidad de corriente, etc.

2.4. Las pilas de combustible tipo PEM.

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de los reactantes, directamente en electricidad y calor con una alta eficiencia. La estructura básica de una celda de combustible consiste en un ánodo y un cátodo porosos, separados por una capa de electrolito [SPIEGEL:2007, BUSBY:2005].

Las celdas de combustible pueden utilizar una gran variedad de combustibles para generar energía (hidrógeno, metanol, combustibles fósiles, biomasa, etc...). En este trabajo nos centraremos de forma exclusiva en la utilización del hidrógeno en forma de gas en una celda de combustible tipo PEM (Proton Electrolyte Membrane).

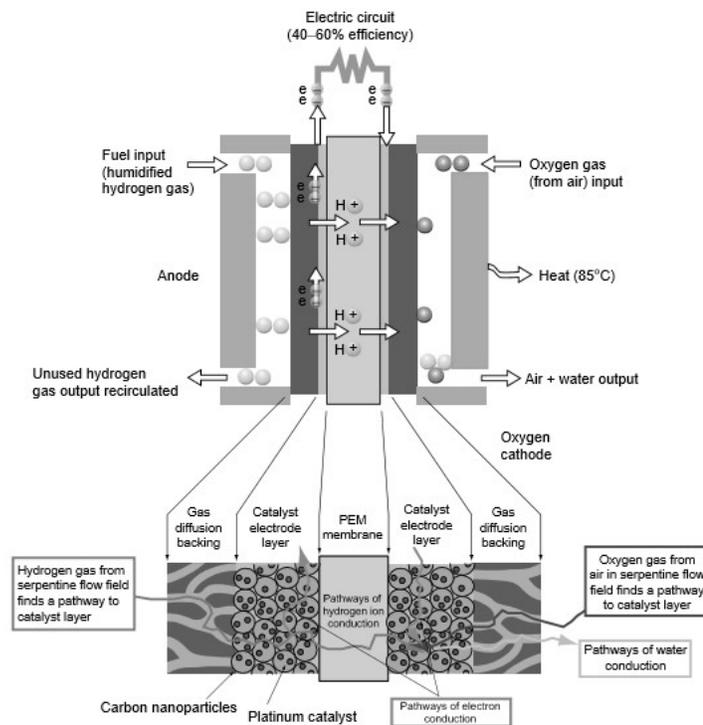
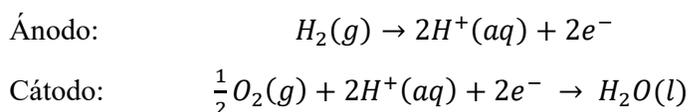


Figura 2.4. Estructura física y funcionamiento de la celda de combustible de hidrógeno [GUPTA:2009].

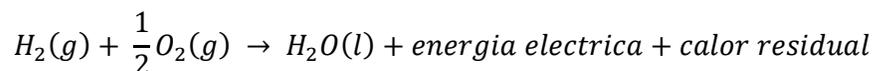
En una celda de combustible es necesario emplear un catalizador para aumentar la cinética electroquímica en la superficie de los electrodos porosos, junto a la capa de electrolito (ver figura 2.4.). El funcionamiento de la celda de combustible hidrógeno sería el siguiente:

El combustible gaseoso (H_2) alimenta continuamente al ánodo, mientras que un oxidante (oxígeno puro o aire) alimenta al cátodo (electrodo positivo). Entonces el hidrógeno se oxida en el ánodo pasando a su forma catiónica H^+ y el oxígeno se reduce en el cátodo aniónica (O^{2-}). Los protones (H^+) son transportados desde el ánodo al cátodo a través del electrolito (membrana protónica), y los electrones son llevados al cátodo sobre el circuito externo. En el cátodo, el oxígeno reacciona con protones y electrones, formando agua y calor [SPIEGEL:2007].

Las semi-reacciones que tienen lugar en los dos electrodos son las siguientes:



La reacción global queda de la siguiente forma:



Tal y como puede apreciarse, el subproducto de la reacción electroquímica es agua y calor.

Este comportamiento, contrasta con el de otros procesos para generar energía eléctrica a partir de combustibles fósiles, en los cuales se generan gases que favorecen el efecto invernadero, y por tanto, contribuyen a la emisión de gases como los óxidos de carbono (CO y CO_2), óxidos de nitrógeno (NO y NO_2) y óxidos de azufre (SO_2 y SO_3). Además, las celdas de combustible al transformar la energía química en energía eléctrica directamente sin hacer procesos térmicos o mecánicos intermedios, no se ven sometidas a las leyes que limitan la eficiencia de estos procesos mecánicos y térmicos, como por ejemplo, la ley de Carnot [SPIEGEL:2007].

En este sentido, las pilas de combustible presentan las siguientes ventajas:

- Proporcionan eficiencias superiores al 60 %, mientras que un motor de combustión tradicional no suele superar el 25% de eficiencia.
- Capacidad de variar su punto de funcionamiento sin que la eficiencia disminuya en gran medida.
- Son silenciosas y altamente fiables ya que carecen de partes móviles.
- No afectar de manera negativa al cambio climático.

Las pilas de combustible, al contrario que las baterías, no requieren recargarse, ni tampoco están sometidas a modificaciones de potencia debido al desgaste de los reactivos, ya que los combustibles (reactivos) se suministran continuamente y los productos de reacción son retirados de manera continua, de forma que el sistema es completamente estacionario. Otra ventaja respecto a las baterías tradicionales es que mientras que los tiempos de recarga de una batería son elevados, en una pila de combustible son lo suficientemente cortos para permitir su empleo en automoción [CASCALES:2015].

2.4.1. Partes de la pila de combustible.

Tal y como se puede ver en la figura 2.4. la celda de combustible de hidrógeno está compuesta físicamente por distintas partes (placas bipolares, electrodos, catalizador y electrolito). A continuación, vamos a describir de forma somera cada una de estas partes de la pila de combustible tipo PEM:

2.4.1.1. Placas monopolares y bipolares.

Las placas bipolares en una pila de varias celdas deben conectar los electrodos de distinto signo y distintas celdas para generar un potencial acumulado, también deben transportar el combustible, comburente y productos de la reacción a través de unos canales de flujo. Las propiedades que debe poseer una placa bipolar son: elevada conductividad eléctrica y térmica, elevada resistencia mecánica, baja corrosión, bajo coste y una nula permeabilidad para los gases. Las placas monopolares son las placas terminales que solo funcionan como ánodo o como cátodo, al contrario de las placas bipolares que funcionan como

cátodo para una celda y como ánodo para otra incrementando el potencial formando uniones de celdas en serie [SPIEGEL:2007].

2.4.1.2. Electroodos.

Los electroodos se componen de dos capas, una capa de difusión de gases en contacto con las placas monopolares o bipolares, y un capa de microporosa en contacto con la capa catalizada. La función del electrodo es transportar y repartir los reactivos por la superficie del catalizador, conducir la corriente eléctrica entre el catalizador y la placa bipolar, y evacuar correctamente los productos de la reacción. Las propiedades que debe poseer un electrodo son: permeabilidad para el abastecimiento de los reactantes, hidrofobicidad adecuada para mantener el electrolito en las condiciones de humedad óptimas y eliminar el agua sobrante de la reacción, y una gran conductividad eléctrica [SPIEGEL:2007].

En una pila de combustible se deben alimentar los reactivos (combustible y comburente) y eliminar los productos de reacción de forma continua, dado que las concentraciones de producto y reactivo dentro de la capa de catalizador determinan el rendimiento de la pila de combustible. Es por esto que los electrodos deben poseer unas características determinadas para favorecer la correcta concentración los reactantes y productos en la capa catalizada.

El transporte de masas en celda de combustible está dominado por la convención y leyes de la dinámica de fluidos, de manera que en los canales de flujo de las placas bipolares (los canales de flujo son macroscópicos normalmente de unos centímetros o milímetros) predomina el efecto convectivo. Mientras que en el electrodo poroso, la difusión predomina en el transporte másico [SPIEGEL:2007].

El transporte convectivo esta impuesto por el tipo de combustible y comburente así como de la geometría de las paredes, por lo que es complicado optimizarlo para mejorar el rendimiento. El transporte difusivo puede ser optimizado dado que además de depender del combustible y el comburente, depende de la permeabilidad de los electrodos [SPIEGEL:2007].

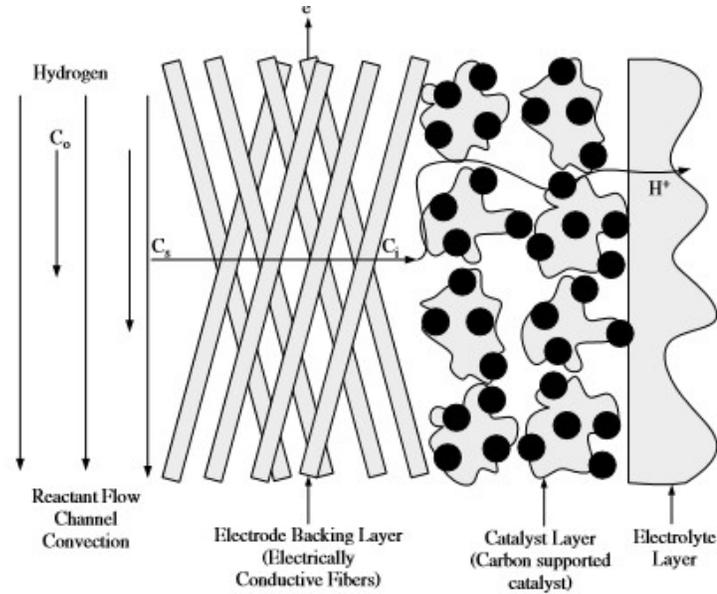


Figura 2.5. Transporte convectivo y difusivo [SPIEGEL:2007].

El transporte de masa hasta la superficie del catalizador, puede expresarse según la siguiente expresión,

$$\dot{m}_c = A_{elec} h_m (C_o - C_s) \quad \text{Ec. 2.1.}$$

Donde \dot{m}_c corresponde a la cantidad de masa transportada por un proceso convectivo. A_{elec} es el área de la superficie del electrodo, h_m es el coeficiente de transferencia (depende de la geometría de los canales de la placa bipolar, de la pared y de las especies i y j), C_o es la concentración del reactivo que se suministra, C_s es la concentración del reactivo en la superficie del electrodo (tal y como puede apreciarse en la Figura 2.5.)

Por otra parte, el transporte de masa debido al proceso difusivo puede expresarse según la siguiente expresión:

$$\dot{m}_d = -D \frac{dc}{dx} = A_{elec} D^{eff} \frac{(C_s - C_i)}{\delta} \quad \text{Ec. 2.2.}$$

Donde \dot{m}_d es la cantidad de masa transportada según el proceso difusivo. A_{elec} es el área de la superficie del electrodo, δ es el espesor de la capa del electrodo poroso, C_s es la concentración del reactivo en la superficie, C_i es la

concentración del reactivo en la superficie del catalizador y D_{eff} es el coeficiente de difusión efectivo (un término que depende de la porosidad del electrodo, ver Ec. 2.3.), donde D_{eff} podemos expresarlo como sigue:

$$D^{eff} = D\emptyset^3 \quad \text{Ec. 2.3.}$$

Donde \emptyset es la porosidad del electrodo y D , el coeficiente de difusión en masa.

Si unimos el término correspondiente al proceso convectivo y el difusivo, obtenemos la resistencia total al transporte,

$$\dot{m} = \frac{C_o - C_i}{\left(\frac{1}{h_m A_{elec}} + \frac{\delta}{D^{eff} A_{elec}} \right)} \quad \text{Ec. 2.4.}$$

Donde $\frac{1}{h_m A_{elec}}$ es el término que se conoce como resistencia convectiva y el otro término, $\frac{\delta}{D^{eff} A_{elec}}$ es la resistencia difusiva.

Cuando la celda de combustible empieza a producir electricidad con una densidad de corriente fija, las concentraciones de reactivo y producto en la pila de combustible son constantes. Pero conforme transcurre el tiempo, la reacción electroquímica conduce al agotamiento de los reactivos en la capa de catalizador. Por lo que se debe ajustar el flujo de entrada de productos y salida de reactivos de tal forma que se llegue a un sistema estacionario.

Un factor que limita la densidad de corriente desarrollada por la pila está relacionado con los fenómenos de transporte convectivo y difusivo de los combustibles en el interior de la pila, de la siguiente forma,

$$i = \frac{-nF\dot{m}}{A_{elec}} = -nF \frac{C_o - C_i}{\left(\frac{1}{h_m} + \frac{\delta}{D^{eff}} \right)} \quad \text{Ec. 2.5.}$$

Donde i es la densidad de corriente (corriente por unidad de área), F es la constante de Faraday, y n , el número de electrones transferidos por mol de reactante consumido.

Si demandamos una gran densidad de corriente por parte de la pila, la máxima densidad de corriente capaz de suministrarla (i_L), la concentración en la zona del catalizador (C_i) se reduce aproximadamente a 0, y la ecuación anterior queda de la siguiente forma:

$$i_L = -nF \frac{C_0}{\left(\frac{1}{k_m} + \frac{\delta}{D^{eff}}\right)} \quad \text{Ec. 2.6.}$$

Teóricamente la densidad de corriente límite es la mayor densidad de corriente que puede ser obtenida en una celda o pila de combustible. Sin embargo, en la práctica existen otros tipos de pérdidas que pueden provocar que el voltaje de la pila de combustible llegue a cero, antes de que alcance la densidad de corriente límite.

Debido a que el potencial termodinámico de la pila de combustible está determinada por las concentraciones de reactivo y producto en las superficies del catalizador (según la ecuación de Nernst, ver Ec 2.7.). El rendimiento se ve afectado por las concentraciones en el catalizador.

$$E = E_r - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{productos}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reactantes}}^{v_i}} \quad \text{Ec. 2.7.}$$

La pérdida de potencial debido al agotamiento de los reactivos en la superficie catalizada (V_{conc}) se puede calcular con una simple resta de potenciales, empleando la ecuación de Nernst con la concentración C_0 y C_i (ver Figura 2.5.) y restando los potenciales resultantes:

$$V_{conc} = \left(E_r - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{C_0}\right) - \left(E_r - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{C_i}\right) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C_i} \quad \text{Ec. 2.8.}$$

Dividiendo la Ec. 2.5. entre la Ec. 2.6., y despejando las relación de concentraciones (C_0/C_i), llegamos a la siguiente expresión:

$$\frac{C_0}{C_i} = \frac{i_L}{(i_L - i)} \quad \text{Ec. 2.9.}$$

Sustituyendo la Ec. 2.9. en la Ec. 2.8. llegamos a la Ec. 2.10 que relaciona la densidad de corriente con la pérdida de potencial debida al agotamiento de reactantes.

$$V_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_L}{(i_L - i)} \quad \text{Ec. 2.10.}$$

2.4.1.3. Catalizador.

El catalizador se aplica sobre la superficie de la capa de micro porosa del electrodo (que es la capa en contacto con el electrolito), o bien directamente sobre la superficie del electrolito (en caso de que el electrolito sea sólido) [KOK:2007]. La capa de catalizador normalmente se forma con partículas de tamaño nanométrico (≈ 2 nm) para optimizar la superficie de contacto con los reactivos y facilitar la adsorción de los reactantes. Es en esta zona donde la energía química se transforma en energía eléctrica y calor. La función del catalizador es disminuir la energía de activación de la reacción.

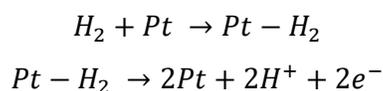
El catalizador puede ser de platino, aleaciones de este metal, níquel, óxidos de níquel y materiales cerámicos. En la celda de tipo PEM el platino es el catalizador más empleado. La optimización de la cantidad de catalizador a emplear es un parámetro crítico, ya que una mayor cantidad de catalizador no implica un mayor rendimiento, pero si un mayor coste económico [LISTER:2004].

El catalizador forma una capa casi inseparable de la membrana de intercambio protónico y la capa de difusión, por lo que no puede ser remplazado, por lo que debemos de cuidarlo de posibles “venenos” que lo dañen de forma irreparable [CHENG:2007]. El platino es el catalizador más empleado, y puede ser envenado por el monóxido de carbono (CO) y por los óxidos de azufre (SO₂ y

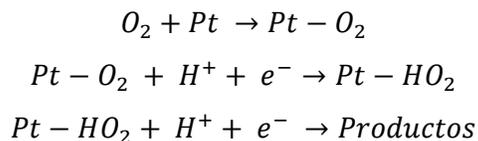
SO₃), por lo que para evitar contaminantes, se recomienda emplear hidrógeno procedente de fuentes limpias y renovables como la electrolisis, reduciendo el contenido en alguno de estos gases a tan solo unos ppm en su composición. Lo ideal sería emplear hidrógeno y oxígeno puros, no obstante, esto acarrea importantes problemas de seguridad, puesto que cualquier combinación estequiométrica de la mezcla oxígeno+hidrógeno lo convierte en una mezcla altamente explosiva. Desde el punto de vista práctico (y en especial, de la seguridad) es conveniente emplear aire en lugar de oxígeno. El inconveniente principal de la utilización de aire es que puede contener otros gases contaminantes que nos envenenen el catalizador [SPIEGEL:2007, RAMOS:2013, CHENG:2007].

Cuando el catalizador se emplea para aumentar la velocidad de reacción en una reacción electródica se denomina electrocatalizador. En una pila tipo PEM, el catalizador adsorbe las moléculas de los gases en su superficie, y facilita las siguientes reacciones:

- En el ánodo, el catalizador facilita la disociación de la molécula de hidrógeno en dos protones, a partir de la adsorción del hidrógeno sobre su superficie



- En el cátodo, se producen los siguientes procesos de adsorción y desorción,



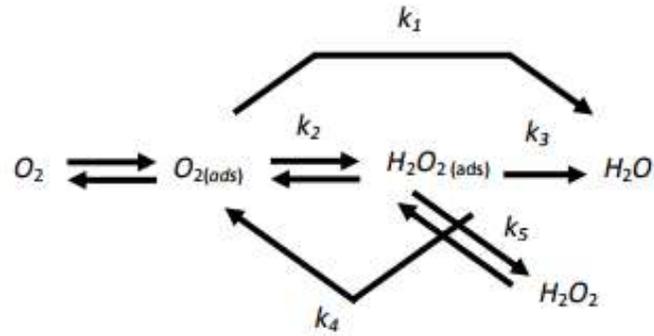


Figura 2.6. Adsorción y desorción en el electrocatalizador del cátodo [RAMOS:2013].

Los productos de la reacción catalizada dependen de la estructura y morfología de la superficie del catalizador (HO_2 , H_2O_2 , H_2O , etc.). En la Figura 2.6, se muestran los equilibrios de las distintas especies que se adsorben y desorben en el cátodo [RAMOS:2013].

2.4.1.4. Electrolito.

El electrolito tiene la función de transportar los protones de un electrodo al otro. También tiene la función de aislar los electrodos para evitar que la reacción ocurra en un solo electrodo, lo cual evitaría la circulación de los electrones a través del circuito externo [ZAIDI:2009, GUPTA:2009].

Una de las clasificaciones del tipo de pila de combustible se fundamenta en el tipo de electrolito que emplean. El electrolito puede ser líquido y sólido, también puede ser ácido o básico [SPIEGEL:2007, ZAIDI:2009]. En la siguiente tabla recogemos la clasificación del tipo de celda en función del tipo de electrolito que emplean:

Tipo de celda	PEMFC	PAFC	AFC	MCFC	SOFC
Tipo de electrolito	Membranas de intercambio protónico	Ácido fosfórico (H3PO4)	Hidróxido potásico (KOH)	Carbonato (Li2CO/K2CO3, Na2CO3)	Zirconia + Ytria (ZrO2 + Y2O3)
Estado del electrolito	Sólido hidratado.	Líquido	Solución acuosa	Líquido (Fundido a 650 °C)	Sólido
Ion que transporta	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	O ²⁻

Tabla 2.3. Tipos de Celdas [SPIEGEL:2007].

PEMFC ≡ Proton Exchange Membrane Fuel Cells ≡ Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico.

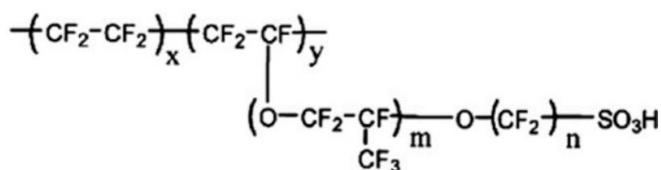
PAFC ≡ Phosphoric Acid Fuel Cells ≡ Celdas de combustible de ácido fosfórico.

AFC ≡ Alkaline Fuel Cells ≡ Celdas de combustible alcalinas.

MCFC ≡ Molten Carbonate Fuel Cells ≡ Celdas de combustible de carbonato fundido.

SOFC ≡ Solid Oxide Fuel Cells ≡ Celdas de combustible de óxidos sólidos.

En nuestro caso, nos centraremos en las pilas de membrana protónicas PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) que emplean membranas de intercambio protónico como electrolito.



Nafion [®] 117	m ≥ 1, n=2, x=5-13.5, y=1000
Flemion [®]	m=0, 1; n=1-5
Aciplex [®]	m=0, 3; n=2-5, x=1.5-14
Dow membrane	m=0, n=2, x=3.6-10

Figura 2.7. Estructura de un polímero politetrafluoroetileno [ZAIDI:2009].

Las membranas de intercambio protónico hacen la función de electrolito sólido en una pila de hidrógeno. Los protones (H^+) pasan del ánodo al cátodo a través de las moléculas de agua que la membrana protónica retiene coordinada a sus grupos sulfónicos. Otra de las características de dichas membranas es que junto al transporte protónico, la membrana no debe permitir la difusión del combustible a su través (crossover). Por último, la membrana ha de aislar eléctricamente los electrodos, obligando a los electrones a viajar por el circuito externo durante el proceso de oxi-reducción [ZAIDI:2009, KOK:2007].

Las membranas protónicas normalmente se forman a partir de un polímero conocido como politetrafluoroetileno (PTFE) (ver Figura 2.7). Dicho polímero posee unas cadenas laterales que terminan con un grupo sulfónico. Esta terminación de cadena es altamente hidrofílica permitiendo que la membrana protónica sea capaz de retener gran cantidad de agua en su interior. Cuando la membrana protónica está hidratada, los protones son capaces de desplazarse por el interior de la membrana [KOK:2007]. Entre las más utilizadas se encuentran las membranas de Nafion desarrolladas por Dupont. En este trabajo emplearemos el Nafión 211 para las celdas de combustible hidrógeno/aire, y el 212R para las celdas de combustible hidrógeno/oxígeno.

Estas características le confieren a las membranas unas buenas propiedades como electrolito, ya que presentan una elevada conductividad protónica, una buena estabilidad mecánica, térmica y química, y una baja conductividad eléctrica [ZAIDI:2009].

La membrana de intercambio protónico debe permanecer hidratada, ya que existe una buena correlación entre su grado de hidratación y conductividad protónica [PERON:2010], donde esta hidratación se consigue gracias al agua generada como subproducto de la reacción electroquímica en el interior de la pila de combustible. No obstante, es necesario llegar a un sistema estacionario en el cual, el agua generada sea igual al agua retirada del sistema. Para ello, es imprescindible un control riguroso de la humedad, temperatura y caudal de los combustibles, así como una optimización de la hidrofobicidad de los electrodos

porosos, que eviten el resecamiento o saturación de la membrana [LISTER:2004, SPIEGEL:2007].

2.4.2. Efecto de la temperatura sobre el funcionamiento de la pila PEM.

La temperatura de funcionamiento óptimo de estas celdas esta en torno a 80°C debido a la estabilidad térmica de los polímeros, y la contribución de la temperatura sobre la energía de activación de la reacciones electroquímicas en los electrodos [SPIEGEL:2007]. Otra ventaja de trabajar a esa temperatura es que con el aumento de la temperatura, se disminuye el efecto de los elementos contaminantes sobre el catalizador, el cual es muy susceptible de envenenarse debido a procesos de quimi-adsorción, por ejemplo con monóxido de carbono [CHENG:2007]. Sin embargo, un mayor aumento de la temperatura disminuye su conductividad protónica. Así, un aumento de la temperatura de funcionamiento hasta los 100 °C, produce la disminución de un orden de magnitud la conductividad protónica de la membrana respecto a la temperatura de 60 °C [ZAIDI:2009]. Por tanto, al ser la reacción en una pila de combustible una reacción exotérmica, también es importante llegar a un compromiso de temperatura por la cual el sistema se mantenga a una temperatura óptima de funcionamiento entorno a los 80 °C [CHENG:2007, SPIEGEL:2007].

2.4.3. Potenciales aplicaciones de las pilas de combustible.

Las pilas PEMFC poseen una gran variedad de aplicaciones, que abarcan desde aplicaciones móviles como estacionarias. A continuación, vamos a realizar una breve descripción de estas aplicaciones.

2.4.3.1. Aplicaciones estacionarias.

- Una de las aplicaciones estacionarias que están atrayendo mayor atención, es el empleo de las pilas de combustible como sistema de BACKUP, en centros donde el ruido generado por los grandes generadores eléctricos resulta un claro inconveniente. Así, nuevos dispositivos de backup están siendo desarrollados para su empleo en

instalaciones como grandes hospitales, hoteles y centros de especial interés [BUSBY:2005].

- Otra aplicación de naturaleza estacionaria, ha sido su empleo en instalaciones aisladas, que requieren un sistema autónomo de generación de energía, donde el hidrógeno es generado a partir de hidrólisis, partiendo la corriente de fuentes de energía renovables, con el objetivo del autoabastecimiento de instalaciones aisladas [BUSBY:2005].

2.4.3.2. Aplicaciones móviles.

Las aplicaciones de las PEMFC en dispositivos móviles abarcan un amplio espectro de aplicaciones, que podemos resumir en los siguientes puntos:

- Automoción: Actualmente, todas las grandes empresas de automoción como FORD, CHEVROLET, TOYOTA, HONDA, MERCEDES, etc tienen líneas de desarrollo de nuevos automóviles impulsados por pilas de combustible [BUSBY:2005].
- Ferrocarril: Existen estudios actuales en los que se propone el empleo de pilas de combustible en locomotoras, como una alternativa al empleo de catenarias [BUSBY:2005]
- Industria aeronáutica: La NASA ha desarrollado varios prototipos de aviones de pequeña envergadura impulsados por pilas de combustible [BUSBY:2005].
- Industria naval: Como nuevos submarinos desarrollados por la armada alemana [BUSBY:2005].

3. EQUIPOS.

A continuación vamos a enumerar los diferentes equipos que han sido utilizados para la realización del presente trabajo:

1.- Potenciato Galvanostato: Equipo que funciona como potencioestado y como galvanostato.

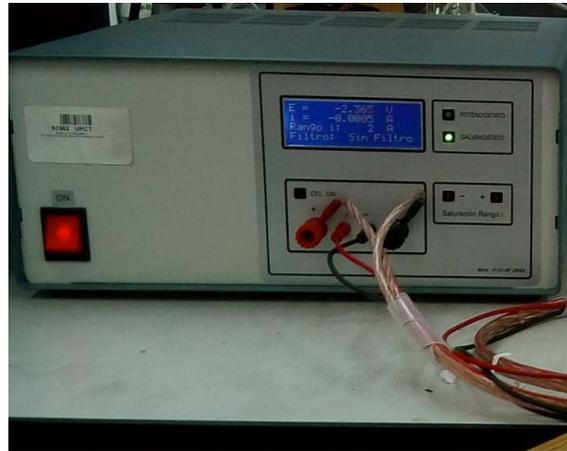


Figura 3.1. Potenciato Galvanostato.

2.- Equipo de cuatro puntas: Fabricado en metacrilato para diferentes distancias entre puntas.

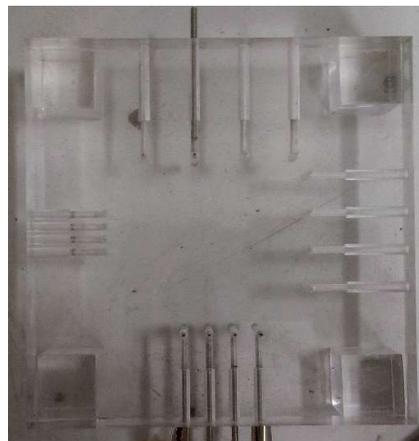


Figura 3.2. Equipo de cuatro puntas.

3.- Balanza OHAUS PIONEERTM PA-114C: Balanza de 110g de capacidad, y sensibilidad 0,0001g.

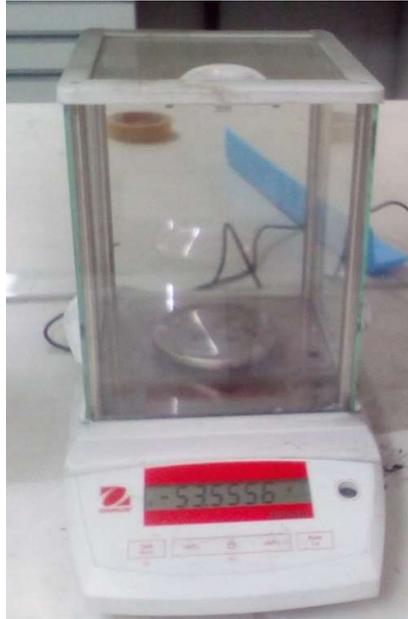


Figura 3.3. Balanza OHAUS PIONEERTM PA-114C.

4.- Pie de rey digital Velox/Storm: Pie de rey con precisión de 0.01mm.



Figura 3.4. Pie de rey digital.

5.- Compresor de 1/5 HP de potencia



Figura 3.5. Aerógrafo y compresor.

6.- Máquina Lacor 60391: Máquina laminadora de acero inoxidable cromado.



Figura 3.6. Prensa de rodillos.

7.- Array 3721: Célula de carga



Figura 3.7. Array 372x series.

8.- Grill Jata GR-266: Equipo empleado para la fabricación de la MEA, consiste en dos planchas calientes a 145°C.



Figura 3.8. Grill Jata GR-266

9.- Prensa manual.



Figura 3.9. Prensa manual.

10.- Porosímetro JBA InstrumentsBot 288.



Figura 3.10. Porosímetro.

11.- Celda de combustible: celda de combustible hidrógeno/aire empleada para la realización de los ensayos hidrógeno/aire.



Figura 3.11. Celda de combustible hidrógeno/aire.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

A continuación vamos a describir los diferentes procesos experimentales que han sido llevados a cabo a lo largo del presente trabajo.

4.1. Fabricación de capas de difusión (GDL).

La fabricación de las capas de difusión (GDL) se ha realizado empleando una mezcla de celulosas y fibras de vidrio como matriz porosa, a la que se le ha añadido una mezcla de carbón black, Grafito y óxido de grafeno-G (óxido de grafeno-G proporcionado por la empresa Graphenano S.A.). Las capas de difusión que se analizarán en este trabajo son las siguientes:

Mediante un posterior proceso de filtrado, y prensado, se generaron electrodos de entre 0,35 y 0,65 mm de espesor, como se aprecia en la Figura 4.1.



Figura 4.1. Espesor de la capa de difusión.

4.2. Resistividad con equipo de cuatro puntas.

La resistividad de los electrodos se medirá mediante un sistema de cuatro puntas lineales, este sistema inyecta una corriente a través de las dos puntas exteriores de wolframio (1 y 4), y mide un potencial entre las dos puntas interiores de wolframio (2 y 3), la separación entre puntas (S_1) es de 1cm (ver figura 4.2.) [MICCOLI:2015].

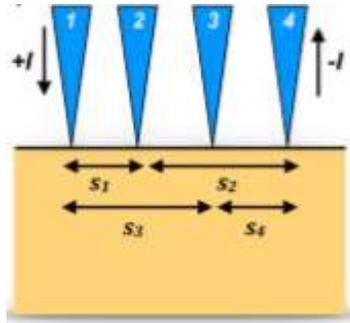


Figura 4.2. Esquema de sistema de cuatro puntas [MICCOLI:2015].

La representación de la tensión (eje de ordenadas) frente a la intensidad (eje de abscisas) es una medida de la resistencia (siempre que la impedancia de las puntas pueda considerarse infinita), para calcular el valor de la resistividad a partir de esta representación se debe tener en cuenta las dimensiones del sistema, en nuestro caso los electrodos pueden considerarse sistemas en 2D, dado que su espesor es insignificante (0,35 ~ 0,65 mm) comparado con sus otras dimensiones (5 ~ 12 cm), en estas condiciones el valor de la resistividad no depende de la distancia entre las puntas dado que la densidad de corriente se reparte uniforme en todo su espesor [MICCOLI:2015]. La fórmula para el cálculo de la resistividad aplicando todas las consideraciones anteriores es la siguiente:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} \quad \text{Ec. 4.1.}$$

Siendo ρ la resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$), V la tensión (V) medida entre puntas interiores y I la intensidad (A) inyectada por las puntas exteriores.

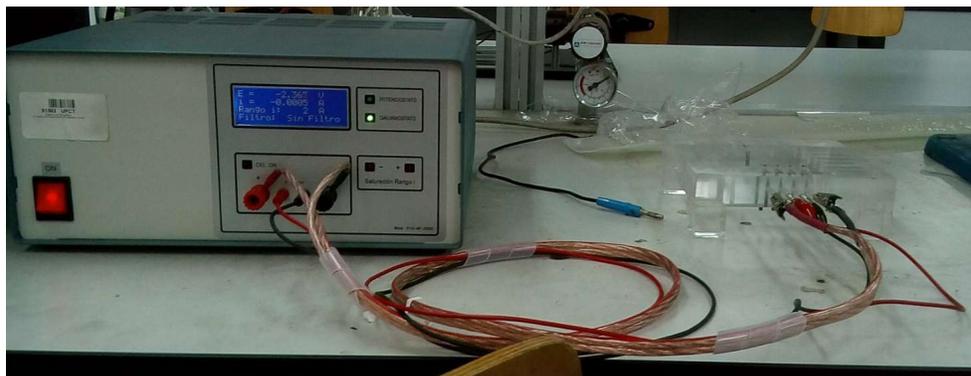


Figura 4.3. Sistema de cuatro puntas.

4.3. Capa microporosa (MPL).

El procedimiento consiste en preparar una suspensión de carbón que se nebuliza empleando un aerógrafo sobre una de las dos superficies de la capa de difusión.

4.4. Platinización.

El procedimiento consiste en preparar una suspensión de platino en un medio formado por una mezcla de alcohol isopropílico (33%) y agua al (66%). A esa suspensión, se le añade una cierta cantidad de nafión en disolución, correspondiente al 50% del peso de platino/carbon empleado [KOK:2007]. Por último, esa suspensión se deposita sobre la superficie del electrodo o de la membrana de intercambio protónico empleando el aerógrafo (Figura 3.5.).

4.5. Montaje de la MEA.

MEA corresponde al conjunto formado por la capa de difusión y la membrana protónica (Membrane Electrode Assembly). Un aspecto clave en su formación es el alcanzar un buen contacto entre la superficie platinizada, el electrodo y la membrana protónica, con el fin de favorecer que los protones atraviesen la membrana protónica y los electrones el conductor externo. Para asegurarnos un buen contacto entre la membrana, el catalizador y el electrodo, emplearemos un par de planchas calientes a 145°C (ver Figura 3.8.), temperatura que se encuentra por encima de su temperatura de transición vítrea de la membrana protónica [ZAIDI:2009]. El montaje de la MEA consiste en unir los dos electrodos (capas de difusión) a la membrana protónica, de forma que estos estén en lados opuestos de la membrana protónica y con las superficies platinizadas en contacto con la membrana protónica.

En la Figura 4.4 podemos ver una la imagen de una MEA generada siguiendo el proceso anteriormente descrito.

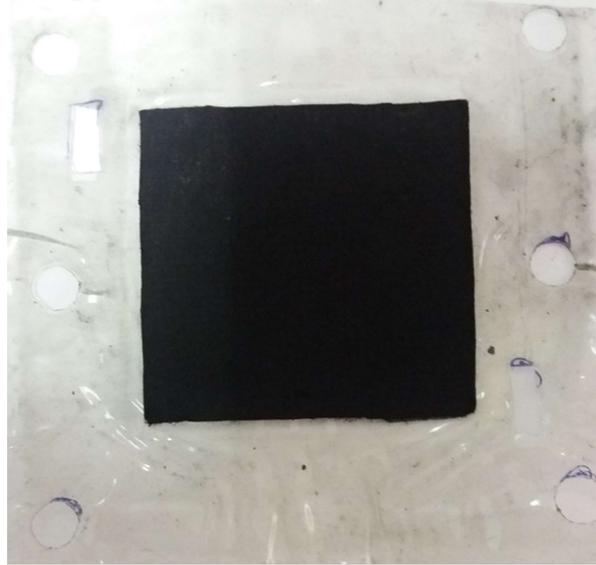


Figura 4.4: MEA generada según el procedimiento descrito en la sección 4.5.

4.6. Medición de la permeabilidad al aire de los electrodos porosos.

La medición de la permeabilidad al aire se realizara de acuerdo con la Norma UNE 57066-3 de 2003. Esta norma emplea el método de Gurley que consiste en colocar los electrodos poros sobre unas mordazas, y mediante un cilindro vertical hueco, de peso y volumen conocido que se encuentra flotando sobre aceite de viscosidad conocida, se genera una presión de aire sobre el electrodo y se mide el tiempo que tarda en pasar 100 mL de aire. Según dicha norma, la relación entre permeabilidad y tiempo de difusión del aire a través de los electrodos, viene determinada por la expresión 4.2,

$$P = 135,5/t \quad \text{Ec. 4.2.}$$

siendo P la permeabilidad en $\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$, y t el tiempo que tarda en pasar 100 mL de aire a través del electrodo, expresado en segundos.

5. CELDA DE COMBUSTIBLE HIDRÓGENO/OXÍGENO.

El montaje de la celda de hidrógeno/oxígeno se ha realizado según los criterios del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Dicho montaje se realizó con una membrana de intercambio protónico de Nafión 212R, un electrodo comercial FCETC con $0,3 \text{ mg Pt/cm}^2$ sobre el propio electrodo que funciona de ánodo, y uno de nuestros electrodos previamente caracterizado que funciona de cátodo cuyo catalizador se depositó mediante aerografía sobre la membrana con $0,25 \text{ mg Pt/cm}^2$. Se emplearon juntas de silicona de $0,25 \text{ mm}$ de espesor y placas monopolares bañadas en oro, el torque de los tornillo fue de $2 \text{ N}\cdot\text{m}$, lo que equivale a 20 bares de presión sobre la zona activa que es de $(3,9 \times 3,9) \text{ cm}^2$.

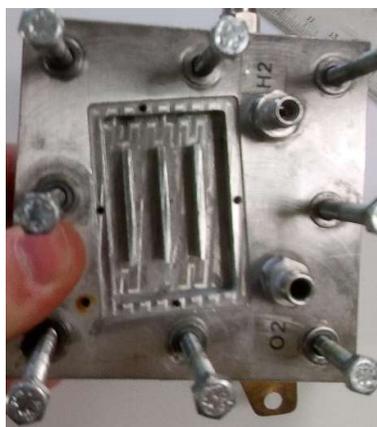


Figura 5.1. Celda de combustible de hidrógeno/oxígeno del CIEMAT.

La celda dispone de unas resistencias cerámicas que se emplean para el calentamiento de la zona activa y que se encuentra en un hueco en la placa monopolar (Ver Figura 5.1.), estas resistencias se emplean para controlar la temperatura en el interior de la pila. Y la estación dispone de un ventilador que enfría la pila cuando es necesario, así como unas resistencias que controlan la temperatura de los saturadores de agua y de las líneas.

El procedimiento de activación consiste en ponerle una demanda inicial pequeña de unos 0.1 A para ver si la celda consigue aguantar, si lo consigue se eleva la temperatura al mismo tiempo que vamos subiendo paulatinamente la intensidad, la elevación de la temperatura se realizara de forma que las líneas deben tener 10°C más de temperatura que la pila, a fin de que el agua no entre en estado líquido a la pila, y los saturadores (borboteadores) debe estar 10°C por debajo de la pila. Siguiendo este procedimiento se consiguió una intensidad inicial de 1,5 A, con la pila a 80°C, las líneas a 90°C y los saturadores a 70°C.

6. CELDA DE COMBUSTIBLE HIDRÓGENO/AIRE.

En este apartado, estudiaremos el comportamiento de la estación de trabajo así como del montaje de la celda desarrollado por nosotros para ello utilizaremos un electrodo comercial y una membrana de nafión 211, el contenido de platino será de $0,4 \text{ mg/cm}^2$ y el área efectiva del catalizador es de $3 \times 3 \text{ cm}^2$. El oxidante que se empleara es aire en vez del oxígeno, que será introducido mediante un ventilador y el hidrógeno será alimentado a la presión, a partir de una bombona de hidrógeno comercial a 200 bares de presión.

En este caso, el conjunto MEA + junta de silicona, se introduce entre dos platos metálicos, uno con surcos orientados horizontalmente por el que circula el hidrógeno y otro con surcos orientados verticalmente por los que circula el aire forzado por un pequeño ventilador. Por último, el conjunto se atornilla a una presión de $8 \text{ N}\cdot\text{m}$.

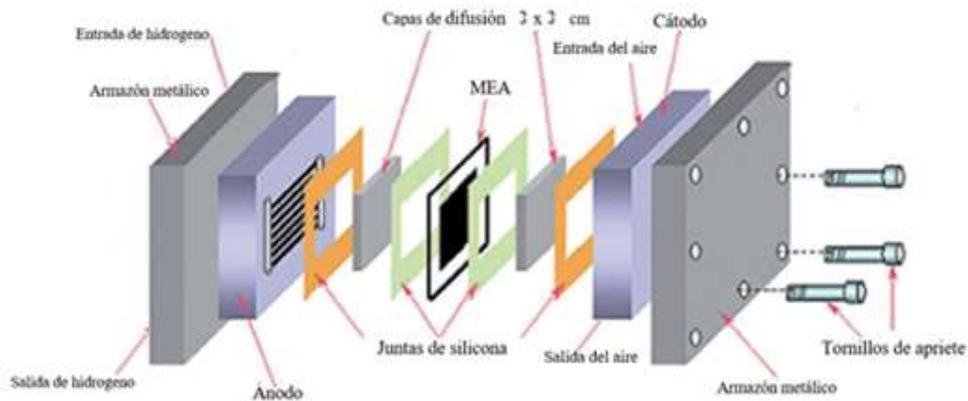


Figura 6.1. Montaje de una celda de combustible.

Esta celda requiere de un sistema complejo para su correcto funcionamiento, ya que han de controlarse cada uno de los sistemas periféricos que la gestionan de forma electrónica.

Dado que el aire utilizado se encuentra en condiciones ambientales sin ningún tratamiento previo, el rendimiento de la pila se ve fuertemente afectado por las

condiciones ambientales de temperatura y humedad del aire, por lo que será necesario un control más riguroso, de todas las variables que afectan al rendimiento de la pila. Además, al estar trabajando con hidrógeno a presiones moderadas, es necesario diseñar sistemas de control que aseguren tanto el funcionamiento correcto de la pila, como de las condiciones de seguridad en el puesto de trabajo, que eviten un aumento de la concentración de hidrógeno por encima de su límite de explosión.

En la siguiente figura (Figura 6.2.) mostramos un esquema del montaje desarrollado para este proyecto de pila de combustible.

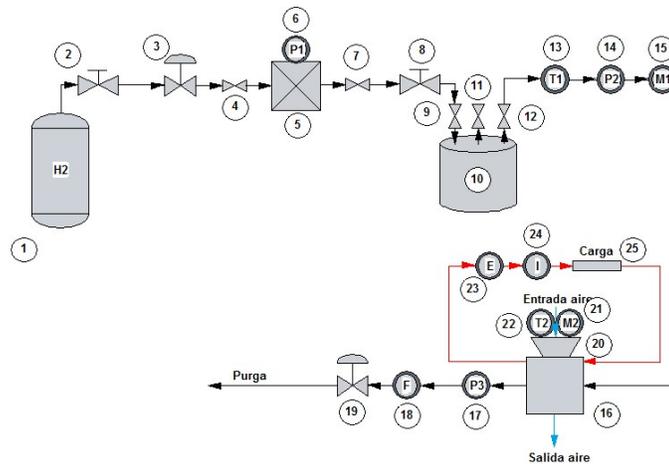


Figura 6.2. Esquema de la estación de funcionamiento de la pila de combustible de hidrógeno/aire.

A continuación, vamos a enumerar los componentes de la pila de combustible mostrados en la Figura 6.2:

- 1: Bombona de hidrógeno a 200 bares de presión.
- 2 y 8: Manorreductor.
- 3 y 19: Electroválvula con accionador neumático.
- 4, 7, 9, 11 y 12: Válvulas manuales (a excepción de la válvula de purga manual que es el equipo número 11, todas las válvulas manuales permanecen abiertas durante el funcionamiento).
- 5: Calderín de hidrógeno.

- 6, 14 y 17: Sensores de presión.
- 10: Saturador calefactado (Borboteador).
- 13 y 22: Sensor de temperatura.
- 15 y 21: Sensor de humedad.
- 16: celda o pila de combustible.
- 18: Sensor de flujo o caudal (caudalímetro).
- 20: Ventilador.
- 23: Sensor de voltaje.
- 24: Sensor de intensidad.
- 25: Carga.

Todos los sensores del sistema anteriormente descritos en el esquema 6.2, están conectados a un microprocesador “arduino” que controla su funcionamiento. El sistema también dispone de un sensor de hidrogeno, que detecta la concentración de hidrógeno a la salida del aire, y registra los datos mediante el microprocesador arduino.



Figura 6.3. Sensor de concentración de hidrógeno.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

7.1. Efecto de la distancia entre las puntas sobre la resistividad.

Cuando el espesor de la muestra es insignificante con respecto a la distancia entre las puntas, puede considerarse que el campo eléctrico se propaga de forma cilíndrica en lugar de propagarse de forma esférica (Figura 7.1.).

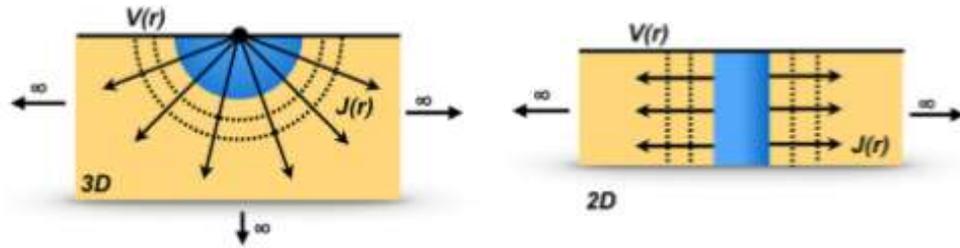


Figura 7.1. Propagación del campo eléctrico según la geometría de la muestra [MICCOLI:2015].

Si nuestra muestra posee un espesor significativo en comparación con la distancia entre puntas, el campo eléctrico se propaga de forma esférica y por tanto la Ec 4.1. no puede ser aplicada sino que se necesita otra ecuación que tenga en cuenta este efecto:

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad \text{Ec. 7.1.}$$

Siendo ρ la resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$), s la distancia entre dos puntas contiguas, V la tensión (V) medida entre puntas interiores, y I la intensidad (A) inyectada por las puntas exteriores.

Para comprobar cuál de estas relaciones (Ec 4.1. y Ec 7.1.) es más apropiada para el cálculo de resistividad, realizaremos dos ensayos del equipo de cuatro puntas sobre un electrodo comercial, uno con las puntas a 1cm de distancia y otro con las puntas a 2cm de distancia. La ecuación más adecuada será aquella que proporcione valores más similares para ambos ensayos dado que se pretende medir la resistividad de una misma muestra.

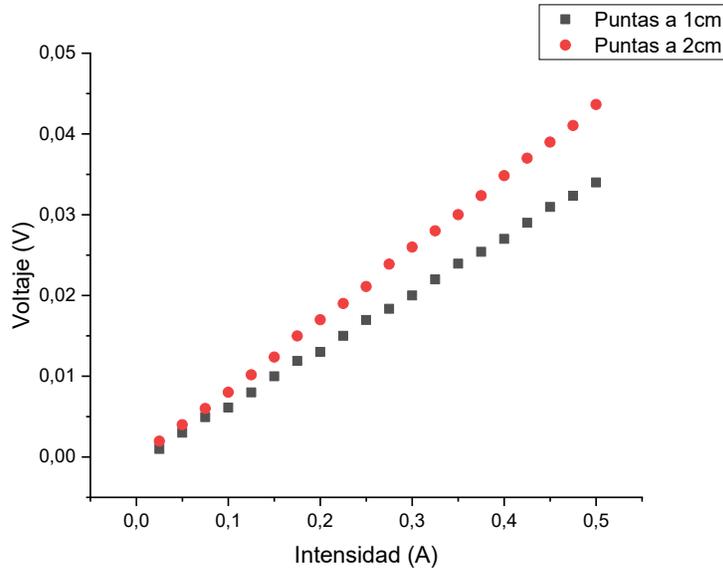


Figura 7.2. Representación V-I de los ensayos de cuatro puntas con diferentes distancias entre puntas, para un electrodo comercial.

Distancia entre puntas (cm)	V/I (Ω)	ρ_{2D} ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ_{3D} ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
1	$0,06938 \pm 9,43454 \cdot 10^{-5}$	$0,314455 \pm 0,00428$	$0,435927$	$\pm 0,000593$
2	$0,08808 \pm 9,76329 \cdot 10^{-5}$	$0,399210 \pm 0,00443$	$1,106846$	$\pm 0,001227$

Tabla 7.1. Resultados de la resistividad para un electrodo comercial empleando diferentes relaciones y distancias entre puntas.

En este apartado del trabajo demostramos que la relación simplificada 2D (Ec 4.1.) es más adecuada para el cálculo de resistividad de nuestras muestras que la ecuación de los sistemas 3D (Ec 7.1.). Por lo que será la Ec 4.1. la que se emplee a partir de ahora en el resto del trabajo.

7.2. Efecto del diámetro de las puntas sobre la resistividad.

En la bibliografía estudiada sobre el sistema de cuatro puntas no aclaran cómo afecta el diámetro de las puntas de wolframio a la medida de resistividad. Para ello mediremos la resistividad de un papel comercial con puntas de diferentes diámetros:

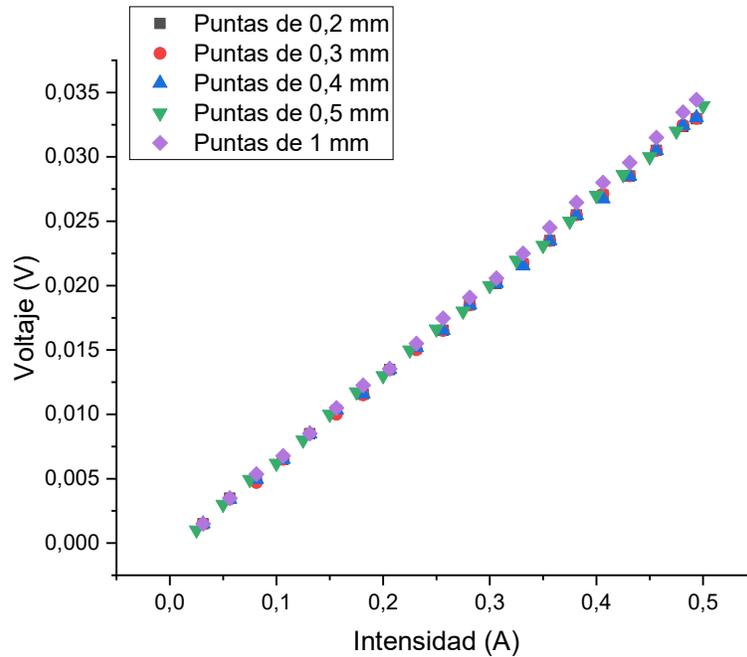


Figura 7.3. Representación V-I de los ensayos de cuatro puntas con diferentes diámetros para un electrodo comercial.

En la figura 7.3. se observa que todas las curvas a realizadas con diferentes diámetros presenta una pendiente aproximadamente idéntica, algo que en un principio nos haría pensar que la medida de resistividad no depende del diámetro de la punta de wolframio.

Diámetro de la puntas (mm)	V/I (Ω)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
0,2	$0,06784 \pm 2,66419 \cdot 10^{-4}$	$0,307475 \pm 0,001208$
0,3	$0,06823 \pm 2,71446 \cdot 10^{-4}$	$0,309243 \pm 0,001230$
0,4	$0,06783 \pm 3,12798 \cdot 10^{-4}$	$0,30743 \pm 0,001418$
0,5	$0,06833 \pm 3,23546 \cdot 10^{-4}$	$0,309696 \pm 0,001466$
1	$0,07055 \pm 3,10897 \cdot 10^{-4}$	$0,319758 \pm 0,001409$

Tabla 7.2. Resultados de la resistividad para un electrodo comercial empleando diferentes diámetros de puntas.

En la Tabla 7.2 recogemos los resultados de resistividad obtenidos con cada uno de los diámetros de punta, y podemos determinar que para cualquiera de los

diámetros anteriores las impedancias de la puntas pueden considerarse infinitas y que no afectan en la medida de la resistividad.

7.3. Procedimiento de Síntesis del electrodo.

7.3.1. Efecto del pH en la síntesis de los electrodos.

El proceso de Síntesis de los electrodos puede realizarse a diferentes pH. Si la síntesis se realiza en medio ácido ($\text{pH} < 7$), las fibras de celulosa en suspensión serán de menor tamaño lo que favorece su homogeneidad en la dispersión y aumentara el entrecruzamiento, si la síntesis se realiza en medio básico ($\text{pH} > 7$), la carga (Carbon black, Oxido de Grafeno y Grafito) mejorara su homogeneidad en la dispersión [BELTRAN:2011].

Esto podría indicar que se debe llegar a un compromiso para obtener unas condiciones óptimas de pH en la síntesis. Para ello hemos realizado tres electrodos:

Electrodo 1: Síntesis a pH neutro.

Electrodo 2: Síntesis con 1mL de HNO_3 al 65% en 1L ($\text{pH} \approx 2$).

Electrodo 3: Síntesis con 10^{-3}M de NaOH ($\text{pH} = 11$).

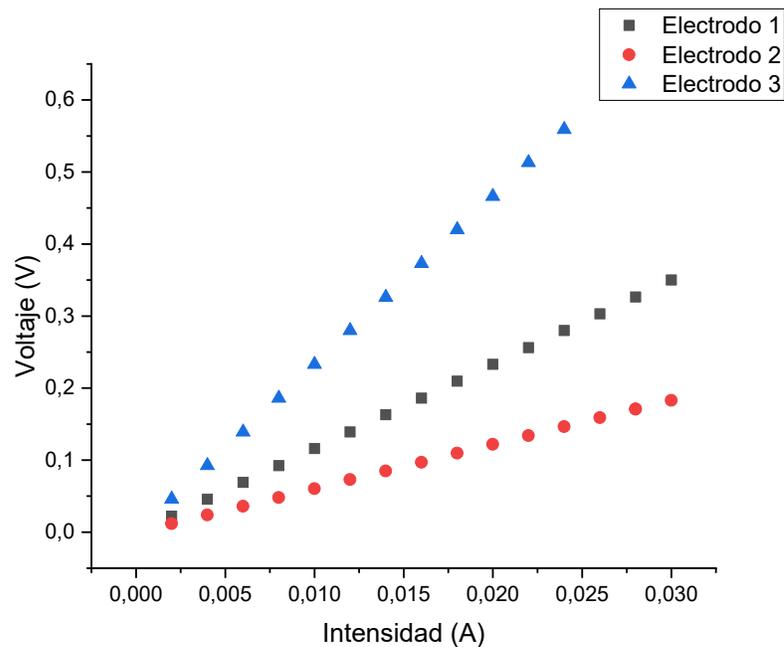


Figura 7.4. Representación V-I del equipo de cuatro puntas de los tres electrodos.

En la figura 7.4. podemos observar un cambio de la pendiente de la representación del voltaje frente a la intensidad en el ensayo, este cambio en la pendiente implica a simple vista un cambio de la resistividad en función del pH del medio durante la síntesis.

Electrodo	pH	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Permeabilidad ($\mu\text{m}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$)	Espesor (mm)
1	7	53,04651 \pm 0,023478	22,58333333	0,35
2	2	27,79397 \pm 0,026605	2,656862745	0,43
3	11	105,82243 \pm 0,059329	22,58333333	0,65

Tabla 7.3. Efecto del pH en la Síntesis de electrodos.

De los resultados obtenidos concluimos que la síntesis básica mantiene constante la permeabilidad pero aumenta la resistividad por lo que no es recomendable. La síntesis acida consiguió mejorar la resistividad casi a la mitad pero redujo la permeabilidad del orden de unas 10 veces. El pH neutro parece ser el óptimo para la síntesis de nuestros electrodos.

7.3.2. Efecto de la presión en la síntesis de los electrodos.

El procedimiento de fabricación de los electrodos finaliza con un prensado en una prensa hidráulica, el objetivo es evitar que después del prensado en los rodillos el electrodo se expanda, ya que aunque el expandirse pueda mejorar la permeabilidad disminuyendo la densidad específica (mayor porosidad), también aumenta la distancia entre partículas conductoras dentro del electrodo, aumentando así la resistividad. Por ello sobre uno de los electrodos se estudiara el efecto de la presión de la prensa en sus resistividad, permeabilidad y espesor.

Electrodo	Presión (kg/cm^2)	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Permeabilidad ($\mu\text{m}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$)	Espesor (mm)
3	52,77778	105,822429 \pm 0,05933	22,58333333	0,65
4	158,3333	72,53039246 \pm 0,00499	19,35714286	0,53
5	211,1111	52,10912292 \pm 0,00471	9,678571429	0,5
6	263,8889	47,9330978 \pm 0,03141	7,131578947	0,5

Tabla 7.4. Efecto de la presión en la Síntesis de electrodos.

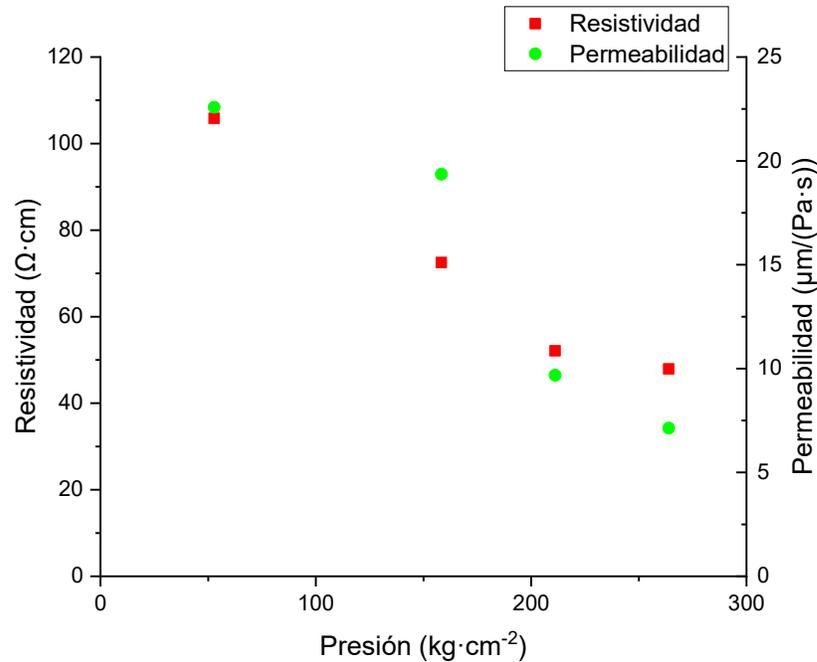


Figura 7.5. Representación de la resistividad y permeabilidad en función de la presión.

Con la Figura 7.5. podemos determinar que un aumento de la presión disminuye la resistividad pero también disminuye la permeabilidad, siendo apropiado emplear presiones bajas como 50 kg/cm² o 150 kg/cm² dado que a estas presiones la resistividad disminuye notablemente, y la permeabilidad disminuye ligeramente, mientras que a elevadas presiones 200 kg/cm² o 250 kg/cm² es más relevante la pérdida de permeabilidad que la disminución de resistividad.

7.4. Celdas de combustible hidrógeno/oxígeno.

7.4.1. Caracterización del electrodo empleado.

Para caracterizar correctamente el electrodo se empleó un tensiómetro facilitado por el CIEMAT para obtener la hidrofobicidad superficial del electrodo, se coloca una muestra de 1 cm² sobre un portamuestras en el tensiómetro, la medida consiste en dejar caer una gota de agua de volumen conocido sobre la muestra y fotografiarla durante un periodo de tiempo, los cambios de volumen

de la gota nos permiten saber si el agua permea o no en la muestra, comparándolos con un blanco de teflón, para eliminar el efecto de la evaporación y los ángulos medidos entre la gota y la horizontal nos permiten conocer la hidrofobicidad. La medida se realizó por duplicado sobre la GDL y la MPL:

- Gass Difusion Layer (GDL):

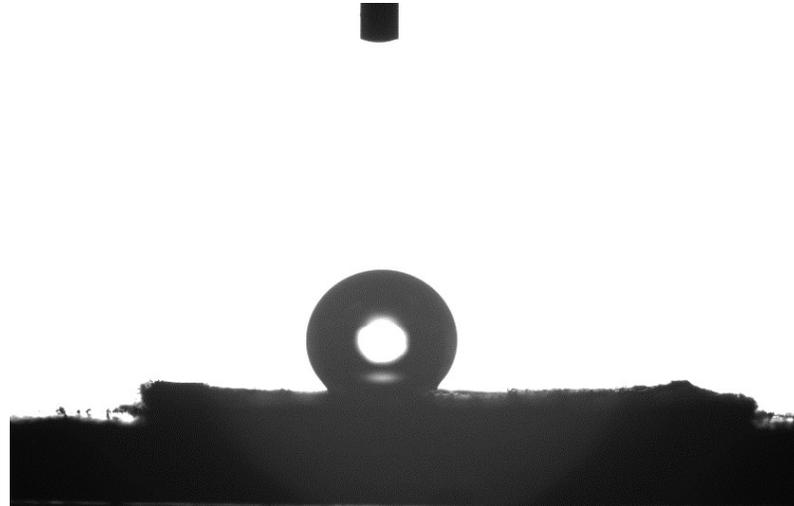


Figura 7.6. Gota de agua sobre la capa de difusión.

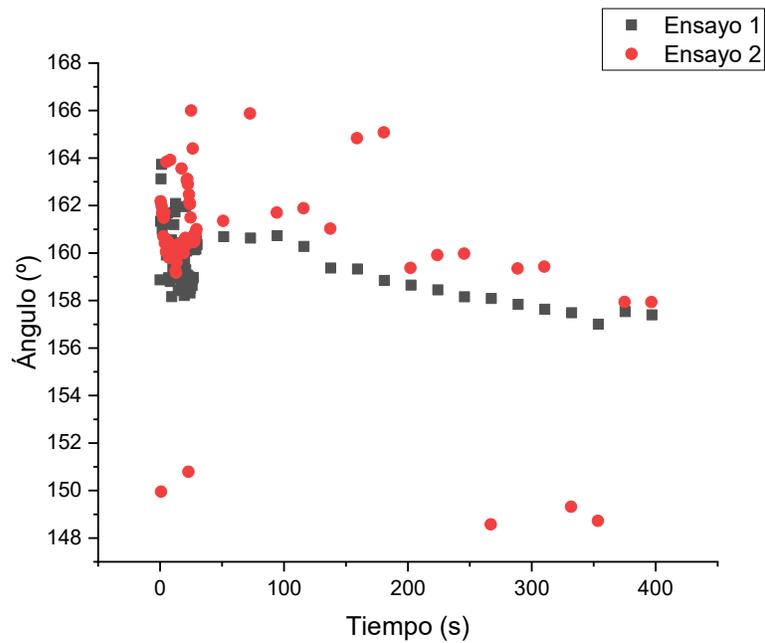


Figura 7.7. Ángulos medios con respecto al tiempo para los ensayos sobre la GDL.

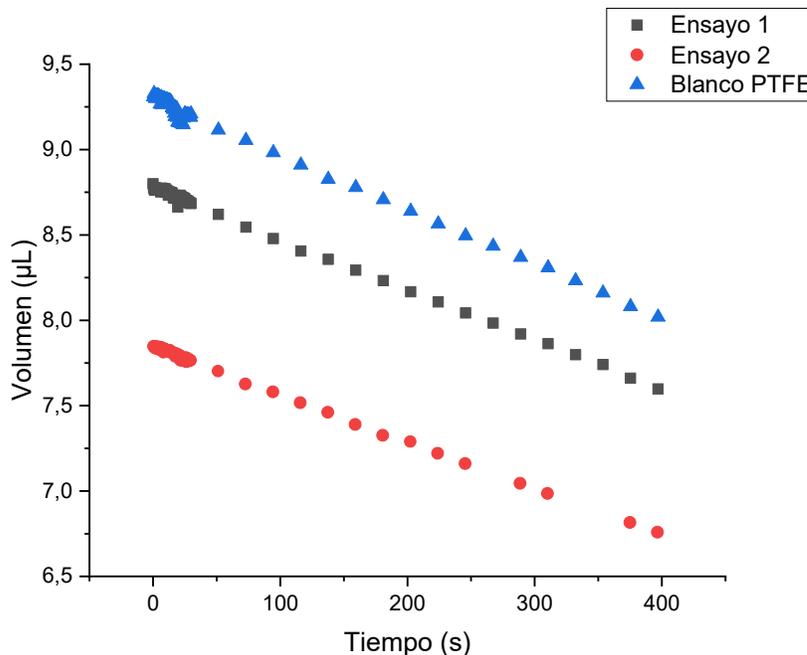


Figura 7.8. Volumen de la gota con respecto al tiempo para los ensayos sobre la GDL.

Realizando la media de todos los ángulos durante los 400s de ambos ensayos podemos calcular el ángulo medio y su error:

Ángulo medio en grados de los dos ensayos: $160,015 \pm 2,397$

Calculando la pérdida de volumen de la gota en esos 400s para nuestra muestra en ambos ensayos y para el blanco de teflón.

Porcentaje de pérdida a los 400s	
Ensayo1	13,66023091
Ensayo2	13,87291615
Blanco (PTFE)	13,86685447

Tabla 7.5. Porcentaje de pérdida de volumen de la gota a los 400s para los ensayos sobre la GDL.

El agua no penetra en la GDL, el blanco de teflón pierde aproximadamente la misma agua que la GDL, por lo que podemos deducir que esa pérdida es debida a la evaporación.

- Micro Porous Layer (MPL):

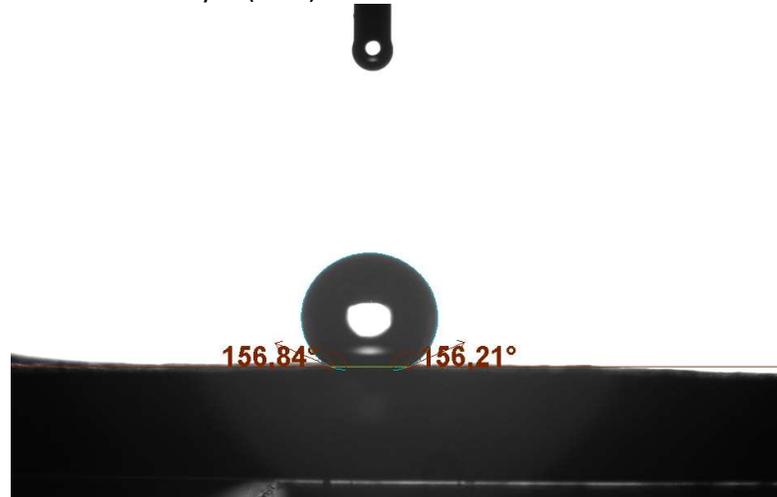


Figura 7.9. Gota de agua sobre la capa micro porosa.

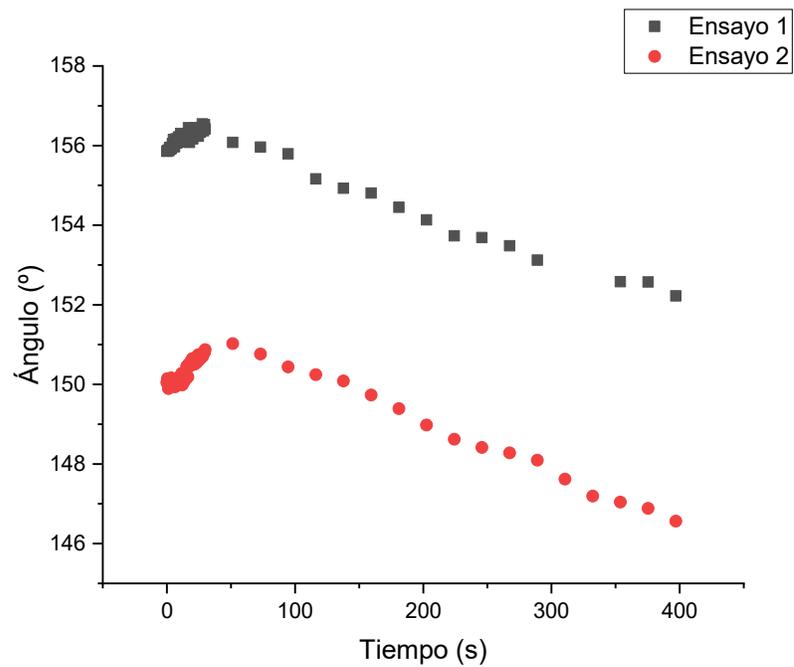


Figura 7.10. Ángulos medios con respecto al tiempo para los ensayos sobre la MPL.

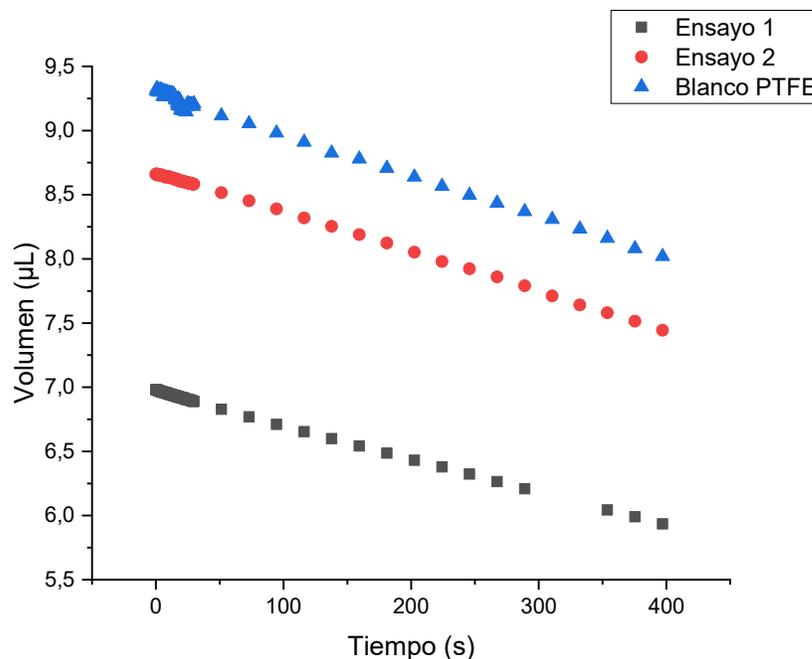


Figura 7.11. Volumen de la gota con respecto al tiempo para los ensayos sobre la MPL.

Realizando la media de todos los ángulos durante los 400s de ambos ensayos podemos calcular el ángulo medio y su error:

Ángulo medio en grados de los dos ensayos: $152,833 \pm 3,116$

Calculando la pérdida de volumen de la gota en esos 400s para nuestra muestra en ambos ensayos y para el blanco de teflón.

Porcentaje de pérdida a los 400s	
Ensayo1	14,98241202
Ensayo2	14,02770044
Blanco (PTFE)	13,86685447

Tabla 7.6. Porcentaje de pérdida de volumen de la gota a los 400s para los ensayos sobre la MPL.

El agua no penetra en la MPL, el blanco de teflón pierde aproximadamente la misma agua que la MPL, por lo que podemos deducir que esa pérdida es debida a la evaporación.

Mediante el sistema de cuatro puntas, el porosímetro y el pie de rey empleado en los puntos anteriores calculamos el valor de la resistividad, permeabilidad y espesor:

Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Permeabilidad ($\mu\text{m}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$)	Espesor (mm)
21,67868 \pm 0,024973	1,992647059	0,35

Tabla 7.7. Resistividad, permeabilidad y espesor del electrodo.

7.4.2. Curvas de polarización.

Las curvas de polarización se realizarán a 1 atm de presión y caudales de 40 mL/min, Se realizaron cuatro curvas a lo largo de toda la vida útil de la celda:

1. La primera curva de polarización se realizó 24 horas después de la puesta en marcha, con la pila a 80°C, el saturador del ánodo a 70°C y sin saturador en el cátodo.
2. La segunda curva de polarización se realizó 47 horas después de la puesta en marcha, con la pila a 80°C y sin saturadores. Esta curva se realizó después de la recogida de agua en el cátodo y ánodo.
3. La tercera curva de polarización se realizó 71 horas después de la puesta en marcha, con la pila a 80°C, el saturador del ánodo a 70°C y sin saturador en el cátodo. Esta curva se realizó después de la primera prueba de impedancias, algo que sin duda afectó gravemente el funcionamiento de la celda, tal y como se puede ver en los resultados obtenidos de esta curva de polarización, en comparación con la anterior.
4. La cuarta curva de polarización se realizó 73 horas después de la puesta en marcha, con la pila a 80°C y ambos saturadores a 70°C.
5. La última curva de polarización se realizó 76 horas después de la puesta en marcha, con la pila a 80°C y ambos saturadores a 70°C. Esta curva se realizó con aumentando el torque de los tornillos de los 2N·m con los que se realizó todo este estudio a 3N·m y justo después de la segunda prueba de impedancia.

La curva REF4, es una curva estándar de una celda en condiciones óptimas de funcionamiento y con electrodos comerciales en ánodo y cátodo.

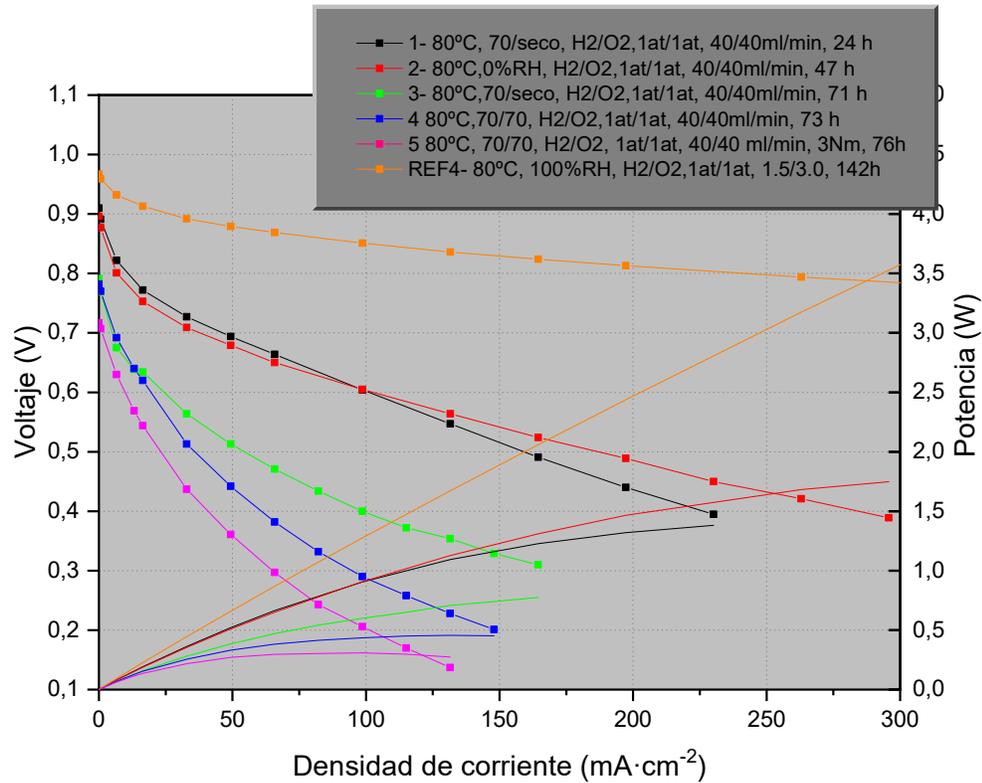


Figura 7.12. Curvas de polarización y potencia para la celda H₂/O₂ a lo largo de la vida de la celda.

Con el fin de obtener información referente a los diferentes procesos que tienen lugar en la pila de combustible, El grupo de Fernández Moreno [MORENO:2013] propusieron una ecuación empírica, ecuación 7.2, para el ajuste de las curvas de polarización,

$$E = E_0 + b \cdot \log \left(\frac{i}{i_0} \right) - R \cdot i - b \cdot \log \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad \text{Ec. 7.2.}$$

donde E₀ es el valor del voltaje a circuito abierto, b es la pendiente de Tafel,

$$b = \frac{2.303RT}{\alpha zF} \quad \text{Ec. 7.3.}$$

α el coeficiente de transferencia, z es el número de electrones participantes en la reacción, T la temperatura, F la constante de Faraday, i₀ la densidad de

corriente de intercambio, R la resistencia óhmica y i_L la densidad de corriente de limitación por transporte másico.

En una curva de polarización pueden apreciarse tres zonas de distinta pendiente, tal y como se ve en la siguiente figura:

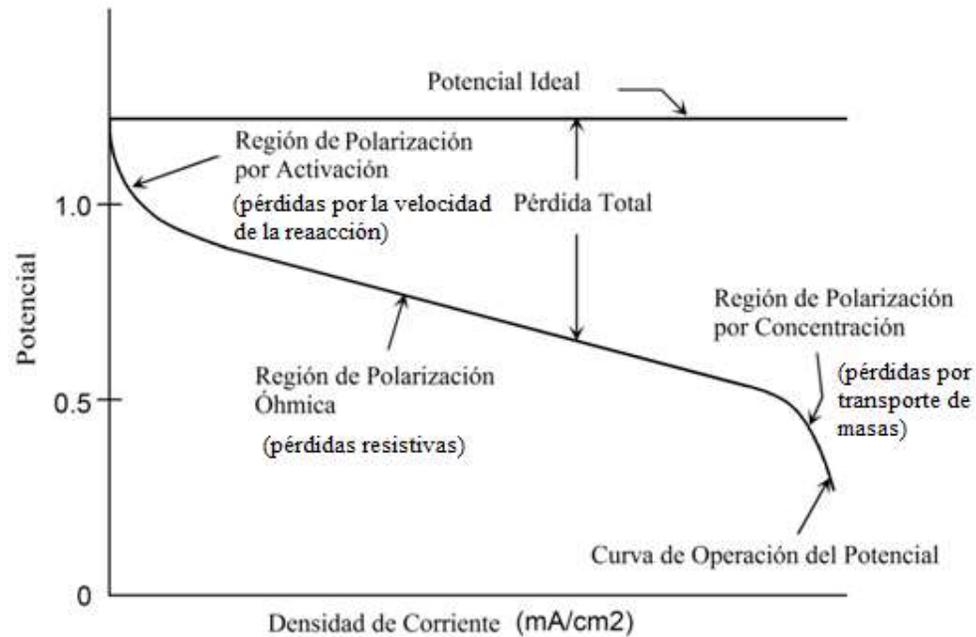


Figura 7.13. Regiones de las curvas de polarización de celdas de combustible.

Las primeras dos zonas (región de polarización por activación y región de polarización óhmica) pueden distinguirse en todas las curvas de polarización de celda de combustible. Sin embargo, la última zona (región de polarización por concentración) que se produce cuando la concentración de los reactantes (hidrógeno y oxígeno) disminuye en la zona catalítica, debido a una gran velocidad de reacción (demanda de alta densidad de corriente), porque el transporte convectivo y difusivo limita la velocidad de reacción electroquímica, puede no apreciarse si la resistencia interna de la celda de combustible (resistencia eléctrica y protónica) es muy grande.

Aquellas curvas cuyo efecto del transporte másico no sea apreciable pueden ajustarse mejor eliminado el término $-b \cdot \log\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right)$ de la ecuación anterior de forma que la ecuación queda:

$$E = E_0 + b \cdot \log \left(\frac{i}{i_0} \right) - R \cdot i \quad \text{Ec. 7.4.}$$

donde E_0 es el valor del voltaje a circuito abierto, b es la pendiente de Tafel, i_0 la densidad de corriente de intercambio y R es la resistencia óhmica.

Curva	1	2	3	4	5	REF4
E_0 (V)	0,91	0,896	0,791	0,782	0,717	0,967
b (V)	0,04375	0,05565	0,06101	0,06246	0,05895	0,03619
i_0 (A·cm ⁻²)	$5,20523 \cdot 10^{-5}$	$7,37146 \cdot 10^{-5}$	$7,54009 \cdot 10^{-5}$	$1,15855 \cdot 10^{-4}$	$1,08595 \cdot 10^{-4}$	$1,567 \cdot 10^{-4}$
R_i (Ωcm ²)	1,59377	1,08141	1,84797	2,90963	3,34526	0,17684

Tabla 7.8. Constantes del ajuste de las curvas de polarización para la celda H₂/O₂.

La tabla 7.8. muestra las constantes del ajuste de las curvas de polarización de la Figura 7.12., las curvas realizadas con nuestro electrodo no pudieron ser ajustadas con la Ec. 7.2. debido a que no presentaban la región de polarización por concentración, y fueron ajustadas con la Ec. 7.4., De los datos reflejados en la tabla podemos determinar que:

- El voltaje a circuito abierto E_0 fue disminuyendo a lo largo de la vida de la celda de combustible, sobre todo entre la curva 2 y la curva 3 a consecuencia del ensayo de impedancias.
- La pendiente de tafel de la curva de referencia es del mismo valor que las mostradas por el grupo de Fernández Moreno [MORENO:2013] en su artículo, y la mitad del valor de las curvas realizadas con nuestro electrodo.
- La densidad de corriente de intercambio es 10000 o 100000 veces mayor que las mostradas por el grupo de Fernández Moreno [MORENO:2013], y también se aprecia un cierto incremento de dicha densidad de corriente a lo largo de la vida de la celda de combustible.
- La resistencia óhmica de nuestra celda es superior del orden de unas 10 ó 20 veces superior que la curva de referencia, y del mismo valor que las mostradas por el grupo de Fernández Moreno [MORENO:2013] en su artículo, al inicio del funcionamiento de la pila, y del doble a las del artículo cuando completo su vida útil.

7.4.3. Recogida de agua.

Para medir el agua del cátodo y ánodo, primero debemos funcionar a 1A de intensidad sin saturadores en el cátodo, ni en el ánodo, durante el tiempo suficiente para que el sistema purgue el exceso de agua generado por funcionar a una mayor densidad de corriente y con saturadores, este tiempo suele ser de 1 hora aproximadamente, transcurrida la hora vaciamos los acumuladores del sistema de condensación refrigerado por una celda peltier (Ver figura 7.14.).



Figura 7.14. Condensador Refrigerado por una celda peltier.

Una vez se ha eliminado el exceso de agua, procedemos al paulatino secado de la pila durante toda la noche (17 horas y 22 minutos) tomando los valores de voltaje intensidad y resistencia iniciales y finales, para ver la evolución de la pila. El proceso consiste en pasar las corrientes de salida del cátodo y del ánodo por un condensador, y midiendo la cantidad de agua condensada obtenemos el porcentaje de agua recogida frente al agua teórica, así como la distribución del agua entre ambos electrodos. Para este proceso también se aconseja funciona con la estequiometría $1,5\text{H}_2:3\text{O}_2$, lo que a 1A equivale a un caudal constante de 10 mL/min. Los resultados del ensayo vienen recogidos en la siguiente tabla:

Recogida de Agua	T = 80°C	I = 1A	fe: 1,5/3
		Inicial	Final
Voltaje (V)		0,531	0,464
Resistencia interna (mΩ)		34	39
Ángulo de resistencia interna (°)		-12,47	-20,44
Tiempo (s)		0	62520
Vaso de agua cátodo (g)		15,1218	19,1809
Vaso de agua ánodo (g)		13,6384	14,6964

Tabla 7.9. Resultados de la recogida de agua.

El cálculo teórico del agua son 5,83 g de agua en total, en el cátodo se recogieron 4,06 g y en el ánodo 1,06g, lo que hace un total de 5,12g es decir el porcentaje de agua recogida frente a la teórica es del 87,79 %. El cátodo contiene aproximadamente 4 veces más agua que el ánodo.

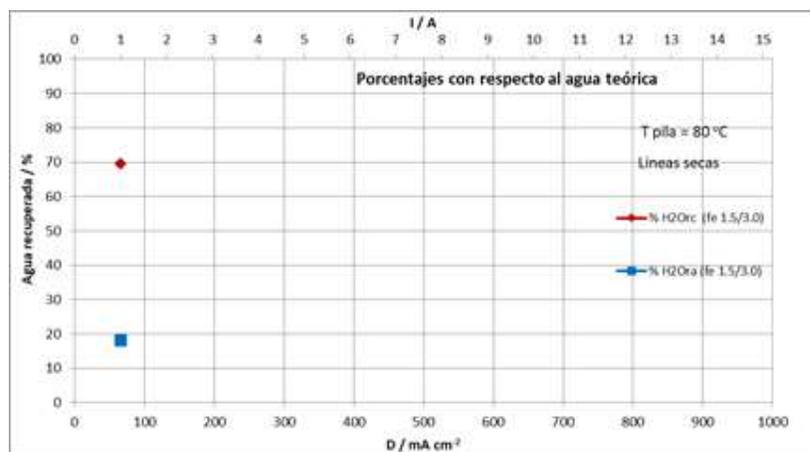


Figura 7.15. Porcentaje de agua recogida en el cátodo y ánodo.

7.5. Celda de combustible hidrógeno/aire.

En este apartado estudiaremos variables que afectan al funcionamiento de la celda de combustible de hidrógeno/aire.

7.5.1. Efecto del platinizado en la membrana o en el electrodo.

Uno de los efectos que hemos podido comprobar ha sido la deposición del platino en el electrodo o en la membrana, por alguna razón cuando el platino era depositado sobre el electrodo el rendimiento de la celda era significativamente menor, tal y como se observa en la siguiente figura:

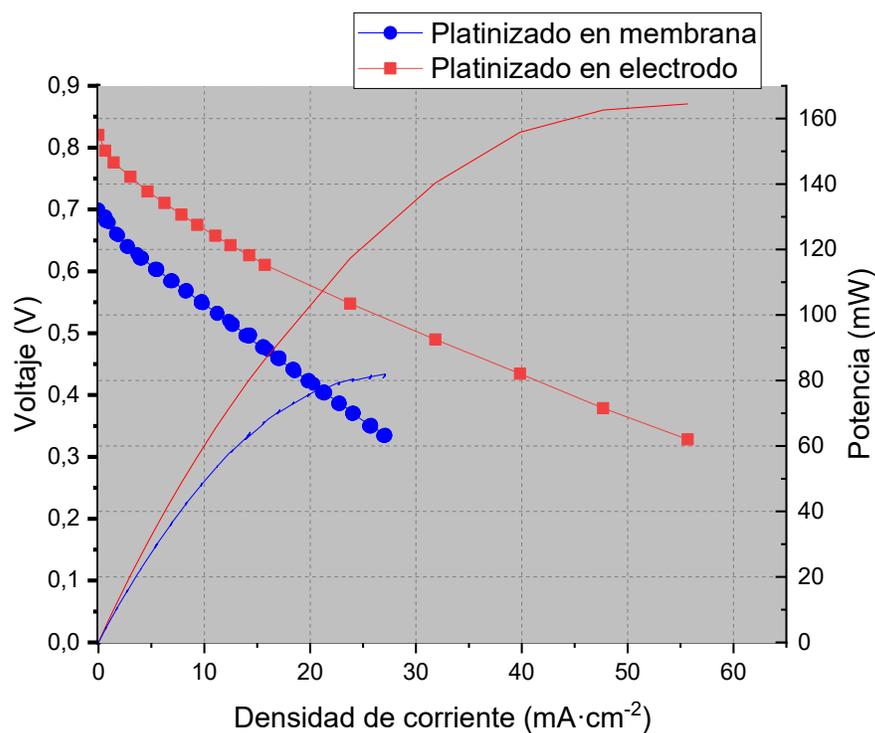


Figura 7.16. Curvas de polarización y potencia en función del platinizado.

Platinizado en	Membrana	Electrodo
E_0 (V)	0,697	0,82
b (V)	0,00948	0,03213
i_0 ($A \cdot cm^{-2}$)	$1,63433 \cdot 10^{-5}$	$4,58069 \cdot 10^{-5}$
R_i ($\Omega \cdot cm^2$)	12,32587	7,29231

Tabla 7.10. Constantes del ajuste de las curvas de polarización en función del platinizado.

La tabla 7.10. muestra las constantes del ajuste de las curvas de polarización de la Figura 7.16. ajustadas con la Ec 7.4., De los datos reflejados en la tabla podemos determinar que:

- El voltaje a circuito abierto E_0 de la celda cuyo platino se depositó sobre la membrana es unos 120 mV menor, que el de la celda cuyo platino se depositó sobre el electrodo.
- La pendiente de tafel, de la celda cuyo platino se depositó sobre el electrodo, es 3 veces superior a la pendiente de tafel, de la celda cuyo platino se depositó sobre la membrana. Y la mitad que la mostrada por el grupo de Fernández Moreno [MORENO:2013] en su artículo.
- La densidad de corriente de intercambio es 10000 veces mayor que las mostradas por el grupo de Fernández Moreno [MORENO:2013], y al igual que la pendiente de tafel también es 3 veces mayor en cuando el platino se depositó sobre el electrodo.
- La resistencia óhmica de la celda, cuyo platino se depositó sobre el electrodo, es aproximadamente la mitad que la resistencia óhmica de la celda, cuyo platino se depositó sobre la membrana. Y del orden de unas 10 veces superior a las que el grupo de Fernández Moreno [MORENO:2013] muestra en su artículo.

Esta diferencia entre el platinizado en el electrodo o en la membrana pudo ser explicada, cuando por medio de un sensor de hidrógeno medimos los ppm en el exterior, justo en la salida del aire, pudimos medir un aumento de la concentración de hidrógeno a la salida del aire, esto es lo que en la bibliografía se conoce como crossover, este efecto consiste en un problema de desplazamiento de masa a través de la membrana, dado que el hidrógeno en forma molecular consigue difundir a través de la membrana y llegar al cátodo donde se reduce directamente con el oxígeno, esto tiene un doble efecto, primero afecta al potencial incluso a circuito abierto, ya que en ambos electrodos existe una concentración de hidrógeno, y por otro lado baja el rendimiento de la celda,

ya que parte de los reactivos (hidrógeno y oxígeno) están reaccionando en un único electrodo, y por tanto los electrones no circulan por el conductor externo.

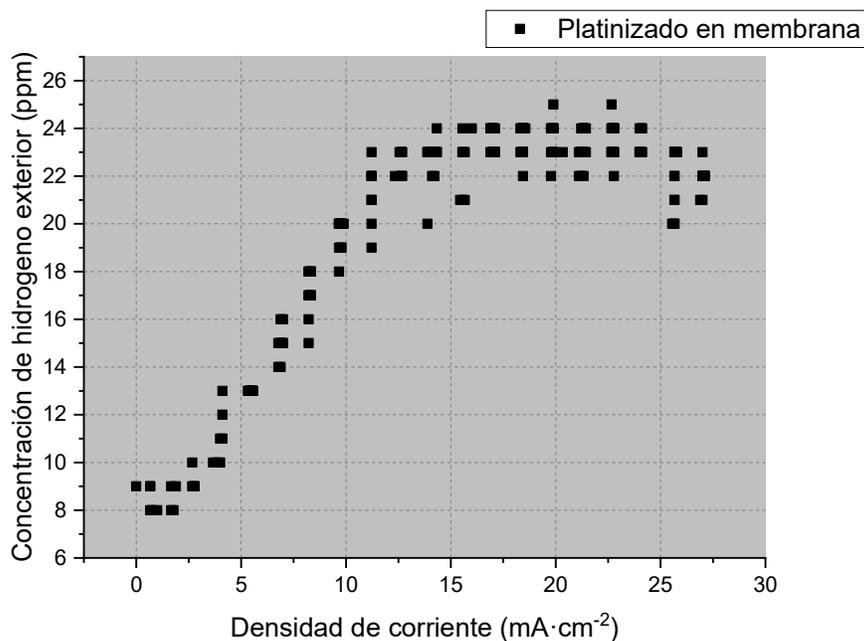


Figura 7.17. Concentración de hidrógeno en la salida del aire.

Este crossover se produce durante la deposición del platino, el contenido en alcohol isopropílico y agua empleado para realizar la suspensión de platino puede estar actuando sobre la membrana de intercambio protónico, dañándola y produciendo pequeños canales por los que el hidrógeno molecular puede difundir.

La razón por la que la concentración de hidrógeno aumenta con la densidad de corriente es porque a mayor densidad de corriente mayor es el flujo de aire, y por tanto arrastra una mayor cantidad de hidrógeno.

7.5.2. Efecto de la orientación de la celda.

En el cátodo es donde se produce el agua de la reacción, y aunque el agua hidrata la membrana y puede pasar al ánodo, tal y como se observó en el apartado 7.4.3. es el cátodo el que contiene una mayor cantidad de agua. Sin embargo, en nuestra celda de hidrógeno/aire, el aire no entra a presión, sino que se emplea un ventilador y el sistema está abierto, lo cual favorece la evaporación

y el arrastre del agua del cátodo. El arrastre del agua se produce por dos efectos, por el arrastre del caudal de aire y por gravedad, como se explicó en el apartado 6. de este trabajo, los canales de aire son surcos verticales lo cual favorece la evacuación del agua por gravedad. En este apartado del trabajo se cambiara la orientación de la celda con el objetivo que dichos canales queden en disposición horizontal, eliminando el arrastre por gravedad, para ver si este afecta o no en gran medida al rendimiento de la celda.

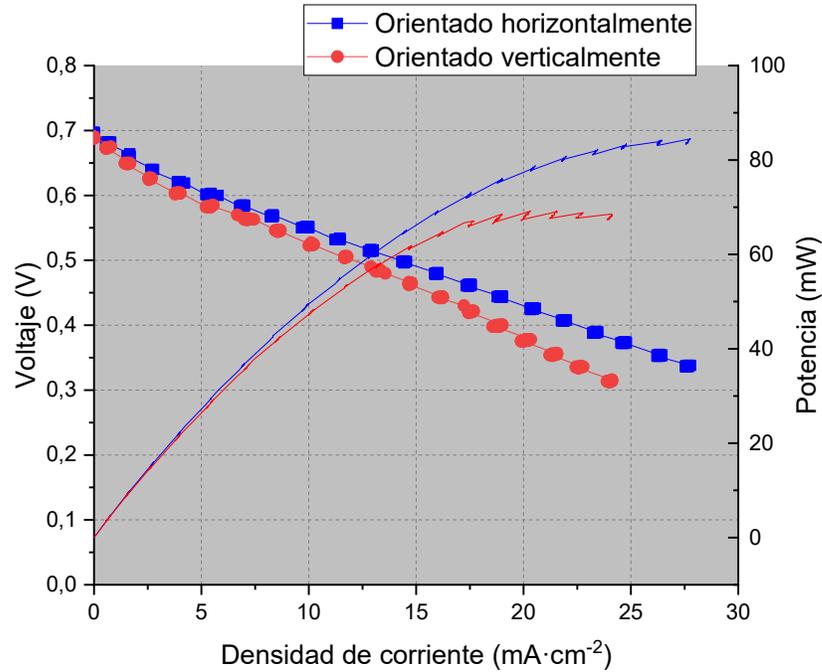


Figura 7.18. Curvas de polarización y potencia en función de la orientación.

Orientación	Horizontal	Vertical
E_0 (V)	0,697	0,69
b (V)	0,00948	0,00717
i_0 ($A \cdot cm^{-2}$)	$1,6343 \cdot 10^{-5}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
R_i ($\Omega \cdot cm^2$)	12,32587	14,45016

Tabla 7.11. Constantes del ajuste de las curvas de polarización en función de la orientación.

La tabla 7.11. muestra las constantes del ajuste de las curvas de polarización de la Figura 7.18. ajustadas con la Ec 7.4.. De los datos reflejados en la tabla podemos determinar que:

- La pendiente de tafel, de la celda, orientada horizontalmente, es ligeramente superior a la pendiente de tafel, de la celda, orientada verticalmente. Y aproximadamente 5 veces menor que las mostradas por el grupo de Fernández Moreno [MORENO:2013] en su artículo.
- La densidad de corriente de intercambio es 10000 veces mayor que las mostradas por el grupo de Fernández Moreno [MORENO:2013].
- La resistencia óhmica de la celda, orientada horizontalmente, es ligeramente inferior que la resistencia óhmica de la celda, orientada verticalmente. Y del orden de unas 10 veces superior a las que el grupo de Fernández Moreno [MORENO:2013] muestra en su artículo.

7.5.3. Efecto de la velocidad del ventilador.

El control de la velocidad del ventilador que gestiona el caudal de aire de entrada es uno de los objetivos principales del control electrónico, puesto que un caudal excesivo de aire puede reseca la celda de combustible por arrastre del agua, y un caudal muy bajo puede ser insuficiente cuando se demanda una mayor densidad de corriente. Por tanto se requiere un algoritmo de control que disminuya la velocidad del ventilador cuando la densidad de corriente sea baja, (menor densidad de corriente implica menor producción de agua, además de que se necesita menos oxígeno para reaccionar por ley de Faraday), y este algoritmo también debe aumentar el caudal de aire cuando se aumente la demanda eléctrica. En una primera aproximación, proponemos el ajuste lineal del caudal de flujo de aire en función de la intensidad de corriente, de la forma:

$$v = v_{\max} * i / (i_{\max})$$

donde v es la velocidad del ventilador, v_{\max} la velocidad máxima del ventilador, i la intensidad de corriente demandada en la pila, i_{\max} la intensidad máxima capaz de suministrar la pila.

En este apartado estudiaremos cómo se comporta la celda si el ventilador deja de funcionar o funciona siempre a velocidad máxima, y lo comparamos con una correcta gestión de la velocidad del ventilador mediante el algoritmo anterior.

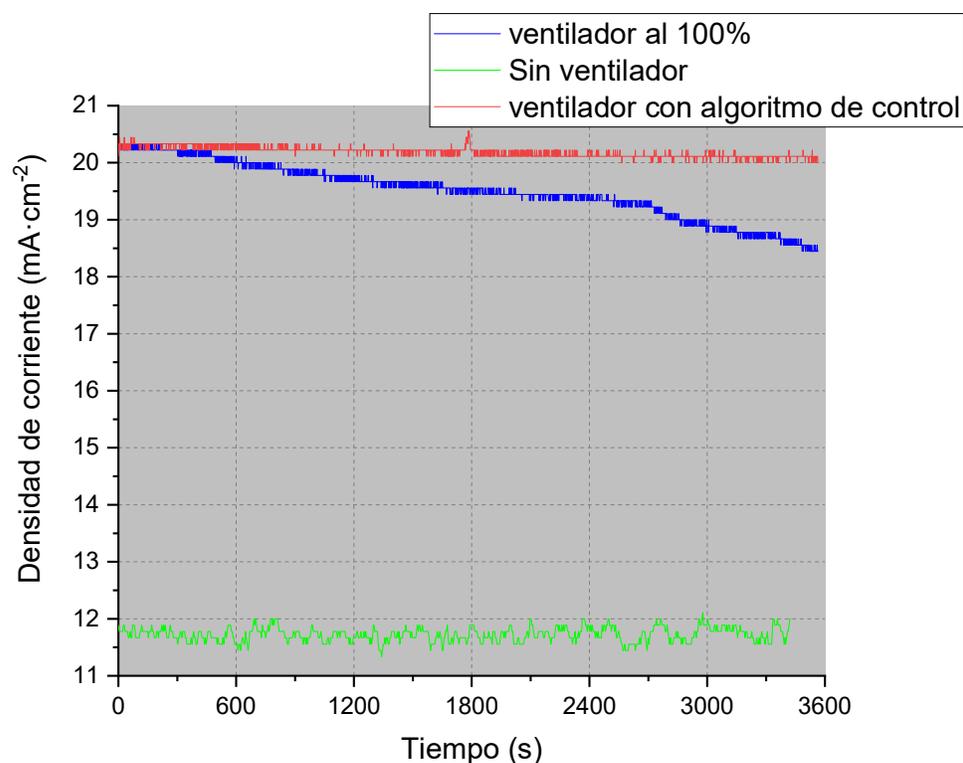


Figura 7.19. Densidad de corriente frente al tiempo para un voltaje de 0,45V

En la figura anterior representamos el valor de la densidad de corriente frente al tiempo de funcionamiento con una demanda de voltaje constante de 0,45 V, para tres tipos de funcionamiento del ventilador, tal y como se observa en el gráfico, sin ventilador no se consigue la densidad de corriente que se consigue con ventilador, debido a que no llega suficiente oxígeno a la zona catalítica del cátodo. Con ventilador a máxima velocidad se consigue una buena densidad de corriente, pero esta cae en función del tiempo debido a la deshidratación de la membrana de intercambio protónico (aumenta la resistencia de intercambio protónico). Por último tenemos el algoritmo de control del ventilador que consigue mantener la densidad de corriente óptima durante el tiempo.

7.5.4. Efecto de la presión del hidrógeno.

El hidrógeno que alimenta el sistema procede de una bombona de 200 atm, por lo que es necesario manorreductores que regulen la presión de entrada a la celda de combustible, la presión con la que suele operarse una celda de combustible se encuentra comprendida entre la presión atmosférica y 1 atm de presión relativa,

en la celda de combustible hidrógeno/oxígeno (apartado 7.4.2. del trabajo) las presión empleada para realizar las curvas fue de 1 atm. Sin embargo, nuestra celda de combustible hidrógeno/aire, no podía funcionar a dicha presión porque se producía una caída significativa en el voltaje, por lo que se empleó una presión inferior. La razón por la cual el voltaje cae con la presión es el crossover, el nafión 211 empleado en la celda hidrógeno/aire es de un espesor de 0,0254 mm, mientras que el nafión 212R empleado para la celda hidrógeno/oxígeno es de 0,0508 mm [NAFION-211], al poseer un espesor inferior es más probable que se produzca un efecto indeseado de masa, tal y como ya se observó en el apartado 7.5.1. del trabajo con un sensor de concentración hidrogeno se midió dicho efecto, este efecto se incrementa con la presión del hidrógeno. Para estudiar dicho efecto se han realizado dos curvas, una con la presión de 0,03 atm relativas, y otra con la presión de 0,65 atm relativas:

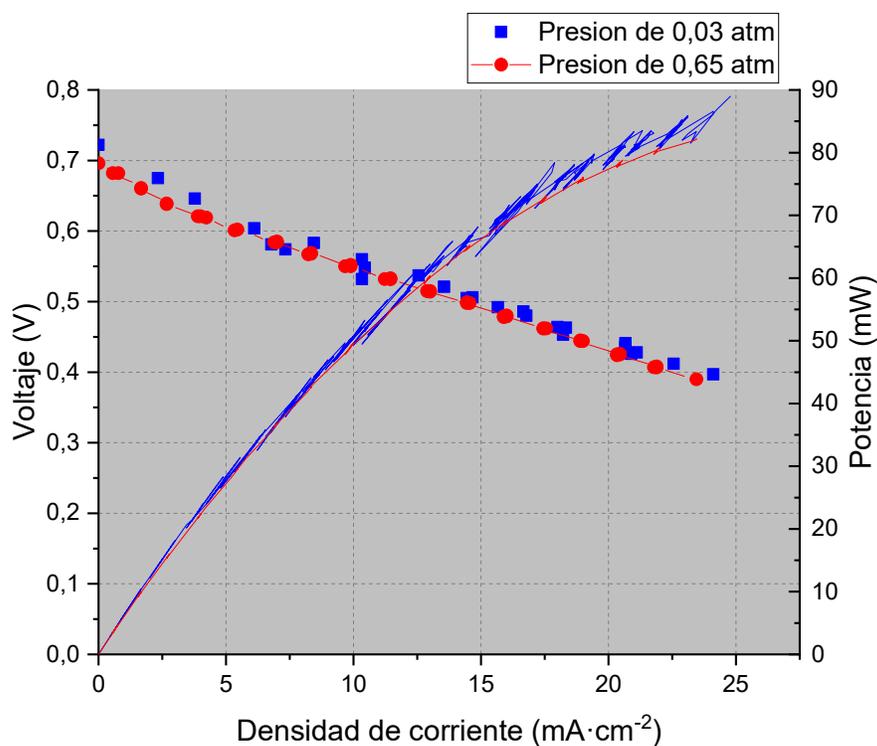


Figura 7.20. Curvas de polarización y potencia en función de la presión relativa del hidrógeno.

Presión (atm)	0,03	0,65
E_0 (V)	0,722	0,697
b (V)	0,03054	0,00948
i_0 ($A \cdot cm^{-2}$)	$1,99699 \cdot 10^{-4}$	$1,63433 \cdot 10^{-5}$
R_i ($\Omega \cdot cm^2$)	11,01662	12,32587

Tabla 7.12. Constantes del ajuste de las curvas de polarización en función de la presión.

No existe una gran diferencia en estas presiones, pero como ya adelantamos sí que existe una gran diferencia con 1 atm, que deja de funcionar por completo, también se ha realizado el estudio de los ppm de hidrogeno a la salida del aire, que aumentan con la presión de hidrogeno.

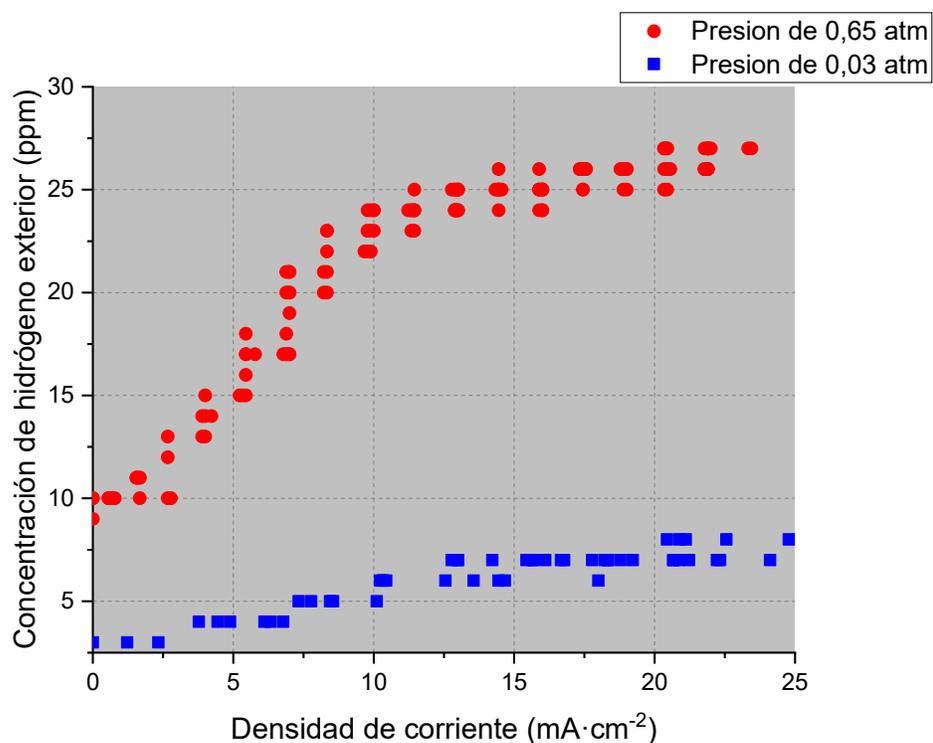


Figura 7.21. Concentración de hidrógeno en la salida del aire.

Un aumento de la presión produce un mayor flujo másico de hidrogeno molecular a través de la membrana lo cual, perjudica la eficiencia de la celda de combustible de hidrogeno.

8. CONCLUSIONES.

A continuación vamos a realizar un breve resumen de las conclusiones más importantes del presente trabajo.

- Los diámetros de las puntas para la medida de resistividad con el equipo de cuatro puntas, no afectan al valor de la medida, siempre que las impedancias de las puntas pueden considerarse infinitas, lo cual ocurre en todas las puntas estudiadas que van desde los 0,2 mm de diámetro hasta 1 mm de diámetro.
- Se debe emplear la ecuación simplificada (Ec 4.1.) para calcular la resistividad porque nuestros electrodos pueden considerarse bidimensionales.
- La síntesis acida consiguió mejorar la resistividad casi a la mitad pero reduce la permeabilidad del orden de unas 10 veces. El pH neutro parece ser el óptimo para la síntesis de nuestros electrodos.
- Una aumento de la presión disminuye la resistividad pero también disminuye la permeabilidad, siendo $150 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ la presión óptima de la prensa hidráulica en la síntesis de los electrodos.
- El agua no penetra a través de los electrodos en estado líquido, y la hidrofobicidad de la GDL es de unos 160° , mientras que la hidrofobicidad de la MPL es 10° inferior.
- El cátodo de la celda hidrógeno/oxígeno retiene 4 veces más agua que el ánodo.
- El platinizado sobre la membrana puede dañarla (sobre todo cuando el espesor de la membrana es pequeño), lo cual disminuye el rendimiento por efecto del crossover, este efecto se ve incrementado por un aumento de presión del hidrógeno.
- La orientación de la celda horizontal mejora el rendimiento de la celda hidrógeno/aire.
- Se requiere un riguroso control de la velocidad del ventilador en función de la demanda de corriente, para evitar que la membrana de intercambio protónico pierda su contenido de agua, y proporcionar siempre la cantidad de oxígeno necesaria.

9. BIBLIOGRAFÍA.

- [BELTRAN:2011] A. C. Beltrán, S. S. Guzmán, W. J. de la Cruz Hernandez and R. C. Silva “Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito”, Ingenierías, 2011.
- [BUSBY:2005] R.L. Busby “Hydrogen and fuel cells”, Penwell-store, 2005.
- [CASCALES:2015] J.J. López Cascales, M.C. Juan-Segovia, J.I. Molina, J.S. Vera y P.M.V. Vivo “Environmental impact associated with the substitution of internal combustion vehicles by fuel cell vehicles refueled with hydrogen generated by electrolysis using the power grid. An estimation focused on the Autonomous Region of Murcia (Spain)”, *Renewable Energy* 77, 79-85, 2015.
- [CHENG:2007] X.Cheng, Z. Shi, N. Glass, L.Zhang, J.Zhang, D. Song, Z. Liu. H. Wnag and J. Shen “A Review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms and mitigation” *J. of Power Sources* 165, 739-756, 2007.
- [GUPTA:2009] Ram B. Gupta, “Hydrogen fuel: production, transport, and storage”, CRC Press, 2009.
- [JODRA:2005] Luis Gutiérrez Jodra, “EL HIDRÓGENO, COMBUSTIBLE DEL FUTURO”, REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES, 2005.
<http://www.rac.es/ficheros/doc/00447.pdf>
- [KIM:1995] J. Kim, S. Lee, S. Srinivasan and C.E. Chamberlin “Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation” *J. Electrochem. Soc.* 142, 2670-2674, 1995.
- [KOK:2007] Poh Chee Kok, “FABRICATION OF MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY FOR POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELL”, NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE, 2007.
- [LISTER:2004] S. Litster and G. McLean “PEM fuel cell electrodes”, *J. of Power Sources* 130, 61-76, 2004.
- [MICCOLI:2015] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür and C. Tegenkamp “The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems”, *Condens Matter* 27 223201, 2015.

- [MORENO:2013] J. F. Moreno, G. Guelbenzu, A.J. Martín, M.A. Folgado, P. F. Aparicio, A.M. Chaparro “A portable system powered with hydrogen and one single air-breathing PEM fuel cell”, *Applied Energy* 109 60–66, 2013.
- [NAFION-211] Technical data sheet: <http://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/nafion-211-212-spec-sheet.pdf>
- [OKADA:1998] T. Okada, G. Xie, O. Goorseth, S. Kjelstrup, N. Nakamura and T. Arimura “ Ion and water transports characteristics of Nafion membranes as electrolytes” *Electrochimica Acta* 43, 3741-3747, 1998.
- [PERON:2010] J. Peron, A. Mani, X. Zhao, D. Edwards, M. Adachi, T. Soboleva, Z. Shi, Z. Xie, T. Navessin and S. Holdcroft “Properties of Nafion NR-211 membranes for PEMFC” *J. Membrane Science*, 356, 44-51, 2010.
- [RAMOS:2013] S. G. Ramos,” Electrodo de tecnología avanzada para sistemas de conversión de energía”, Tesis Universidad de la Plata, Argentina 2013.
http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/30988/Documento_completo.pdf?sequence=4
- [SPIEGEL:2007] Colleen Spiegel, “DESIGNING AND BUILDING FUEL CELLS”, MCGRAW-HILL, 2007.
- [ZAIDI:2009] S.M.J. Zaidi and T. Matsuura “Polymer membranes for Fuel Cells”, Springer 2009.

10. ÍNDICES DE FIGURAS Y TABLAS.

10.1. Índice de figuras.

Figura 2.1. Métodos de producción de hidrógeno.....	9
Figura 2.2. Electrolizador tipo PEM.....	11
Figura 2.3. Electrolizador alcalino tipo monopolar (izq) y bipolar (der).....	12
Figura 2.4. Estructura física y funcionamiento de la celda de combustible de hidrógeno.....	13
Figura 2.5. Transporte convectivo y difusivo.....	17
Figura 2.6. Adsorción y desorción en el electrocatalizador del cátodo.....	22
Figura 2.7. Estructura de un polímero politetrafluoroetileno.....	23
Figura 3.1. Potenciato Galvanostato.....	27
Figura 3.2. Equipo de cuatro puntas.....	27
Figura 3.3. Balanza OHAUS PIONEERTM PA-114C.....	28
Figura 3.4. Pie de rey digital.....	28
Figura 3.5. Aerógrafo y compresor.....	29
Figura 3.5. Prensa de rodillos.....	29
Figura 3.6. Array 372x series.....	29
Figura 3.7. Grill Jata GR-266.....	30
Figura 3.8. Prensa manual.....	30
Figura 3.9. Porosímetro.....	31
Figura 3.10. Celda de combustible hidrógeno/aire.....	31
Figura 4.1. Espesor de la capa de difusión.....	32
Figura 4.2. Esquema del sistema de cuatro puntas.....	33
Figura 4.3. Sistema de cuatro puntas.....	33
Figura 4.4 MEA generada según el procedimiento descrito en la sección 4.5.....	35
Figura 5.1. Celda de combustible de hidrógeno/oxígeno del CIEMAT.....	36
Figura 5.2. Estación de funcionamiento de pila de combustible CIEMAT.....	37
Figura 6.1. Montaje de una celda de combustible.....	38
Figura 6.2. Esquema del montaje necesario para el funcionamiento de la pila de combustible de hidrógeno/aire.....	39
Figura 6.3. Sensor de concentración de hidrógeno.....	40

Figura 7.1 Propagación del campo eléctrico según la geometría de la muestra.....	41
Figura 7.2. Representación V-I de los ensayos de cuatro puntas con diferentes distancias entre puntas para un electrodo comercial.....	42
Figura 7.3. Representación V-I de los ensayos de cuatro puntas con diferentes diámetros para un electrodo comercial.....	43
Figura 7.4. Representación V-I del equipo de cuatro puntas de los tres electrodos.....	44
Figura 7.5. Representación de la resistividad y permeabilidad en función de la presión.....	46
Figura 7.6. Gota de agua sobre la capa de difusión.....	47
Figura 7.7. Ángulos medios con respecto al tiempo para los ensayos sobre la GDL.....	47
Figura 7.8. Volumen de la gota con respecto al tiempo para los ensayos sobre la GDL.....	48
Figura 7.9. Gota de agua sobre la capa micro porosa.....	49
Figura 7.10. Ángulos medios con respecto al tiempo para los ensayos sobre la MPL.....	49
Figura 7.11. Volumen de la gota con respecto al tiempo para los ensayos sobre la MPL.....	50
Figura 7.12. Curvas de polarización y potencia para la celda H ₂ /O ₂ a lo largo de la vida de la celda.....	52
Figura 7.13. Regiones de las curvas de polarización de celdas de combustible.....	53
Figura 7.14. Condensador Refrigerado por una celda peltier.....	55
Figura 7.15. Porcentaje de agua recogida en el cátodo y ánodo.....	56
Figura 7.16. Curvas de polarización y potencia en función del platinizado.....	57
Figura 7.17. Concentración de hidrógeno en la salida del aire.....	59
Figura 7.18. Curvas de polarización y potencia en función de la orientación.....	60
Figura 7.19. Densidad de corriente frente al tiempo para un voltaje de 0,45V.....	62
Figura 7.20. Curvas de polarización y potencia en función de la presión relativa del hidrógeno.....	63
Figura 7.21. Concentración de hidrógeno en la salida del aire.....	64

10.2. Índice de tablas.

Tabla 2.1. Características fisicoquímicas del hidrógeno.....	5
Tabla 2.2. Comparación del hidrógeno con otros combustibles.....	7
Tabla 2.3. Tipos de Celdas.....	23
Tabla 7.1. Resultados de la resistividad para un electrodo comercial empleando diferentes relaciones y distancias entre puntas.....	42
Tabla 7.2. Resultados de la resistividad para un electrodo comercial empleando diferentes diámetros de puntas.....	43
Tabla 7.3. Efecto del pH en la Síntesis de electrodos.....	45
Tabla 7.4. Efecto de la presión en la Síntesis de electrodos.....	45
Tabla 7.5. Porcentaje de pérdida de volumen de la gota a los 400s para los ensayos sobre la GDL.....	48
Tabla 7.6. Porcentaje de pérdida de volumen de la gota a los 400s para los ensayos sobre la MPL.....	50
Tabla 7.7. Resistividad, permeabilidad y espesor del electrodo.....	51
Tabla 7.8. Constantes del ajuste de las curva de polarización para la celda H ₂ /O ₂	54
Tabla 7.9. Resultados de la recogida de agua.....	56
Tabla 7.10. Constantes del ajuste de las curvas de polarización en función del platinizado.....	57
Tabla 7.11. Constantes del ajuste de las curvas de polarización en función de la orientación.....	60
Tabla 7.12. Constantes del ajuste de las curvas de polarización en función de la presión.....	64