



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

OPTIMIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE DIFERENTES ELECTRODOS POROSOS APLICADOS EN LAS PILAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM.

TRABAJO FIN DE MASTER

MASTER EN ENERGÍAS RENOVABLES



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Autor: Ernie A. Tapia Barias
Director: José Javier López Cáscales

Cartagena, 27 de Septiembre de 2018

AGRADECIMIENTOS

Gracias a dos grandes amigos, Antolín Tapia y Fátima Barías, por su apoyo incondicional en todo lo que deseo realizar y simplemente por ser personas maravillosas, no se puede pedir mejores padres.

Me sigue sorprendiendo la habilidad que tiene mi hermana Erlin para resolver mis problemas, gracias por tanto. A mi hermano Erick, gracias que por fin te estás convirtiendo en un hombre, a mi prima Betty por estar siempre pendiente de mí y a Ivan por ser parte de nosotros.

A mis amigos de toda la vida, Eudanis, Eddinsson, Eudaliza, Annellys, Jeysson, Tracey, Stacey, Rossi y de forma muy especial a Jose Daniel Bautista, por ser el primero en avisarme sobre la convocatoria de becas.

A mi familia de Cartagena, Emil Diaz, Carlos, Federico, Stephanie, Ivan, Rocío, Yahindy, los pollos: Ariel y Razziel, Fernanda wey, Cristian y Celia, por compartir sus conocimientos sin pedir nada a cambio. Gracias por todas esas tardes inolvidables.

Nunca podre agradecerle lo suficiente a mis hermanos Jonathan Tejada, por toda su paciencia durante la realización de este trabajo, y de forma muy especial a Richard Duran y Emil Sosa, por su ayuda cuando la necesito y ser personas encantadoras, han sido lo mejor de España.

Toda mi gratitud a Juan Manuel Rodríguez, Fanny Puntiel y Micheli Inoa, por tantas emociones vividas, por su ayuda y su felicidad cuando me aceptaron en la universidad, sin ustedes esto sería imposible.

A mis amigos Pamela, Victor, Sorraya, Allam y de forma especial a Delio Omar por preocuparse tanto por la realización de este trabajo y su afán por querer ayudar.

Me faltarían palabras y espacio para expresar toda mi gratitud a Robert y Ana Glusennys de la Rosa, por ser los mejores primos y por regalarme una sonrisa en los momentos que mas la necesito.

Muy especialmente a mi asesor el Dr. José Javier López Cáscales por ofrecerme sus conocimientos y estar dispuesto siempre a ayudar en todo lo que necesito

ÍNDICE

1. RESUMEN Y ABSTRACT.....	1
1.1. Resumen.....	1
1.2. Abstract.....	2
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1. Hidrógeno y situación energética actual.....	3
2.2. Propiedades físicas y químicas del hidrógeno.....	4
2.3. Producción del hidrógeno.....	9
2.3.1. Reformado con vapor de agua.....	10
2.3.2. Oxidación parcial de gas natural.....	10
2.3.3. Producción a partir de carbón.....	11
2.3.4. Termólisis.....	11
2.3.5. Electrólisis del agua.....	12
2.3.5.1. Electrólisis alcalina.....	13
2.3.5.2. Electrólisis tipo PEM.....	14
2.3.5.3. Electrolizadores de óxido sólido.....	15
2.4. Almacenamiento de hidrógeno.....	16
2.5. Transporte del hidrógeno.....	18
2.6. Celdas de combustibles.....	18
2.7. Celdas de combustibles tipo PEM.....	20
2.7.1. Principio de funcionamiento de la celda tipo PEM.....	20
2.7.2. Partes de la pila de combustible.....	21
2.7.2.1. Capas difusoras.....	22
2.7.2.2. Membrana de Intercambio de Protones. Electrolito.....	23
2.7.2.3. Placas bipolares.....	24
2.7.2.4. Capas catalíticas.....	24
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	26
3.1. Equipos.....	26
3.2. Materiales.....	34
3.3. Fabricación de capas de difusión.....	35
3.3.1. Fabricación de capas de difusión (GDL) con grafeno.....	35
3.3.2. Elección de la plata metálica para aumentar la conductividad eléctrica en las capas de difusión (GDL).....	36
3.4. Proceso de platinización de las GDL.....	39
3.5. Montaje de la MEA.....	40

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
4.1. Estudio del Grafeno en las GDL	41
4.1.1. Estudio de la influencia del grafeno en la resistividad de las GDL.....	44
4.1.2. Estudio de la influencia del grafeno en la permeabilidad de las GDL	44
4.1.3. Estudio de la influencia del grafeno en las propiedades mecánicas de las GDL.	45
4.2. Estudio de la plata metálica en las GDL	47
4.2.1. Estudio de la influencia de la plata metálica en la resistividad de las GDL.....	47
4.2.2. Estudio de la influencia del la plata metálica en la permeabilidad de las GDL ..	48
4.3 Curvas de polarización y potencia de la pila de combustible.....	49
4.4 Estudio de la temperatura del hidrógeno en la pila de combustible.....	51
4.5. Estudio del efecto la humedad del aire en el rendimiento de la pila.....	52
4.6. Estudio del efecto del ventilador en el rendimiento de la pila.....	53
5. CONCLUSIONES.....	56
6. BIBLIOGRAFÍA.....	57
7.1 Índice de Figuras.....	60
7.2 Índice de Tablas.....	61

1. RESUMEN Y ABSTRACT.

1.1. Resumen

La tecnología asociada a las pilas de combustible empleando el hidrógeno surge en la década del 70 frente a los retos energéticos y ambientales de la sociedad actual. Uno de los componentes fundamentales de dichas pilas de combustible son los electrodos porosos, cuyo papel fundamental en el interior de las pilas es el de distribuir los gases de una forma eficiente hasta la superficie del catalizador. Con el fin de aumentar la superficie activa del catalizador al tratarse de una catálisis heterogénea, el catalizador, generalmente platino, se encuentra dispersado sobre un soporte de carbón con una elevada superficie. El carbón empleado como soporte del catalizador presenta una alta conductividad eléctrica y un reducido tamaño de partícula dotando al electrodo de una gran área superficial.

En este sentido, los electrodos porosos juegan un papel crítico en las pilas de combustibles al proporcionar el medio para el transporte electrónico, controlan el flujo de los gases tanto en el cátodo como en el ánodo hasta la superficie del catalizador y proporcionan el grado de hidrofobicidad necesaria para evacuar el agua generada en el proceso electroquímico en el interior de la pila de combustible y permitir el paso de los gases hasta la superficie activa del catalizador. Por tanto, el optimizar la conductividad eléctrica y la permeabilidad a los gases en los electrodos porosos, es un aspecto de gran interés para mejorar el rendimiento de las pilas de combustible. Así, mediante el empleo de diferentes materiales, y de diferentes procesos de síntesis de dichos electrodos, se espera mejorar el rendimiento de las pilas de combustible de baja temperatura de las denominadas Pilas PEM.

1.2. Abstract

The technology associated with fuel cells using hydrogen arises in the 70s faced with the energy and environmental challenges of today's society. One of the fundamental components of these fuel cells are the porous electrodes, whose fundamental role inside the fuel cells is to distribute the gases in an efficient way to the catalyst surface. In order to increase the active surface of the catalyst as it is a heterogeneous catalysis, the catalyst, generally platinum, it is dispersed on a carbon supports with a high surface. The carbon used as catalyst support has a high electrical conductivity and a reduced particle providing the electrode with a large superficial area.

In this sense, porous electrodes play a critical role in the fuel cells by providing the means for an electronic transport, control the flow of the gases at both the cathode and the anode to the catalyst surface and provide the degree of hydrophobicity necessary to evacuate the water generated in the electrochemical process inside the fuel cell and allow the passage of the gases to the active surface of the catalyst. Therefore, optimizing the conductivity electrical and permeability to gases in porous electrodes, is an aspect of great interest to improve the performance of fuel cells. So, through employment of different materials, and of different synthesis processes of said electrodes, hopes to improve the performance of the low temperature fuel cells of the called PEM batteries.

2. INTRODUCCIÓN.

2.1. Hidrógeno y situación energética actual.

La demanda de energía en el mundo continuará creciendo a medida que crezca la población en los países emergentes. El enfoque en estos países es mejorar la calidad de vida y reducir la pobreza, lo que requiere un crecimiento económico y un mayor uso de los recursos, no menos energía. Cualquier disminución en el consumo de energía en las naciones desarrolladas como resultado de mejoras de eficiencia y un uso más consciente de la energía será más que compensado por un aumento en la demanda en las partes menos desarrolladas del mundo. Una suposición generalmente aceptada es que la demanda mundial de energía aumentará en un 50% para 2050, sin crecimiento en los países de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE).

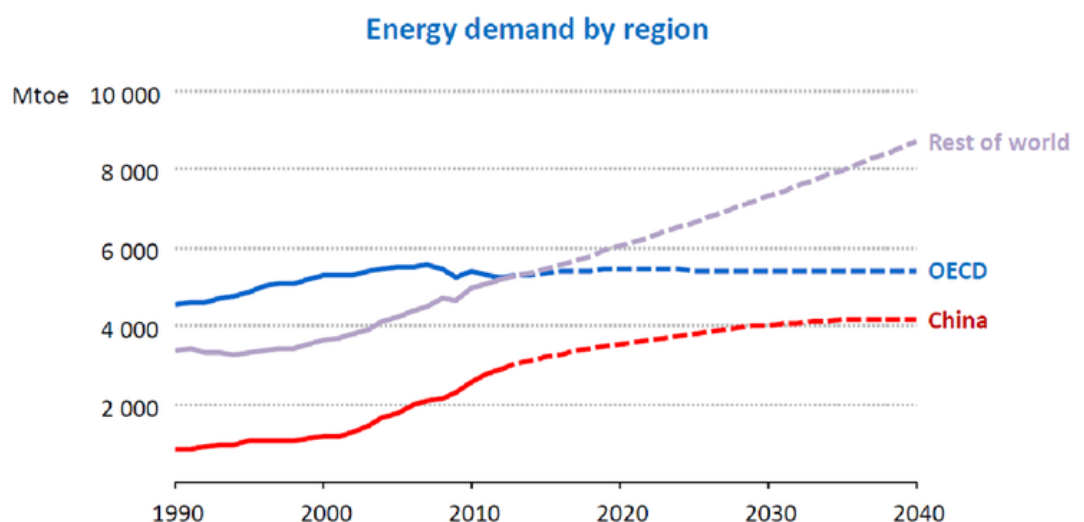


Figura 2.1 Demanda energética mundial por región. Fuente (International Energy Agency, World Energy Outlook 2014)

Los métodos de producción de energía actuales están contaminando el planeta por la gran dependencia que existe de los combustibles fósiles. Esto está provocando el calentamiento global por los llamados gases de efecto invernadero, que se producen con la quema de los combustibles fósiles (CO_2 , CO , NO_x , compuestos sulfurados, etc). El transporte es el sector que presenta un mayor consumo energético y que a su vez

contribuye con más fuerza al calentamiento global del planeta. De ahí la necesidad de buscar diferentes tipos de combustibles que sean más afines con el medio ambiente, y permitan mejorar la eficiencia de los vehículos.

El hidrógeno se considera un vector energético, ya que es uno de los combustibles más eficientes, limpios y livianos; sin embargo, no se encuentra en la naturaleza en estado puro y debe ser producido a partir de fuentes de energía primaria. Al igual que la electricidad el hidrógeno debe ser producido y transportado, aunque tiene una ventaja adicional: puede almacenarse. La electricidad debe usarse a medida que se produce; solo puede almacenarse si se convierte a otra forma de energía, como energía química en baterías o como hidrógeno, condensadores, etc.

La mayoría de los sistemas de producción de electricidad renovable operan a corto plazo, sin opciones de almacenamiento a largo plazo. El hidrógeno parece ser más ventajosa en comparación con otros procesos debido a su creciente popularidad, el avance tecnológico en sus tecnologías de producción y conversión, alta eficiencia y mínimo efecto ambiental. El hidrógeno parece ser un combustible ambientalmente sostenible. Si se produce a partir de fuentes de energía renovables y se utiliza en celdas de combustible, los únicos subproductos son el calor y el agua.

Ante la evolución de la producción de petróleo, la inestabilidad de su precio, el consumo energético de los diferentes sectores y las actuales emisiones de los vehículos, el hidrógeno y las pilas de combustible se presentan como una alternativa con numerosas aplicaciones tanto móviles como estacionarias. Se utilizan en automoción, en hogares, en la generación estacionaria de potencia y en misiones espaciales.

2.2. Propiedades físicas y químicas del hidrógeno.

El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido y no tóxico (Spingle, 2007). Tiene la particularidad de ser el elemento más abundante del universo, ya que es el combustible que utilizan las estrellas, de este elemento también está compuesta la materia viva, así como muchos minerales. Es muy abundante en la superficie terrestre, formando compuestos con otros elementos que son indispensables para la vida, como por ejemplo el agua (H₂O). El hidrógeno atómico (H) presenta una alta reactividad, por esta razón

solo una pequeña cantidad está en hidrógeno puro como una molécula diatómica o hidrógeno molecular (H_2). De acuerdo con Busby (2005) en la naturaleza, el hidrógeno se encuentra en los gases procedentes de las erupciones volcánicas, en las capas altas de la atmósfera o bien bajo tierra donde puede encontrarse junto con yacimientos de gas natural, por tanto, no puede obtenerse en cantidades apreciables por destilación como otros gases. De aquí la necesidad de utilizar otros compuestos que contengan un alto contenido de hidrógeno para su síntesis como los hidrocarburos y el agua.

La tabla 2.1 resume algunas de las características fisicoquímicas del hidrógeno. De acuerdo con Segovia (2014) el hidrógeno (H_2) es el gas más ligero que se conoce ya que presenta una densidad de $0,0899 \text{ kg/Nm}^3$ a 1 atm y 0°C . Aunque esta baja densidad se refleja como un problema en el almacenamiento y el transporte, presenta un aspecto positivo en relación a su seguridad en el manejo como combustible, ya que en caso de fuga, todo el hidrógeno ascenderá por su baja densidad con relación al aire y reducirá el riesgo de que se produzca la detonación del mismo. También posee un alto grado de expansión (1:250), por tanto en espacio abierto, se expandirá rápidamente disminuyendo su concentración y reduciendo las posibilidades de ignición (Busby, 2005). El hidrógeno líquido ocupa aproximadamente 70 veces menos espacio que el hidrogeno gaseoso y posee un punto de ebullición muy bajo ($-259,1^\circ\text{C}$).

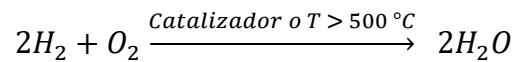
Desde el punto vista de almacenamiento se requiere un mayor volumen de por unidad de masa por su baja densidad. Además, debido a su bajo punto de ebullición, resulta complicado el almacenamiento del hidrógeno en estado líquido porque se requiere el consumo de mucha energía para mantenerlo en este estado, además de que fácilmente pasa a su estado de gas, facilitándose la posibilidad de fugas. Por ello, según Spingle (2007), 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. Otros autores consideran que lo más recomendable es producir el hidrógeno en el lugar donde será utilizado.

Densidad gas	0,0899 kg/Nm ³	
Densidad liq.	0,0709 g/cm ³	
Punto de fusión	-259,1 °C	
Punto de ebullición	-252,7 °C	
Temperatura crítica	-239,8 °C	
Peso atómico (H)	1,08 u	
Peso molecular (H₂)	2,016 u	
Poder calorífico Inferior	120 MJ/kg	
Poder calorífico superior	141,86 MJ/kg	
Temperatura de ignición (aire)	585 °C	
Temperatura de ignición (O₂)	560 °C	
Temperatura de la llama	2207 °C	
Calor de combustión	285,8 kJ/mol	
Temperatura de ignición (aire)	585 °C	
Temperatura de ignición (O₂)	560 °C	
Temperatura de la llama	2207 °C	
Coefficiente de difusión:	0,61 cm ² /s	
Calor de combustión	285,8 kJ/mol	
Capacidad calorífica específica	C _p	14,199 kJ/(kg· K)
	C _v	10,074 kJ/(kg· K)
Límites de detonación	18,3 – 59,0 % (Concentración de hidrógeno en aire)	
	15,0 – 90,0 % (concentración de hidrógeno en oxígeno)	

Tabla 2.1 Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno. Fuente: (Spingle, 2007)

Los límites de detonación muestra que el hidrógeno es explosivo cuando su concentración es del 18,3 al 59 %, por esta razón se deben tomar medidas extremas de seguridad cuando se trabaja con hidrógeno en espacios cerrados. Se observa que el coeficiente de difusión de 0.61 cm²/s lo que le permite difundir perfectamente por los electrodos o capas de difusión de la celda de hidrógeno, también facilita la formación de una mezcla uniforme de hidrógeno/aire. A temperaturas ordinarias el hidrógeno molecular es poco reactivo. En una mezcla con oxígeno (O₂) casi no reacciona a bajas temperaturas, ya que desde el punto de vista cinético la reacción es muy lenta. Si se eleva la temperatura por encima de los 500°C o en presencia de un catalizador,

reacciona de forma violenta obteniéndose agua como producto de esta reacción (Peña, 2002):



La tabla 2.2 muestra una comparación del hidrógeno con otros combustibles. Como se menciono con anterioridad, se observa que el producto de la combustión del hidrógeno es vapor de agua, en comparación a los combustibles fósiles que, además del agua, también se obtienen los gases de efecto invernadero como dióxido y monóxido de carbono (CO₂ y CO). De ahí que se califique como un combustible limpio, no contaminante. (Peretti & Visintin, 2005)

De todos los combustibles, el hidrógeno posee la mayor relación energía/peso, por la alta energía que libera al combustionar y su bajo peso. Así, por ejemplo la relación energía/peso para el hidrógeno (33,33 kWh/kg) es aproximadamente tres veces mayor que para la gasolina (≈12 kWh/kg). La mezcla de combustible/comburente necesaria para producir la combustión esta en un amplio rango de 4–75% de hidrógeno/aire, convirtiéndolo en un combustible extremadamente inflamable, pero es una ventaja en los espacios abiertos, ya que se necesita mucha cantidad de combustible para estar en el rango porque, como se mencionó con anterioridad, tiene un amplio grado de expansión.

De acuerdo con Lanz, Heffel, & Messer (2001) la temperatura de autoignición es la mínima temperatura requerida para que se inicie la combustión sostenida en una mezcla combustible-aire en ausencia de una fuente externa de ignición, es decir, que el combustible se calienta hasta convertirse en una llama. Se observa que el hidrógeno posee una temperatura de autoignición de 585 °C. Debido a que esta temperatura es relativamente elevada, es difícil conseguir que la mezcla hidrógeno/aire combustione por sí sola, sin aportar una fuente adicional de ignición.

Propiedad	Hidrógeno	Metano	Metanol	Etanol	Propano	Gasolina
Peso Molecular (g/mol)	2,016	16,043	32,04	46,0634	44,1	≈ 107
Densidad (Kg/m ³) a 20°C y 1 atm	0,08375	0,6682	791	789	1,865	751
Punto normal de ebullición (°C)	-252,8	-161,5	64,5	78,5	-42,1	27 -225
Punto de Inflación (°C)	< -253	-188	11	13	-104	-43
Limites de inflamabilidad en aire (% en volumen)	4,0 - 75,0	5,0 - 15,0	6,7 - 36,0	3,3 - 19	2,1 - 10,1	1,0 - 7,6
Producción de CO ₂ en unidad de energía	0	1	1,5	-	-	1,8
Temperatura de autoinflamación (°C)	585	540	385	423	490	230 – 480
Energía de ignición (MJ)	0,017	0,3	0,14	-	0,3	0,29
Energía específica (kWh/kg)	33,33	11,39	5,47	8,251	12,88	≈ 12,0
Densidad de Energía (kWh/l)	0,002993	0,00997	4,44	6,51	0,02589	≈ 8,8
Poder calorífico Superior (MJ/kg)	142	55,5	22,9	29,8	50,2	47,3
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	120	50	20,1	27	46,3	44
Temperatura de la llama (°C)	2207	1914	1870	2082	1925	2307
Producto de combustión	H ₂ O	H ₂ O CO ₂ CO NO _x				

Tabla 2.2 Comparación del hidrógeno con algunos combustibles. Fuente: (Spingle, 2007)

La cantidad de energía externa que se debe aportar con el fin de que la mezcla combustible-aire prenda se conoce como energía de ignición (Lanz et al., 2001). Esta

cantidad energía debe ser mayor que la temperatura de autoignición que se menciona con anterioridad. Se observa que el hidrógeno tiene la menor energía de autoignición (0,017 MJ) de un orden de diez veces menor que los demás combustibles. Esto demuestra que la manipulación de la mezcla hidrógeno/aire debe realizarse con extremo cuidado, porque una pequeña carga estática puede conseguir esa cantidad de energía, y por tanto, la explosión del combustible.

El hidrógeno forma una llama casi invisible, se observa en la tabla 2.2 que en condiciones estequiométricas, la temperatura de llama del hidrógeno es de 2207°C, es mayor que la del metano, el metanol, el etanol y el propano, pero a su vez, es menor que la de la gasolina (Gupta, 2008).

2.3. Producción del hidrógeno

En todos los métodos de producción de hidrógeno; se tiene siempre una materia prima (una molécula que contenga hidrógeno) y una fuente de energía (calor, electricidad, etc.), que se utiliza para extraer el hidrógeno (Brey, 2009). En función de la materia prima que se emplee y de la fuente de energía que se utilice, se puede clasificar cada uno de estos métodos de producción. La figura 2.2 muestra los distintos métodos de producción de hidrógeno utilizados hasta ahora en mayor o en menor medida.

Hay tres clases diferentes de sistemas de suministro de energía primaria que pueden utilizarse para implementar la producción del hidrógeno: combustibles fósiles, reactores nucleares (incluidos los reactores nucleares de fusión o fisión a muy largo plazo) y fuentes de energía renovables. Aproximadamente el 99% del hidrógeno se produce a partir de combustibles fósiles (Brey, 2009), principalmente mediante el reformado con vapor de gas natural. Esto se debe a que el coste energético que conllevan la electrólisis y la termólisis del agua (que son los dos únicos procesos 100% renovables y limpios), es mucho mayor que el coste de los métodos no renovables como el reformado. De acuerdo con Yilancy, Dincer, & Ozturk (2009) la tasa anual de producción mundial de hidrógeno es de aproximadamente 50 millones de toneladas (45 000 millones de kg), lo que representa el 2% de la demanda mundial de energía.

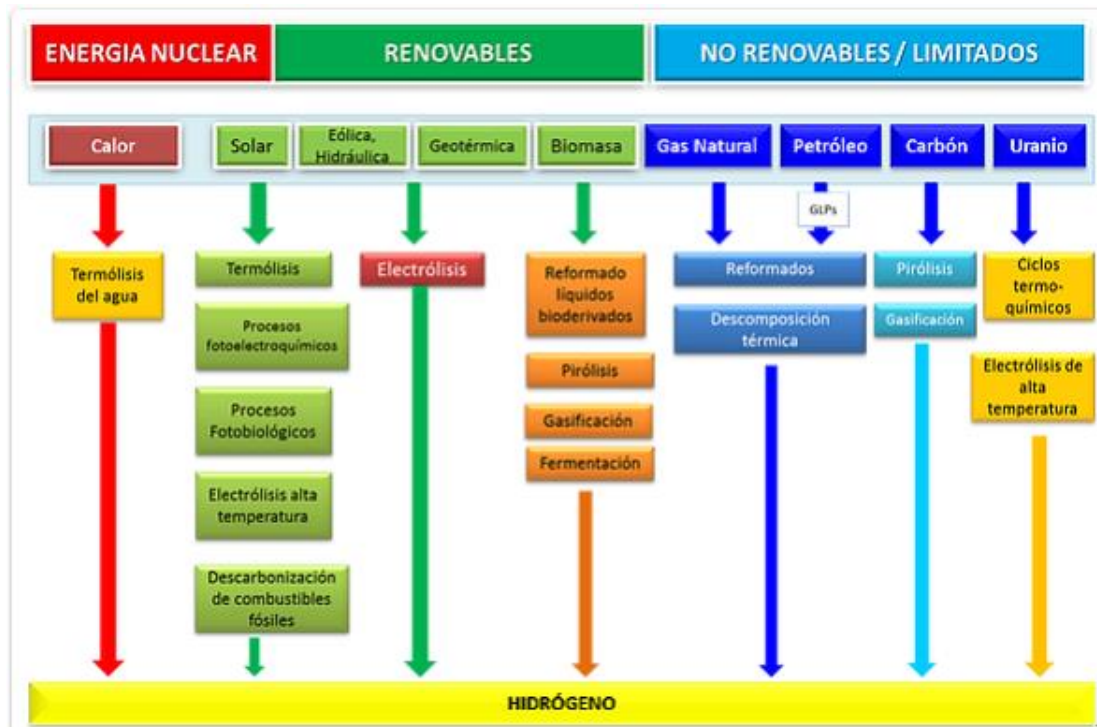
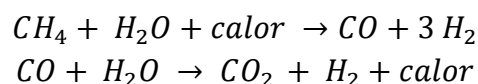


Figura 2.2 Métodos de producción de hidrógeno. Fuente: (Linares & Mortila, 2007).

2.3.1. Reformado con vapor de agua

El reformado con vapor de agua es una conversión endotérmica de metano y vapor de agua en hidrógeno y CO (Riis, Hagen, Vie, & Ulleberg, 2006). El calor es aportado por la combustión del metano que se está alimentando en el proceso. La temperatura de operación está en el rango 700-850 °C y a presiones de 3 a 25 bares.

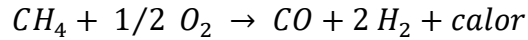


El producto gaseoso tras la primera reacción contiene un 12% de CO y se convierte más tarde en CO₂ y H₂ a través de una segunda reacción con vapor de agua como se muestra en las reacciones anteriores. EL vapor de agua en exceso de la segunda reacción, se retira haciendo pasar el gas obtenido por un condensador y luego se somete a un proceso de depuración para el CO₂ utilizando un sistema separador de membranas o de adsorción-desorción.

2.3.2. Oxidación parcial de gas natural.

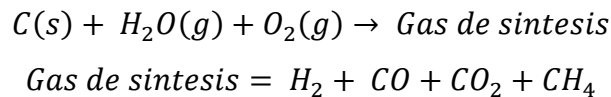
La oxidación parcial de gas natural es un proceso por el cual se produce hidrógeno por la combustión parcial de metano con oxígeno para producir CO, carbón e hidrógeno. Es

una reacción exotérmica con lo cual se produce calor. No es necesario un aporte externo de calor, con lo que el diseño puede ser más compacto. El CO puede convertirse en CO₂ y H₂ como en el apartado anterior.



2.3.3. Producción a partir de carbón

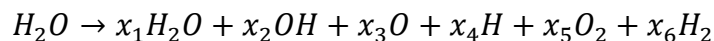
Se puede producir hidrógeno a partir de carbón a través de una variedad de procesos de gasificación (lecho fijo, lecho fluidizado, etc) (Riis et al., 2006). Se somete el carbón con vapor de agua y oxígeno. Es una reacción endotérmica, por lo que es necesario un aporte de calor para que se produzca la reacción. Este proceso es más complicado que utilizando gas natural, además la secuestación de carbón aumenta los costes y tiene un 45% de eficiencia:



El inconveniente con la utilización de los combustibles fósiles para la producción de hidrógeno es que se produce CO₂ como producto principal. Este CO₂ puede ser capturado y almacenado mediante un proceso que se conoce como descarbonización.

2.3.4. Termólisis.

La Termólisis del agua consiste en emplear energía térmica para romper la molécula de agua (Yilanci et al., 2008). El proceso de descomposición (disociación), sin embargo, es parcial, como se muestra en la siguiente ecuación, y su extensión es una función de la temperatura y presión de reacción:



La temperatura necesaria para romper los enlaces en la molécula de agua es de 2200K, por tanto existe el inconveniente de encontrar materiales que sean capaces de soportar esa temperatura. También, como se observa en la reacción, se obtiene una mezcla estequiometría de hidrógeno/oxígeno, corriendo el riesgo de explosión. No es de

extrañar que en la actualidad no exista ninguna planta de producción de hidrógeno que emplee este procedimiento para la producción del hidrógeno (Busby, 2005)

2.3.5. Electrólisis del agua

La electrólisis del agua es un proceso que consiste en la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno molecular mediante la aplicación de una corriente eléctrica. Con la electrólisis se obtienen una alta pureza en el hidrógeno obtenido, además ofrece la ventaja de separar los componentes constituyentes del agua.



Mediante el proceso de electrólisis se obtienen una alta pureza, además presenta una elevada eficiencia (en torno al 80%), pero se necesitan grandes cantidades de energía eléctrica para realizar el proceso, por lo que su coste es elevado. Se requiere aplicar una sobrepotencial superior al voltaje de equilibrio del agua pura (1,228 V) puesto que se han de sobrepasar varias barreras de activación. Normalmente, a este potencial se le suma las diferencias de potencial que resultan de las resistencias óhmicas del electrolito y de los electrodos y por tanto, se suelen aplicar valores de tensión comprendidos entre 1,85 V y 2,05 V (Segovia, 2014).

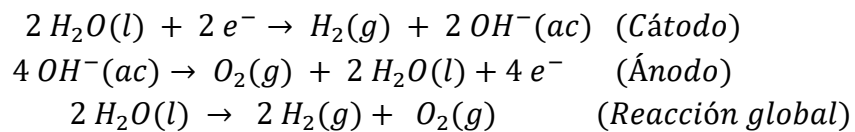
Para que el proceso se lleve a cabo es necesario dos factores fundamentales: se debe aplicar siempre una corriente continua, por lo que se necesita un rectificador con estos fines y es imprescindible trabajar con agua pura, por tanto, es necesario un destilador. Luego se requiere un generador de hidrógeno o electrolizador, donde se produzca la reacción de oxidación-reducción cuando pasa la corriente eléctrica continua por los electrodos (ánodo y cátodo) (Brey, 2009). Por último se necesita un compresor para su almacenamiento en los recipientes a presión adecuados (Spiegel, 2007).

En contacto con los electrodos debe encontrarse un medio para transportar la carga entre los mismos denominado electrolito. Según el electrolito empleado, se puede distinguir tres tipos diferentes de electrolizadores: electrolizadores de líquido alcalino, electrolizadores tipo PEM y electrolizadores de alta temperatura o de óxido sólido (Spiegel, 2007). Del electrolito utilizado para la electrólisis depende el diseño del

electrolizador, los materiales óptimos para llevar a cabo el proceso y también las reacciones químicas que tienen lugar en los electrodos.

2.3.5.1. Electrólisis alcalina.

El electrolito empleado para la electrólisis en este caso es una disolución alcalina de KOH o NaOH. La presión de operación está en torno a los 25 bares y una eficiencia del 50-60 %. Puede alcanzar una densidad de corriente de 100-300 mA/cm² (Riis et al., 2006). Las reacciones que tienen lugar dentro de la celda electrolítica son las siguientes:



En el cátodo tiene lugar la reacción de ruptura del agua, en este electrodo se recolecta el hidrogeno, luego de combinarse en forma gaseosa se observa que los iones hidróxidos (OH⁻) son transportados del cátodo al ánodo a través de un diafragma, por acción de un campo eléctrico (Segovia, 2014). En el ánodo ocurre la reacción de oxidación, formándolo oxígeno y agua.

Hay dos tipos de electrolizadores alcalinos: monoplares y bipolares. La figura 2.3 muestra un esquema de ambos casos, los electrodos monoplares están conectados en paralelo y en los bipolares conectados en serie. Ambos tienen sus ventajas e inconveniente, por ejemplo los electrolizadores presentan un menor coste y un montaje más sencillo, sin embargo los bipolares pueden trabajar con una mayor densidad de corriente y mayores temperaturas.

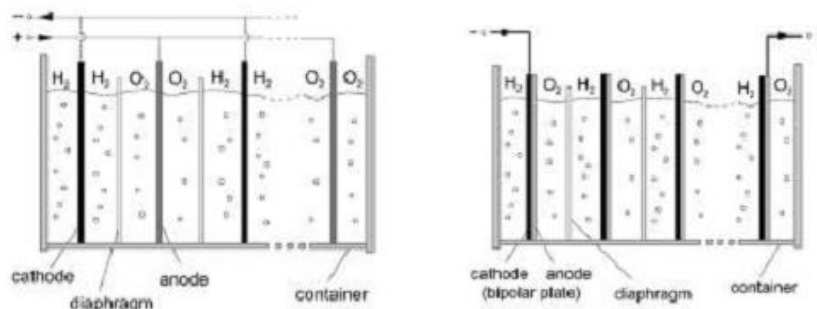
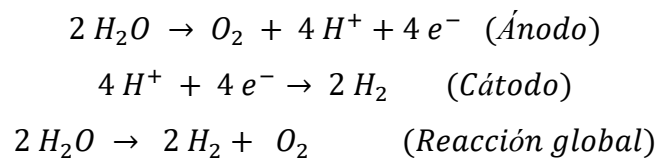


Figura 2.3 Principio de un diseño de electrolizador monopolar (izq) y bipolar (dra). (Fuente: García, 2012)

2.3.5.2. Electrólisis tipo PEM

En los electrolizadores tipo PEM el electrolito empleado es una membrana sólida que permite intercambio de protones. Esto simplifica mucho el diseño de estos electrolizadores, al ser más compacto y no presentar los inconvenientes asociados con los electrolitos líquidos. Las siguientes reacciones muestran como ocurre el proceso. Se observa que en el cátodo se produce la reducción de los protones (H^+) en hidrógeno molecular y en el ánodo la oxidación del oxígeno del agua en oxígeno molecular:



La principal ventaja de la utilización de la membrana de intercambio protónico es que se evita la mezcla de oxígeno e hidrógeno en cantidades estequiométricas que es muy peligrosa por la facilidad de explosión (Spiegel, 2007). Esta tecnología trabaja entre 80 y 100 °C, debido a la estabilidad de las membranas protónicas. Esta membrana normalmente se encuentra fabricada en un polímero perfluor carbonado con grupos sulfónicos en su estructura conocido como NAFION, como se muestra en la figura 2.4.

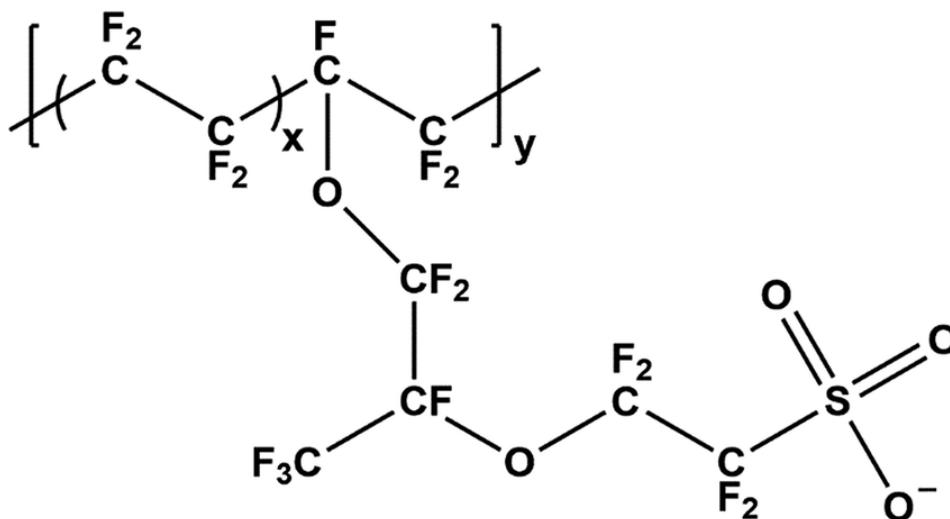


Figura 2.4 Estructura del NAFION. Fuente: (Shi & Baker, 2015)

De acuerdo Godula-Jopek, Jehle, & Wellnitz, (2012) los electrolizadores tipo PEM presentan bajas resistencias iónicas que provocan, que al trabajar con altas densidades de corriente (1600 mA/cm^2), se puedan alcanzar eficiencias bastante elevadas. La figura 2.5 muestra el esquema de un electrolizador tipo PEM. La desventaja que presenta los electrolizadores de tipo PEM, es que la membrana no posee un tiempo de vida muy largo, por lo que se eleva el coste de mantenimiento.

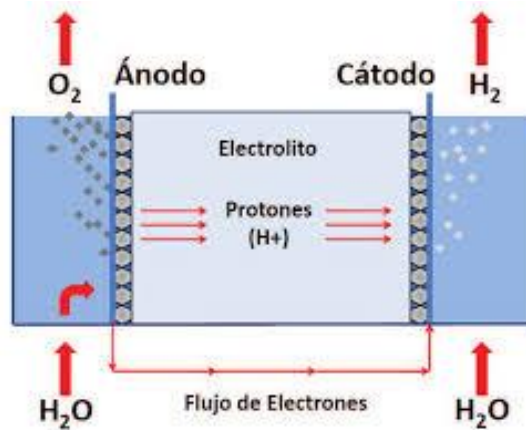


Figura 2.5 Electrolizador tipo PEM. Fuente: (Aginaga, 2009)

2.3.5.3. Electrolizadores de óxido sólido.

Estos electrolizadores llevan a cabo el proceso de electrólisis a temperaturas muy elevadas, en el rango de $800\text{-}1000^\circ\text{C}$. Para alcanzar dicha temperatura se le suministra electricidad y calor (Riis et al., 2006). Estos electrolizadores presentan el mismo inconveniente que la termólisis, y es la búsqueda de materias que sean resistentes a esta temperatura y que sean duraderos en el tiempo, porque dichas condiciones aceleran el proceso de descomposición de los materiales. Aunque al trabajar con estas temperatura se consigue un proceso mucho más eficiente, alcanzando hasta un 92%, que es mucho mayor a los electrolizadores de los otros apartados. Se han conseguido electrolizadores de óxido sólido que trabajen a temperaturas inferiores, en el rango de $500\text{-}800^\circ\text{C}$.

La figura 2.6 muestra un esquema del electrolizador de óxido sólido. Se aprecia que se utiliza un electrolito de dióxido de zirconio (ZrO_2), que es del tipo cerámico y capaz de conducir el anión O_2^- . A esto se le añade óxido de itrio (Y_2O_3), óxido de magnesio (MgO) u óxido de calcio (CaO).

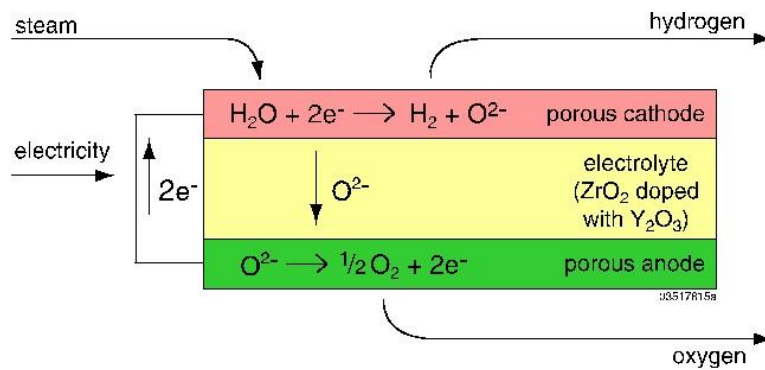


Figura 2.6 Electrolizador de óxido sólido. Fuente: (McConnell & Fthenakis, 2012)

2.4. Almacenamiento de hidrógeno.

Si bien es cierto que el almacenamiento del hidrógeno ha sido un reto que por sus propiedades físicas y químicas, se han logrado mejoras con diferentes tecnologías disponibles en el mercado hoy día. El método más común es en tanques presurizados, que está disponible en muchos tamaños y rangos de presión de 200-700 bares. Actualmente, las mejoras se desarrollan en bombonas más resistentes, que alcancen 800 bar y que sean más livianos fabricándolos con diferentes capas de materiales (Riis et al., 2006). Normalmente, presentan una capa de fibra de carbono, una capa de polímero, una carcasa protectora y una cubierta exterior. La compañía Toyota ha desarrollado un depósito de hidrogeno con fibra de carbono de alta presión que se muestra en la figura 2.7

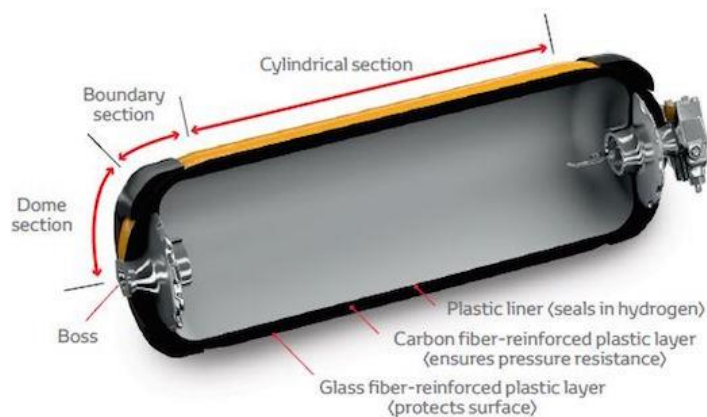
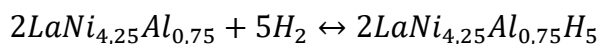


Figura 2.7 Depósito de hidrógeno de alta presión con fibra de carbón del Toyota mirai. Fuente: (Santiago, 2016)

El hidrógeno se puede almacenarse bajo tierra en cavernas, acuíferos y campos de petróleo y gas agotados. (Spiegel, 2007) Estos almacenamientos subterráneos serán del mismo tipo que los utilizados para el gas natural, solo que por las propiedades del hidrógeno, serán 3 veces más caros para evitar fugas. Con estos sistemas no se espera que existan muchos problemas siempre y cuando se tomen las medidas necesarias. Actualmente existen varias instalaciones de hidrógeno de almacenamiento subterráneo.

Almacenamiento de hidrógeno líquido. Se consigue almacenar mayores cantidades de hidrógeno en esta líquido que en forma gaseosa, pero como exponen Linares & Moratilla (2007), la máxima temperatura a presión ambiente (1 atm) en la que el hidrógeno se consigue mantener el estado líquido es de -253 °C (temperatura de saturación). Para alcanzar dicha temperatura se consume una gran cantidad de energía y se le suma el inconveniente de la necesidad de un sistema para mantener el hidrógeno a temperaturas por debajo de la temperatura de saturación.

Almacenamiento de hidruro de metal. Los hidruros metálicos son un grupo bien conocido de materiales que absorben hidrógeno reversiblemente en unas condiciones moderadas. Un ejemplo es el caso del $\text{LaNi}_{4,25}\text{Al}_{0,75}$ que produce la siguiente reacción.



Cada litro de $\text{LaNi}_{4,25}\text{Al}_{0,75}$ puede absorber, reversiblemente, hasta 18 moles de hidrogeno. El hidrógeno puede ser absorbido y liberado cambiando la presión del hidrógeno, la temperatura o ambas

Los hidruros metálicos tienen dos problemas prácticos principales cuando se utilizan para el almacenamiento de hidrógeno. En primer lugar se rompen en finas partículas después de repetidas absorciones y liberaciones de hidrógeno y en segundo lugar son sensibles a las impurezas reactivas como el oxígeno y el monóxido de carbono. Pequeños niveles de estas impurezas, pueden inactivar los hidruros metálicos para absorber hidrógeno (Heung & Congdon, 2003)

Nuevos métodos de almacenamiento de hidrógeno. Según Spingel (2007) actualmente se encuentran en desarrollo otros métodos de almacenamiento de hidrógeno, como por

ejemplo el almacenamiento de hidrógeno en carbón activado a temperaturas criogénicas, en nanotubos de carbono y en microesferas de vidrio. Estos prometen ofrecer el almacenamiento de una mayor densidad de energía que los métodos convencionales.

2.5. Transporte del hidrógeno.

Linares & Moratilla (2007) exponen que en la actualidad, una vez que el hidrógeno se ha almacenado, se transporta a las plantas industriales por carretera, en botellas presurizadas o mediante ferrocarril o barco en botellas presurizadas o depósitos criogénicos. Los costes de transporte de este hidrógeno, dependen de la cantidad que se requiera mandar y de la distancia existente entre el punto de almacenamiento y el de consumo.

La seguridad es una de las cuestiones más debatidas para un futuro empleo masivo del hidrógeno. Como el hidrógeno tiene altos rangos de inflamabilidad y detonación, es más peligroso que otros combustibles en mezclas ricas en combustible (Linares & Moratilla, 2007). Además, debido a algunas de las propiedades antes mencionadas, se puede concluir que el hidrógeno es un combustible menos seguro que otros cuando se trabaja en espacios confinados. El problema que se da en este tipo de espacios, es que se pueden producir acumulaciones peligrosas en los techos, capaces de desembocar en una explosión.

2.6. Celdas de combustibles.

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)

Existen diferentes clases de celdas de combustible según el tipo de electrolito utilizado, sólido o líquido: celdas de membrana polimérica (PEMFC), celdas alcalinas (AFC), celdas de ácido fosfórico (PAFC), celdas de carbonato fundido (MCFC) y celdas de óxidos sólidos (SOFC). Las características de funcionamiento de las celdas de

combustible están relacionadas a la naturaleza del electrolito, como son la temperatura de operación, los gases utilizados en la reacción electroquímica, los materiales utilizados para la construcción de la pila, o incluso su vida útil y área de aplicación (Barreras & Lozano, 2012). La figura 2.8 muestra un esquema de una celda de carbonato fundido. La tabla 2.3 resumen los electrolitos utilizados en las diferentes pilas de combustibles y sus características principales.

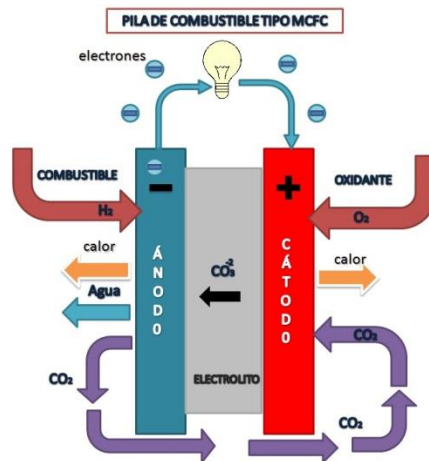


Figura 2.8 Celda de combustible de carbonato fundido

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membranas hidratadas de intercambio protónico	Hidróxido potásico (KOH)	Ácido fosfórico líquido (H ₃ PO ₄)	Carbonato fundido líquido (Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃)	Perovskitas, óxidos sólidos (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃)
Electrodos	Carbón	Metales de transición	Carbón	Níquel y óxidos de níquel	Perovskita, materiales cerámicos y metales
Catalizadores	Platino	Platino	Platino	Níquel y óxidos de níquel	Perovskita, materiales cerámicos y metales
Colectores de corriente	Carbón o metal	Metal	Grafito	Acero inoxidable o níquel	Níquel, cerámicos o acero
Temperatura de operación (°C)	40-80	65-220	205	650	600-1000
Transportador de carga	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻

Tabla 2.3 Tipos de celdas de combustible y sus características principales (Fuente: EG&G Technical Services, 2004)

Como se observa en la tabla, se pueden utilizar muchos combustibles para generar energía (hidrógeno, metanol, combustibles fósiles, biomasa, etc.). Este trabajo se centra de forma exclusiva en la utilización del hidrógeno en forma de gas en una celda de combustible tipo PEM (Proton Electrolyte Membrane).

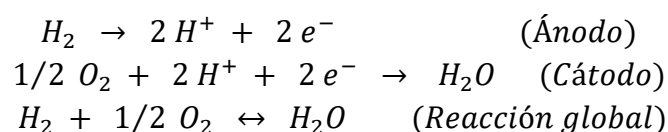
2.7. Celdas de combustibles tipo PEM

Este tipo de celdas operan a temperaturas relativamente bajas (inferiores a los 120°C), tienen una densidad de potencia alta (0,35–0,7 W/cm²) y son adecuadas para aplicaciones donde se requiere una demanda de potencia inicial bastante alta. El catalizador utilizado, platino (Pt), es muy sensible a la presencia de CO, se dice que son compuestos que envenenan la pila, por esa razón, debe utilizarse un hidrógeno muy puro para alimentar la celda (EG&G Technical Services, 2004).

2.7.1. Principio de funcionamiento de la celda tipo PEM

El combustible, en este caso hidrógeno, es introducido por los canales mecanizados en la placa bipolar por el lado del ánodo y guiado a través de una capa difusora de material carbonoso hasta la capa catalítica, donde tiene lugar la reacción de oxidación del hidrógeno (Barreras & Lozano, 2012). Los protones generados atraviesan la membrana polimérica de intercambio protónico, pero como esta es un aislante eléctrico, los electrones fluyen a través de un circuito alternativo: el formado por las capas difusoras o electrodos y las placas, creando una corriente eléctrica.

Por el otro lado, el aire entra a través de los canales del cátodo, atraviesa la capa difusora, recibe los electrones y luego se combina con los protones que pasan a través de la membrana, generando agua y calor. Estos dos subproductos son evacuados a través del flujo de gases en el cátodo y, en el caso del calor, por convección (natural o forzada) con el medio que rodea a la celda. Las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la celda, son las siguientes:



En una celda tipo PEM en la que se emplea hidrógeno como combustible y oxígeno como comburente, y se opera a 25°C, el potencial teórico que se debe obtener, es de 1,23 Voltios. Sin embargo, numerosos ensayos han demostrado que el potencial experimental que se alcanza con este dispositivo, es siempre menor que el teórico debido a las pérdidas irreversibles que se producen. Estas pérdidas se suelen denominar con los términos de polarización o sobrepotencial (Barreras & Lozano, 2012). La figura 2.9 muestra un esquema interno de una pila de combustible tipo PEM

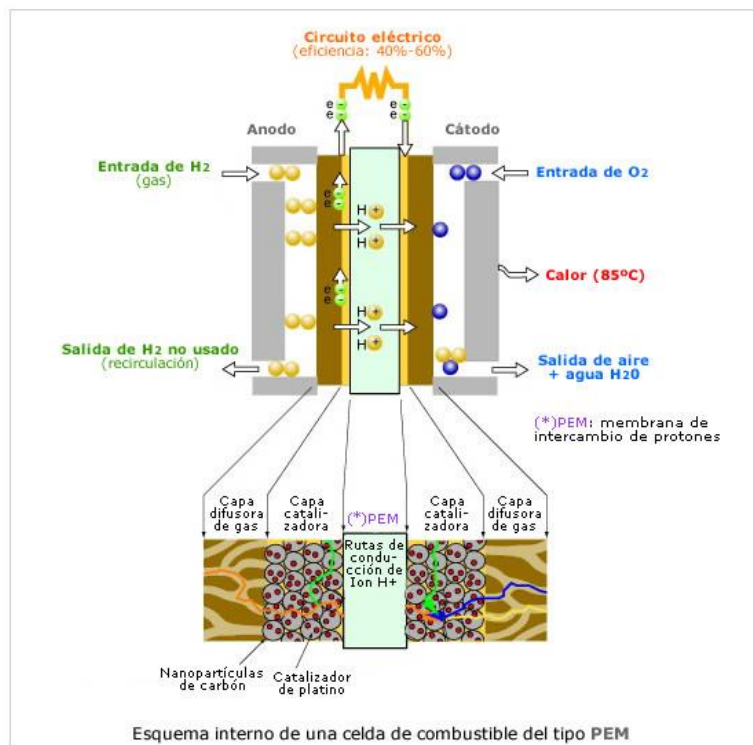


Figura 2.9 Esquema interno de una celda de combustible tipo PEM

2.7.2. Partes de la pila de combustible.

Tal y como se aprecia en la figura 2.10 la celda de combustible de hidrógeno está compuesta físicamente por placas bipolares, electrodos, catalizador y electrolito. A continuación, se describen cada una de estas partes de la pila de combustible tipo PEM:

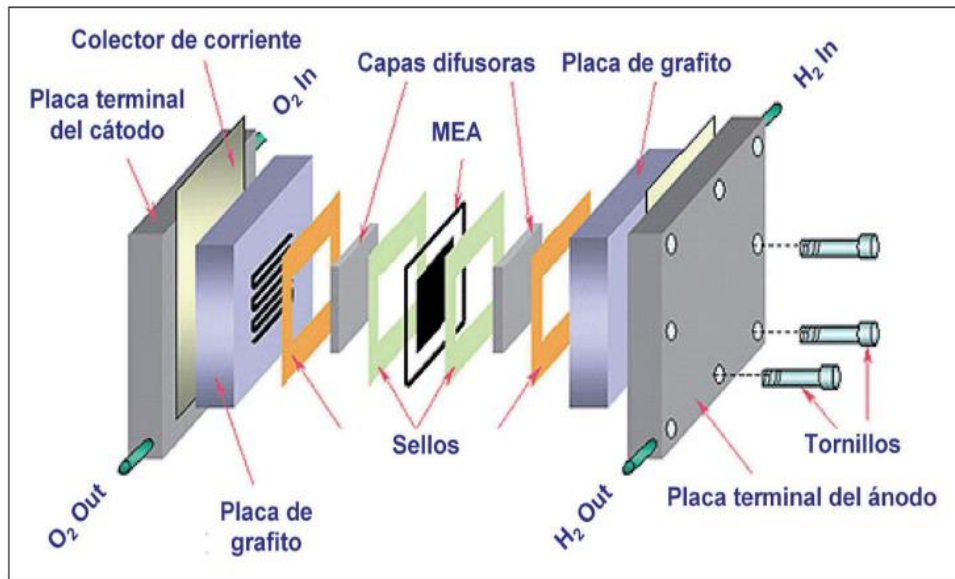


Figura 2.10 Partes de una celda de combustible tipo PEM. Fuente: (Barreras & Lozano 2012)

2.7.2.1. Capas difusoras

Las capas de difusión de gases, sirven de soporte mecánico a los electrodos. Están formadas por materiales porosos que son buenos conductores de la electricidad, hidrofóbicos y químicamente estables (Linares & Moratilla, 2007). Normalmente se utilizan telas carbonosas o papeles carbonosos, capaces de dar el necesario soporte mecánico a la membrana y a la capa catalítica. Suelen tener un espesor de 100-300 μm .

Los electrodos o capas de difusión (Gas Diffusion Layer, GDL) tienen la función de transportar y repartir los reactivos por la superficie del catalizador, conducir la corriente eléctrica entre el catalizador y la placa bipolar, y favorecen la extracción del agua líquida de la capa catalítica catódica. Para evitar que se acumule el agua en el interior de los poros de la capa de difusión y se bloquee la circulación de gases, suelen incorporar un material hidrófobo, normalmente teflón (Barreras & Lozano, 2012). La figura 2.11 muestra una vista microscópica de dos capas de difusión con distintos materiales.

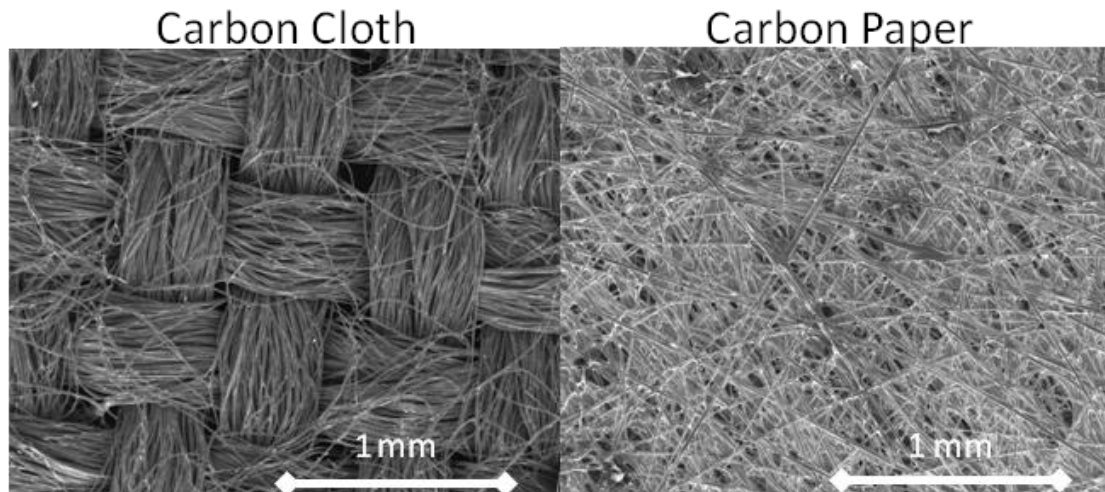


Figura 2.11 Vista al microscopio de dos capas de difusión, una fabricada con telas carbonosas (izq.) y la otra, con papeles carbonosos (der.) Fuente: (Gauthier, 2012)

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.

2.7.2.2. Membrana de Intercambio de Protones. Electrolito

El electrolito utilizado en estas celdas una membrana polimérica que cuando se hidrata permite la conducción de protones (iones H^+) en su interior, que también actúa como un aislante eléctrico y separadora de gases combustibles y oxidantes. Estas características son fundamentales para el funcionamiento de la célula de combustible, en caso de que en la membrana polimérica se presentara conductividad eléctrica, los electrones migrarían por ella, en lugar de por el circuito externo, causando un cortocircuito en la célula. Dicha membrana se encuentra entre dos electrodos porosos, que están impregnados en el lado de la membrana con un electrocatalizador (usualmente platino), y un material hidrofóbico en el otro lado (Cano, 1999). Además, es importante que la membrana tenga tanto un peso relativamente bajo como un espesor pequeño para poder conseguir unas mejores prestaciones y una mayor densidad de potencia (Linares & Moratilla, 2007).

Se denomina MEA a una única unidad llamada “sistema membrana-electrodo”, que consiste en la membrana polimérica, las dos capas catalíticas y las dos capas difusoras. Este elemento se fabrica mediante el prensado en caliente de sus componentes (Linares & Moratilla, 2007).

2.7.2.3. Placas 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 (Spiegel, 2007).

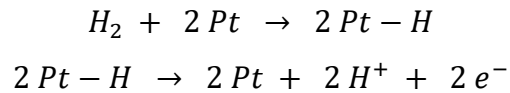
La cara de la placa bipolar situada junto a la capa de difusión de gas, está dotada de unos canales situados sobre su superficie (Mayandía, 2009). Estos canales transportan el gas reactante a lo largo y ancho de toda la superficie de la capa difusora correspondiente. Por consiguiente, tanto la anchura como la profundidad de estos canales, influyen de manera considerable en la distribución uniforme de los gases sobre la superficie catalizada de la MEA, así como en el suministro y evacuación del agua en todo el dispositivo.

2.7.2.4. Capas catalíticas

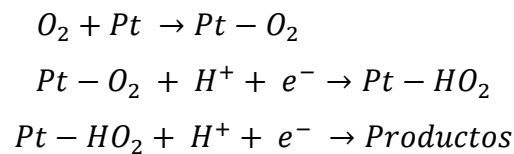
La capa catalítica se encuentra localizada entre la membrana y las capas difusoras, tanto en el ánodo como en el cátodo (Barreras & Lozano, 2012). La capa de catalizador normalmente se forma con partículas de tamaño nanométrico (~2 nm) para optimizar la superficie de contacto con los reactivos y facilitar la adsorción de los reactantes

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 sí un mayor coste económico (Litster & McLean, 2004)

En el ánodo, el platino cataliza la disociación de la molécula de combustible en dos átomos de hidrógeno, que se encuentran enlazados con dos átomos de platino (Mayandía, 2009). En ese momento, cada átomo de hidrógeno es capaz de liberar un electrón para formar un protón, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Este proceso de entrada en contacto del hidrógeno con el platino, recibe el nombre de adsorción. Una vez disociado el hidrógeno, los electrones son conducidos a través de un circuito externo para alimentar una carga, mientras que los protones atraviesan la membrana polimérica de Nafion hasta llegar al cátodo. En el cátodo, se producen los siguientes procesos de adsorción y desorción



Aunque el platino es un excelente catalizador de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la celda tipo PEM, su utilización presenta algunos inconvenientes. Quizás el más importante, es su elevado. Otro inconveniente consiste en que al utilizarlo como catalizador, se requiere que el hidrógeno que se alimenta a la celda, sea completamente puro. No puede contener ningún tipo de impurezas (CO, amoníaco o compuestos sulfurados), ya que éstas bloquean los centros activos del platino y por tanto, provocan que la reacción electroquímica se detenga (Linares & Moratilla, 2007).

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Equipos

A continuación se presenta una lista de los equipos utilizados para la síntesis de los electrodos porosos y para el análisis de los mismos.

1- Balanza OHAUS PIONEERTM PA-114C: Esta balanza está diseñada para un pesaje rutinario básico en una gran variedad de aplicaciones de laboratorio. Las propiedades de esta balanza, hacen que sea ideal para este tipo de ensayo. La Figura 3.1 muestra esta balanza.



Figura 3.1 Balanza OHAUS PIONEERTM PA-114C

2- Batidora Russell Hobbs 18996-56 Desire: Utilizada para la mezcla de los componentes que conforman los electrodos porosos. La figura 3.2 muestra una imagen de la batidora. Posee una capacidad de 1.5L y 750W.



Figura 3.2 Batidora Russell Hobbs

3- Equipo de filtrado al vacío: utilizado para extraer el exceso de agua usado en la síntesis. La forma usual de acelerar el filtrado por gravedad es usando vacío o succión del lado de frasco colector para forzar el paso de la solución a través del papel de filtro. (figura 3.3)



Figura 3.3 Equipo de filtrado al vacío

4- Máquina Lacor 60391: Máquina laminadora de acero inoxidable cromado, para realizar capas de difusión. (Figura 3.4)



Figura 3.4 Prensa de rodillos.

5- Prensa Hidráulica MAESTRA: Utilizada para aplicar presiones bien definidas a las GDL. La figura 3.5 muestra una imagen del equipo. Posee las siguientes características técnicas

- Altura (husillo bajo): 510 mm
- Ancho: 225 mm. Fondo (sin palanca): 230 mm
- Diámetro de la mesa: 125 mm
- ESPACIO ÚTIL
- Alto: 235 mm
- Ancho: 140 mm
- Peso: 20 kg
- Recorrido máximo del pistón: 25 mm
- Potencia máxima admitida: 15200 kg = 400 kg/cm²
- Potencia máxima recomendada: 9500 kg = 250 kg/cm²



Figura 3.5 Prensa Hidráulica MAESTRA.

6- Estufa JP Selecta modelo 2001242: utilizada para extraer el exceso de humedad de las capas de difusión sintetizadas antes de realizar las diferentes medidas. La estufa JP Selecta tiene una capacidad de 36 litros, y presenta un excelente aislamiento que permite lograr una óptima relación entre la capacidad calorífica y el consumo, limitando la temperatura externa.



Figura 3.6 Estufa JP Selecta modelo 2001242

7- Pie de rey digital Velox/Storm: empleado para medir el espesor de las capas de difusión, con precisión de 0.01mm. (Figura 3.7)



Figura 3.7 Pie de rey digital.

8.- Multímetro DIGIMASTER DM39A: Se trata de un multímetro con capacidad para medir la intensidad, la tensión y la resistencia tanto en corriente continua como en corriente alterna. Se ha empleado para medir la intensidad de corriente que proporciona la celda. La figura 3.8 muestra el multímetro utilizado

- Tensión en corriente continua (VCC): 1000 V. precisión (0,8% 1) – Tensión en corriente alterna (VAC): 1000 V. precisión (1 +5%).
- En corriente continua, 10 A precisión (1% 2) – en corriente alterna: 10 A precisión (1,5% 15).
- Resistencia: de 200 precisión MOhm. (0,3% 8)
- Capacidad: 2 20 precisión nF microF. (4% 3).

- Fusible: 10 A – Visualización de la pantalla: “1999” max dgt.
- Características especiales: continuidad zumbador, provatransistor, provadiodi. – Indicación de batería.
- Accesorios: cables de prueba, pinzas de cocodrilo.

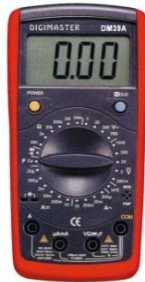


Figura 3.8 Multímetro DIGIMASTER DM39A

9.- Array 3721: Este equipo ha sido empleado para realizar todas las curvas de polarización y potencia del trabajo, midiendo el voltaje aplicando una rampa de intensidades. (Figura 3.9)



Figura 3.9 Array 372x series

10- Equipo de 4 puntas: utilizado para medir la resistencia de los electrodos. La ventaja clave de esta técnica es que elimina la contribución de la resistencia del cableado y los potenciales de contacto. En la figura 3.10, se muestra el equipo diseñado en el laboratorio.

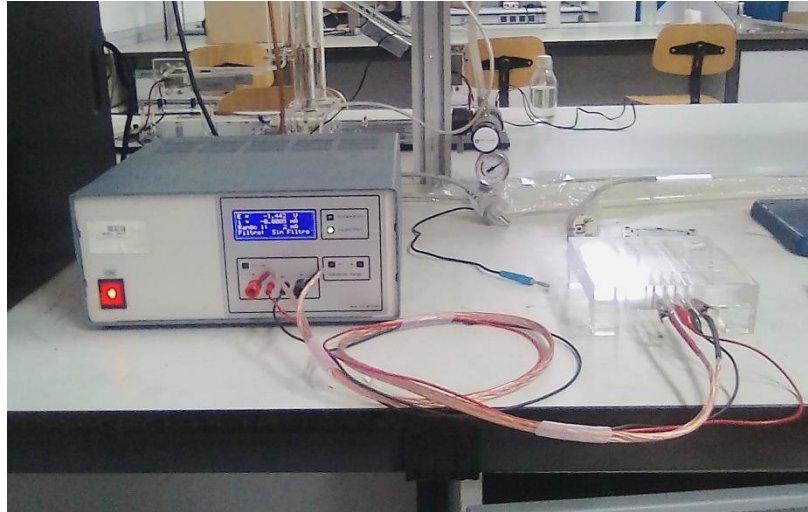


Figura 3.10 Equipo de cuatro puntas

11.- Porosímetro (JBA Instruments Bot 288): Equipo que emplea el método de Gurley para medir la permeabilidad de las capas de difusión según la norma UNE 57066-3 de 2003. (Figura 3.11)



Figura 3. 11 Porosímetro.

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



Figura 3. 12 Grill Jata GR-266

13.- Aerógrafo AB-130 y compresor de 1/5 HP de potencia: utilizado para nebulizar la suspensión de platino sobre la capa de difusión, Figura 3.13.



Figura 3.13 Aerógrafo y compresor

14.- Prensa manual: empleada para el montaje de las MEAs generadas (Membrane Electrode Assamble).



Figura 3.14 Prensa manual.

15.- Pila de combustible: Pila de combustible al aire empleada para la realización de los ensayos hidrógeno-aire.

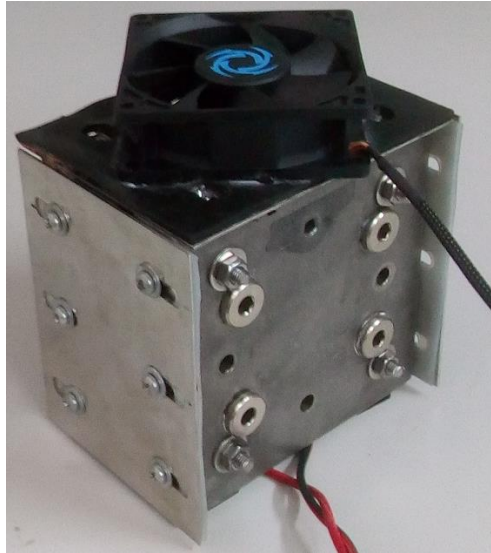


Figura 3.15 Pila de combustible Hidrógeno-Aire

Para mantener un control de las variables que puedan afectar el rendimiento de la pila de combustible, consta de los siguientes instrumentos:

- Manoreductores.
- Electroválvula con accionador neumático.
- 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).
- Calderín de hidrógeno.
- Sensores de presión.
- Borbotador.
- Sensores de temperatura.
- Sensores de humedad.
- Sensor de flujo o caudal (caudalímetro).
- Ventilador (entrada de aire)
- Sensor de voltaje.
- Sensor de intensidad.

3.2 Materiales

En este apartado se enumeran y describen todos los materiales e instrumentos que han sido utilizados durante el desarrollo del proyecto.

- **Papel de carbón comercial:** SIGRACET® GDL 10BC, marca ION POWER, con una longitud de 21 cm y una anchura de 29 cm.
- **Papel de laboratorio:** Presenta dos capas, cada una con un espesor de 0,015 mm. La velocidad de filtrado del papel es de $10 \cdot 10^{-3}$ m/s.
- **Papel de filtro:** Quantitative disc filter paper. Marca PRAT DUMAS, fast flow rate, 125 mm de diámetro, 100/pk. Tiene un espesor de 0,09 mm y presenta una velocidad de filtrado de $4,6 \cdot 10^{-3}$ m/s.
- **Celulosa:** Las fibras vegetales sin ningún aditivo químico.
- **Vasos de precipitado y matraces de varios tamaños..**
- **Polvo de nanofibras de grafeno (LS):** Compuesto inorgánico de carbón con una baja superficie específica (Low Surface). Presenta un área superficial de 500-700 m²/g.
- **Plata metálica (5µm):** utilizada para aumentar la conductividad de los electrodos
- **Carbono en polvo:** Se trata de un carbono negro de humo, suministrado por la empresa PLASBEL (POLIVERSAL).
- **Grafito:** Mineral de carbono casi puro, de textura compacta, color negro y brillo metálico, graso al tacto y buen conductor de la electricidad
- **Fibra de vidrio:** filamentos poliméricos basados en dióxido de silicio (SiO₂) utilizados de 3 y 5 mm de longitud
- **Fibra de vidrio en polvo:** dióxido de silicio de bajo micraje.
- **Membrana de NAFION NR-211**
- **Ácido sulfúrico (H₂SO₄):** Se ha utilizado ácido sulfúrico al 95-98% en peso y también, una disolución de éste cuya concentración es 2 M.
- **Hidroxido de sodio (NaOH).** Se ha empleado una solución al 0.0001M para realizar la síntesis en medio básico.
- **Resina epoxi:** es un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o acelerante. Utilizado para unir fibra de vidrio.
- **Silicona:** TEGO® Phobe 1500N. Se trata de una solución de polisiloxano aminofuncional. Se utiliza como disolvente: éter monometílico de dipropilenglicol/hidrocarburo isoparafínico C10-C13 40:10.

- **Catalizador de platino** Polvo de platino en un soporte de carbono negro al 20%
- **Acetona e Isopropanol**
- **Cola blanca:** Cola blanca en base agua.

3.3 Fabricación de capas de difusión.

Se ha utilizado una base de fibra de vidrio a la que se le ha añadido una mezcla de carbón black, grafito, plata metálica y grafeno con las proporciones adecuadas en medio acuoso básico. Para mantener la mezcla unida se le agregó el pegamento, en este caso resina epoxi.

Con la fabricación de las capas de difusión (GDL) se busca optimizar las propiedades mecánicas y de conductividad de las mismas. Para ambos caso se siguen las siguientes proporciones de carga y fibra de vidrio:

- Capa de difusión con relación de fibra de vidrio: carga (1:1).
 - + 2 g de fibra de vidrio de 5 mm
 - + 1 g de fibra de vidrio en polvo
 - + 3 g de Carga (50% Carbon + 33% Grafito +17% Grafeno).

Estas capas, han sido preparadas siguiendo el proceso descrito en trabajos previos. En este caso se ha sustituido la celulosa, empleada con anterioridad, por la fibra de vidrio y se ha modificado la carga siendo esta la proporción óptima donde se consiguen mejores propiedades de las GDL.

3.3.1. Fabricación de capas de difusión (GDL) con grafeno.

La extremada dureza del grafeno, junto con su ligereza, flexibilidad y conductividad de calor y corriente eléctrica, lo hace ideal para mejorar las propiedades mecánicas de las capas de difusión. Para ello se realizaron varios experimentos agregando pequeñas cantidades de este material en la resina epoxi. Luego se sometían a diferentes presiones para tener mejor rigidez, como se muestra en la Tabla 3.1.

GDL	ppm Grafeno	Espesor (mm)
102	0	0,45 ± 0,01
89	50	0,4 ± 0,02
104	100	0,42 ± 0,01
91	200	0,45 ± 0,01
92	400	0,39 ± 0,02
94	600	0,43 ± 0,01

Tabla 3.1 de GDL cambiando los ppm de grafeno y manteniendo lo demás constante

Se puede apreciar como el espesor se mantiene constante independientemente de los ppm de grafeno que haya en el epoxi. También se observó en el laboratorio, que al aumentar la presión, la rigidez de las GDL no varía, por lo que se decide continuar solo aplicando una presión de 50 bares.

3.3.2. Elección de la plata metálica para aumentar la conductividad eléctrica en las capas de difusión (GDL).

Los metales adecuados para las GDL son aquellos que tienen una buena conductividad eléctrica. Además se debe tener en cuenta que el metal estará en un ambiente corrosivo, debido al agua formada por la reacción entre el oxígeno y el hidrógeno, por tanto debe tener cierta resistencia a la corrosión. Si el metal se oxida dentro del electrodo, la conductividad eléctrica disminuirá exponencialmente. La mejor opción la proporcionan los metales nobles, que son aquellos que son poco reactivos y por tanto resistentes a la corrosión, (Chang & Goldsby, 2013) o una aleación resistente como el acero inoxidable. En la figura 3.16 se muestran los metales nobles en la tabla periódica.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							
* La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																	
** Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																	

Figura 3.16 Metales nobles de la tabla periódica.

Los metales como el iridio (Ir), rodio (Re), osmio (Os) y rutenio (Ru) se encuentran ampliamente distribuidos a lo largo del planeta, pero su dilución extrema dificulta enormemente su recuperación. El mercurio (Hg) es el único metal líquido, es muy tóxico y su utilización está restringida en la síntesis de productos. El platino (Pt) se utiliza en la celda de combustible como catalizador para la ruptura de la molécula de hidrógeno (H₂). Así las mejores alternativas son, el paladio (Pd), el oro (Au), la plata (Ag), el cobre (Cu) y el acero inoxidable 316 aunque este no se encuentre como un metal puro, sino como una aleación de aproximadamente 80.92% Hierro (Fe), 0.08% Carbono (C), 16% Cromo (Cr), 10% Níquel (Ni), y 2% Molibdeno (Mo). La tabla 3.2 muestra un resumen de las mejores alternativas para la elección.

Alternativas	Metal
A1	Oro (Au)
A2	Paladio (Pd)
A3	Plata (Ag)
A4	Cobre (Cu)
A5	Acero

Tabla 3.2 Alternativas de los metales que se podrían utilizar para optimizar la conductividad de los electrodos porosos

También se debe tomar en cuenta la conductividad del metal que es el parámetro inverso de la resistividad, se define como la capacidad de un material o sustancia para dejar pasar la corriente eléctrica a través de él, esta se mide en S.m⁻¹ (siemens m⁻¹) que equivale a Ω⁻¹.m⁻¹ (Serway & Jewett 2003). El metal a utilizar debe tener una buena conductividad eléctrica, ya que esta propiedad es la que se quiere mejorar en los electrodos porosos, en conjunto con el carbón y los otros materiales que se utilizan en la síntesis. Este criterio cuantitativo es fácil de encontrar en la bibliografía. La tabla 3.3 muestra la conductividad eléctrica de diferentes metales.

Metal	Conductividad (x10⁶ Simens/m).	Resistividad (x10⁻⁸ Ohms/m
Plata	62,1	1,6
Cobre	58,5	1,7
Oro	44,2	2,3
Aluminio	36,9	2,7
Molibdeno	18,7	5,34
Zinc	16.6	6
Litio	10.8	9.3
Tungsteno	8.9	11.2
Latón	15.9	6.3
Níquel	14.3	7
Hierro	10.1	9.9
Paladio	9.5	10.5
Platino	9.3	10.8
Estaño	8.7	11.5
Bronce	7.4	13.5
Acero	5.9	16.9
Plomo	4.7	21.3
Titanio	2.4	41.7
Acero Inoxidable 316L	1.32	76
Acero Inoxidable 304	1.37	73
Acero Inoxidable 310	1.28	78

Tabla 3.3 Conductividad y resistividad eléctrica de algunos metales y aleaciones

De acuerdo con Cheng et al., (2006), los cationes Fe^{3+} y Cu^{2+} que se encuentran en pequeñas cantidades resultantes de la corrosión de los componentes del sistema de pilas de combustible pueden envenenar gravemente el ánodo, la membrana y el cátodo, particularmente a bajas temperaturas, lo que da como resultado una caída espectacular del rendimiento. Por tanto, aunque el cobre presenta una buena relación conductividad/precio no es adecuado su uso para la síntesis de las GDL, al igual que el acero.

Se observa que la mejor conductividad la ofrece la plata metálica. El oro sería muy buena elección, pero es mucho más costoso que la plata. La siguiente tabla muestra los experimentos realizados con plata metálica (5 μ m).

Electrodo	mg de Ag/ml	Espesor (mm)	Relación fibra-carga	Presión (bares)
103	0	0,45	1:1	50
87	80	0,4		
85	160	0,42		
86	200	0,45		

Tabla 3. 4 Concentraciones de plata metálica utilizadas en la síntesis de las GDL

3.4. Proceso de platinización de las GDL

El proceso de platinizado se realiza con el fin de depositar el catalizar (pt) en las GDL, el proceso también ayuda a que los electrodos sean mas hidrofóbicos y resistentes. Todas las GDL preparadas se han sometido a un proceso de platinización antes de ser utilizadas en la celda de combustible, con un contenido de 0.4 mg de Pt/cm². Se ha seguido el mismo proceso de trabajos anteriores, se pueden distinguir las siguientes etapas:

1. Determinación de la cantidad de platino que se necesita, en función del área superficial de la capa de difusión (en todos los casos será de 9 cm²).
2. Preparar una suspensión de platino en un medio formado por una mezcla de alcohol isopropílico y agua al 50%. A esa suspensión, se le añade una cierta cantidad de nafión en disolución, correspondiente al 50% del peso de platino empleado.
3. Dicha suspensión se deposita sobre la superficie del electrodo empleando el aerógrafo.
4. Tras la platinización, la capa de difusión se introduce en la estufa para su secado.
5. Cuando se observa que la capa de difusión está completamente seca, se saca de la estufa, se deja enfriar a temperatura ambiente, y se guarda para evitar su posible contaminación.

Con el fin de garantizar que las muestras contienen la cantidad de platino deseado, cada electrodo se pesa antes y después del platinizado, para determinar el contenido exacto de platino depositado. El contenido de platino se ajustó para alcanzar un valor de 0.3 mg/cm².

3.5. Montaje de la MEA.

Las celdas de combustibles tipo PEM usan como electrolito una membrana polimérica que tiene la propiedad de permitir el paso de iones de hidrógeno (H^+). Generalmente esta membrana es conocida como MEA por sus siglas en inglés (Membrane Electrode Assembly), (Céspedes & Castro, 2010). Esta membrana ensamblada consiste de dos capas catalizadoras (ánodo, cátodo) y la membrana de intercambio protónico como se muestra en la figura 3.17. Típicamente en una celda de combustible el lado por donde se suministran el hidrógeno y el oxígeno son conocidos como ánodo y cátodo respectivamente. 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. Los principales requerimientos de una buena MEA es que pueda existir un buen contacto entre el gas reactivo, la partícula catalítica y el conductor iónico (PEM). Así mismo, las PEMs deberán proporcionar una elevada conductividad protónica, estabilidad térmica y química, entre otros.

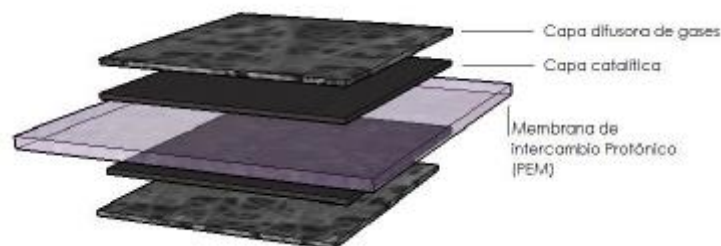


Figura 3.17 Estructura del ensamblaje membrana/electrodo (MEA). Fuente: (céspedes & Castro, 2010)

Para asegurar un buen contacto entre la membrana y el catalizador, se emplea un par de planchas calientes a $145^{\circ}C$ (ver figura 3.12.), temperatura que se encuentra por encima de su temperatura de transición vítrea de la membrana protónica. En la Figura 3.17 podemos ver un esquema de una MEA generada siguiendo el proceso anteriormente descrito.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Estudio del Grafeno en las GDL

Una vez sintetizadas las GDL se procese a realizar las medidas correspondientes para conocer sus propiedades. En el estudio se realizan básicamente dos medidas: la resistividad y la permeabilidad. Las medidas de resistividad, como se menciona con anterioridad, se realizan con el equipo construido en el laboratorio de cuatro puntas. De acuerdo con Miccoli, Edler, Pfnür, & Tegenkamp (2015) esta cantidad es extremadamente importante y se usa de diversas maneras para la caracterización de materiales así como para estructuras de dispositivos sofisticados, ya que influye en la resistencia en serie, la capacitancia, el voltaje umbral y otros parámetros esenciales de muchos dispositivos. Las medidas pueden realizarse lineal y perpendicular 2D y en tres dimensiones. En el caso de las GDL solo se hicieron medidas lineal como se muestra en la figura 4.1 que muestra un esquema de una medida de cuatro puntas lineal

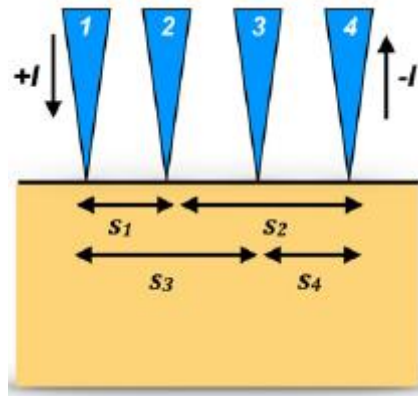


Figura 4.1 esquema una medida de 4P colineal con espaciado de contacto equidistante. Fuente: (Miccoli et al., 2015)

La ecuación utilizada para estas medidas es la siguiente:

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

donde V es la caída de voltaje medida e I es la corriente que fluye a través del par externo de puntas. La figura 4.2 muestra el resultado obtenido de un electrodo comercial utilizando el equipo.

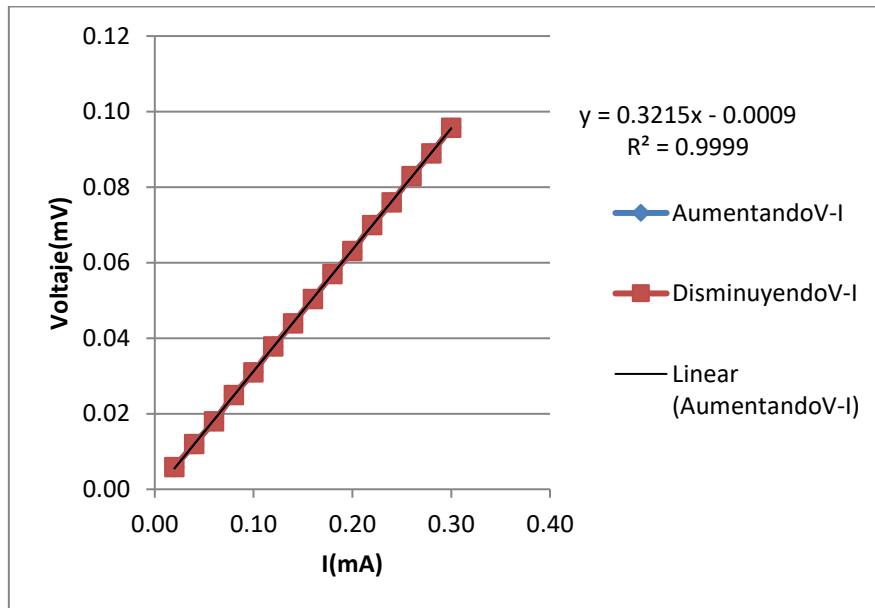


Figura 4.2 Resultados obtenidos de la medida de 4 puntas lineal de un electrodo comercial.

En este caso la pendiente de la grafica es la relación de V/I, aplicando la ecuación 4.1 se obtiene:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} (0,321) = 1,455 \Omega \cdot cm$$

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 siguiente 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 medido en segundos. Los electrodos comerciales tienen un tiempo de duración de aproximadamente 0,5 – 1s, aplicando la ecuación 4.2 se obtiene:

$$P = \frac{135.5}{1s} = 135.5 \mu\text{m}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$$

Los resultados medios de las permeabilidades fueron calculados a partir de 4 medidas diferentes para cada electrodo poroso. La tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos de las diferentes concentraciones de grafeno utilizadas para la síntesis de los electrodos porosos.

Electrodo	ppm Grafeno	Pendiente	Resistividad (ohm·cm)	Promedio	Permeabilidad (s)	Permeabilidad (μm/(Pa·s))	Promedio
102	0	5,132	23,26006741	25,1± 2	26	5,211538462	4,03 ± 2,59
		6,233	28,25019489		73	1,856164384	
		5,258	23,83114467		70	1,935714286	
		5,549	25,15006119		19	7,131578947	
89	50	5,498	24,91891088	25,4± 3	23	5,891304348	4,0 ± 1,5
		4,939	22,38532208		35	3,871428571	
		6,644	30,11299452		34	3,985294118	
		5,312	24,07589206		59	2,296610169	
104	100	6,656	30,16738283	25,4± 3	26	5,211538462	3 ± 2
		5,795	26,26502156		94	1,441489362	
		5,215	23,63625322		96	1,411458333	
		4,732	21,44712373		30	4,516666667	
91	200	8,073	36,58973581	24,9 ± 10	26	5,211538462	5,5 ± 0,3
		6,494	29,43314064		23	5,891304348	
		3,031	13,73758073		25	5,42	
		4,425	20,05568946		25	5,42	
92	400	6,5	29,46033479	22,5 ± 7	40	3,3875	3,0 ± 0,5
		6,141	27,83321784		40	3,3875	
		3,892	17,639942		54	2,509259259	
		3,364	15,24685635		54	2,509259259	
94	600	4,662	21,12985859	18,4 ± 2	11	12,31818182	6,5 ± 6,6
		4,423	20,04662474		11	12,31818182	
		3,496	15,84512776		164	0,826219512	
		3,682	16,68814657		164	0,826219512	

Tabla 4.1 Resultados de las resistividades de las diferentes GDL sintetizadas a diferentes concentraciones de grafeno.

4.1.1. Estudio de la influencia del grafeno en la resistividad de las GDL

Realizando una representación grafica de los ppm de grafeno frente a la resistencia se obtiene el grafico.

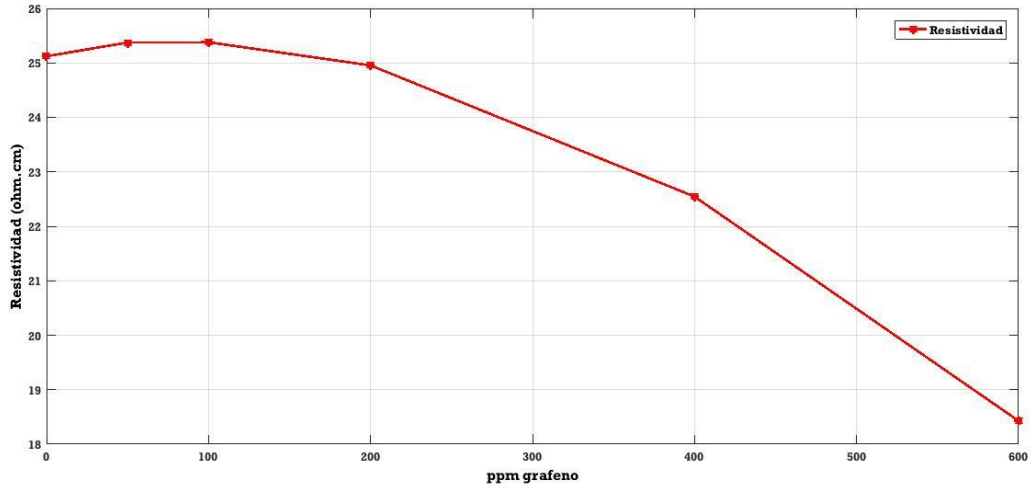


Figura 4.3 influencia del grafeno en la resisitividad

Se puede apreciar que el grafeno tiene un efecto positivo sobre la resistividad, es decir, que disminuye en cuanto se aumentan los ppm de grafeno en el acelerante por encima de 200 ppm, llegando a determinarse un aumento de hasta un 30% en su conductividad para concentraciones de 600 ppm de grafeno en el epoxy.

4.1.2. Estudio de la influencia del grafeno en la permeabilidad de las GDL

Realizando una representación grafica de los ppm de grafeno frente a la permeabilidad se obtiene el grafico 4.4.

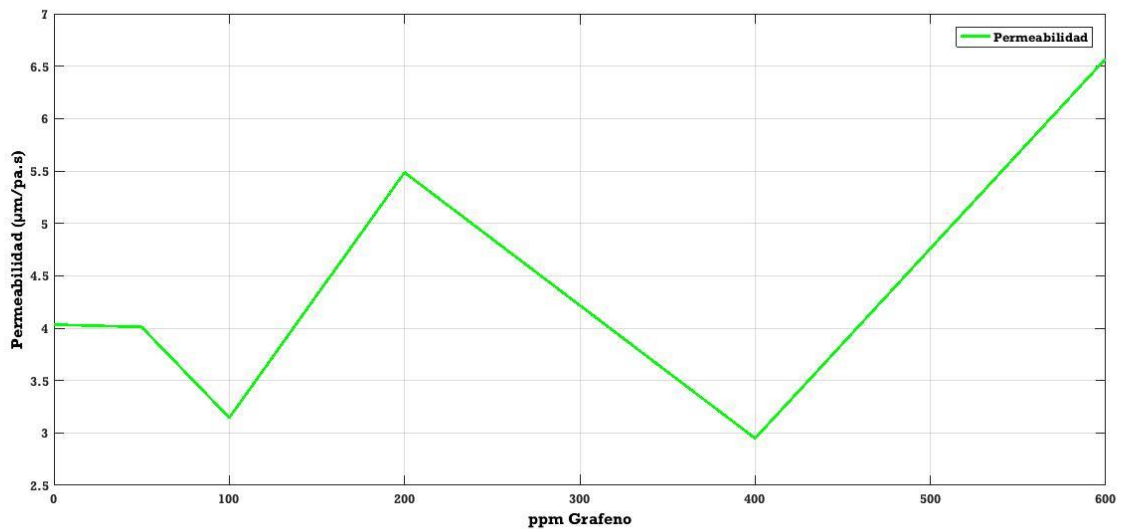


Figura 4.4 Influencia del grafeno en la permeabilidad de las GDL

Se busca que la permeabilidad sea el valor máximo posible con el fin que la corriente límite asociada a los procesos de difusión de los gases reactantes hasta el catalizador sea lo más baja posible. La Figura 4.4 muestra como el grafeno no tiene una gran influencia en la permeabilidad, esta no presenta grandes cambios con la concentración de grafeno hasta alcanzar los 600 ppm.

4.1.3. Estudio de la influencia del grafeno en las propiedades mecánicas de las GDL

Se utilizó una máquina universal de ensayo de atracción para medir las propiedades mecánicas de los electrodos porosos y de la influencia que presenta el grafeno en la fabricación de los mismos. Se tomaron probetas (muestras) de 3 cm de ancho por 6 cm de largo, con una separación en las pinzas de 4 cm. Se realizaron dos ensayos: uno en seco y otro en húmeda. La gráfica 4.5 muestra la fuerza en newton frente a la elongación en milímetros de los ensayos en seco.

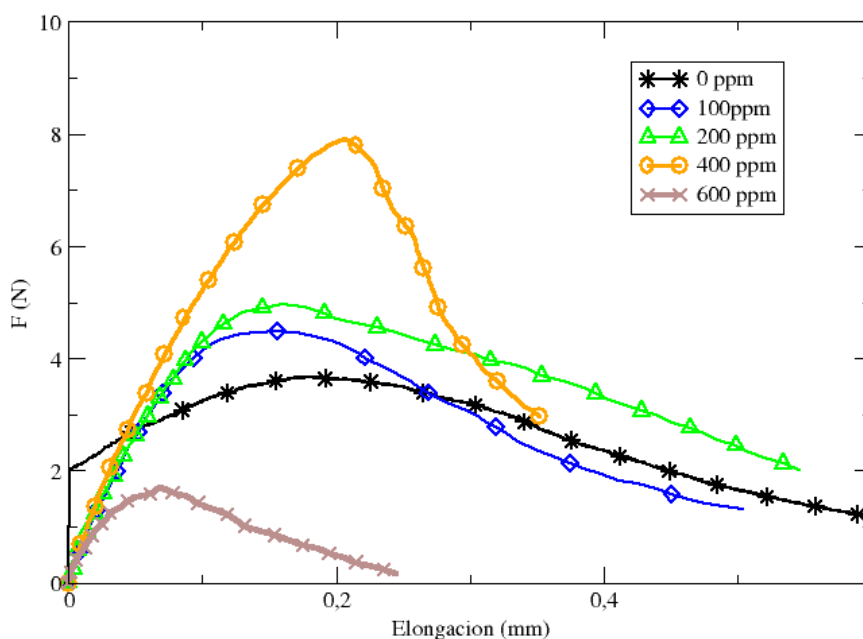


Figura 4.5 Resultado de los estudios de las propiedades mecánicas en seco de las GDL sintetizadas con grafeno

Se puede apreciar que la concentración de 400 ppm de grafeno proporciona las mejores propiedades mecánicas. Para concentraciones más altas se obtienen peores propiedades mecánicas, siendo la de 600 ppm la que muestra peores propiedades mecánicas.

Aunque las propiedades mecánicas en seco presentan una visión global de que tan resistentes son los electrodos, estos en la pila de combustibles estarán en un ambiente húmedo, por lo que se necesita que sean resistentes una vez la pila ha empezado a funcionar. Para ello se tomaron diferentes muestras de los electrodos estudiados con anterioridad, se colocaron en agua durante 60 minutos y se volvió a repetir el ensayo. los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.6

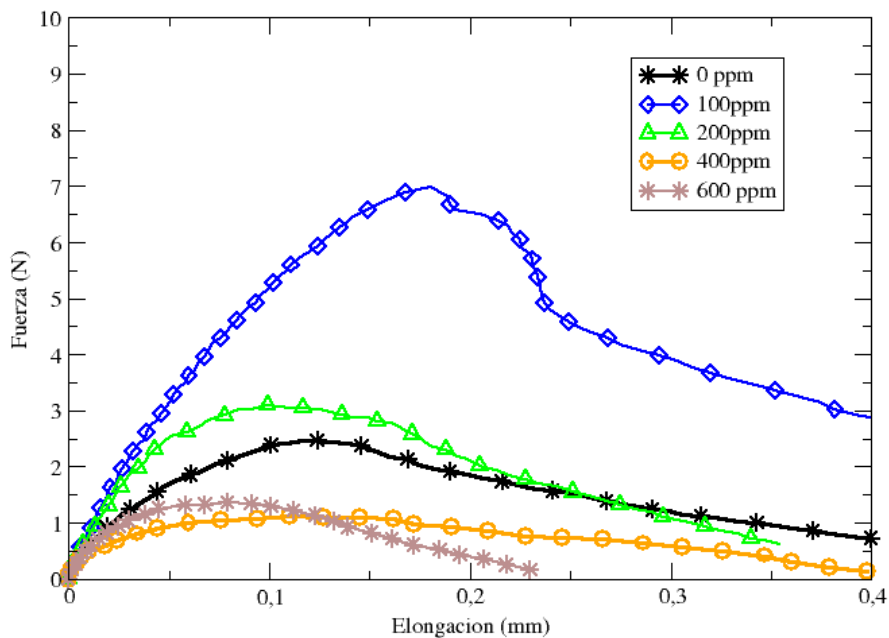


Figura 4.6 Resultado de los estudios de las propiedades mecánicas en seco de las GDL sintetizadas con grafeno

Se observa que, al contrario que en el ensayo seco, en húmedo las mejores propiedades mecánicas se obtienen con una concentración de grafeno de 100 ppm, seguida por la de 200 ppm. Al igual que en seco, la de 600 ppm se encuentra muy por debajo. En este ensayo se observa un resultado interesante, y es que el electrodo fabricado con 200 ppm presenta propiedades mecánicas parecidas en ambos ensayos: en húmedo y en seco, convirtiéndola en la mejor opción para fabricar electrodos más resistentes. Aunque a mayores concentraciones se obtienen mejores resistividades y permeabilidades, sus

mejoras no son muy significativas, por lo que el grafeno se puede enfocar como una mejora exclusiva de las propiedades mecánicas de los electrodos.

4.2. Estudio de la plata metálica en las GDL

En la tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos de las diferentes concentraciones de plata utilizadas para la síntesis de los electrodos porosos.

50 bares							
Electrodo	mg de Ag/ml	Pendiente	Resistividad (ohm-cm)	Promedio	Permeabilidad (s)	Permeabilidad ($\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$)	Promedio
103	0	5,37	24,3387689	$26,6 \pm 2$	40	3,3875	$2,8 \pm 0,7$
		6,357	28,81220743		41	3,304878049	
		5,496	24,90984616		60	2,258333333	
		6,235	28,25925961		63	2,150793651	
87	80	7,396	33,52110509	$27,3 \pm 3$	38	3,565789474	$2,4 \pm 1,8$
		5,348	24,239057		145	0,934482759	
		6,571	29,7821323		200	0,6775	
		4,817	21,83237426		32	4,234375	
85	160	5,493	24,89624908	$20,0 \pm 7$	8	16,9375	$11,4 \pm 8$
		3,354	15,20153275		23	5,891304348	
86	200	4,847	21,96834504	$20,2 \pm 2$	10	13,55	$22,5 \pm 6$
		4,709	21,34287947		5	27,1	
		5,391	24,43394844		5	27,1	
		4,121	18,67785226		6	22,58333333	

Tabla 4.2 Resultados de las resistividades de las diferentes GDL sintetizadas a diferentes concentraciones de plata metálica

4.2.1. Estudio de la influencia de la plata metálica en la resistividad de los GDL

Realizando una representación grafica de concentración de plata frente a la resistencia del electrodo poroso se obtiene el grafico.

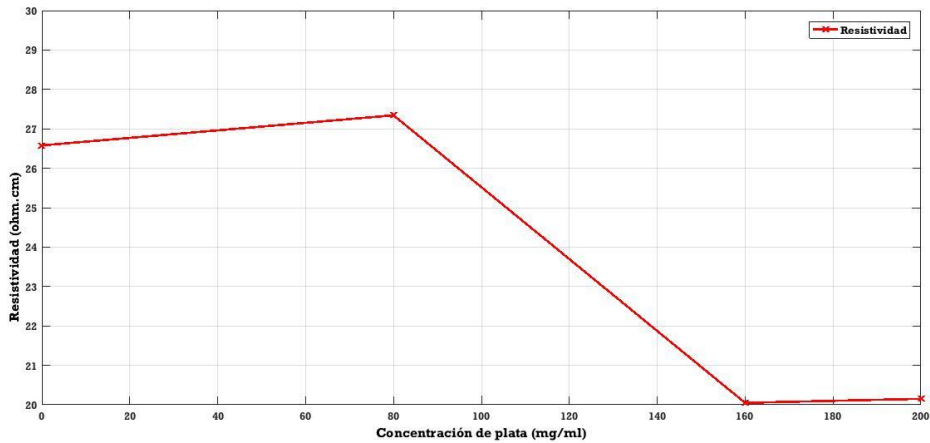


Figura 4.7 Influencia de la plata metálica en la resistividad de las GDL

Se puede observar como la plata presenta los resultados esperados, ya que se disminuye la resistividad de los electrodos. La menor resistividad se obtiene concentración de 160 mg Ag/ml acelerante, este para ser el mínimo alcanzable, ya que concentraciones más altas no se traduce como una disminución de la resistividad, si no que permanece prácticamente constante.

4.2.2. Estudio de la influencia de la plata metálica en la permeabilidad de los GDL

Realizando una representación de la permeabilidad en función de la concentración de plata usada en la síntesis de los electrodos porosos, se obtienen el siguiente grafico:

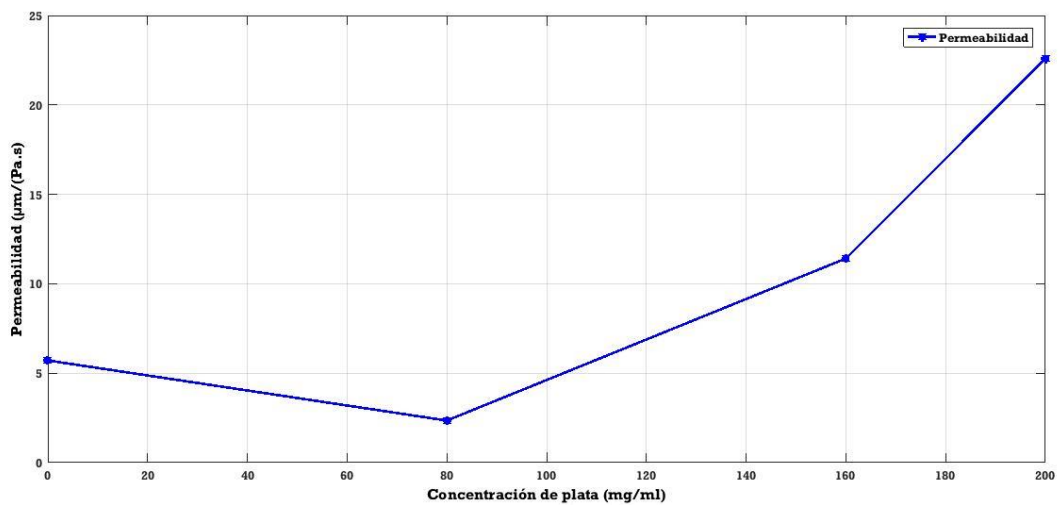


Figura 4.8 Influencia de la plata metálica en la permeabilidad de las GDL

Con estos resultados se aprecia que además de ayuda a la resistividad, la plata metálica ayuda también a que los electrodos porosos sean más permeables. Se observa que la mejor combinación de plata-grafeno para la síntesis es de 160 mg/ml, donde se obtiene la menor resistividad, y 200 ppm de grafeno en el acelerante, porque estos se hacen resistentes a esta concentración cuando se encuentran húmedos.

4.3 Curvas de polarización y potencia de la pila de combustible.

Para estudiar el comportamiento de los electrodos sintetizados con la relación óptima de plata-grafeno, se procedió al montaje de una MEA de 9 cm² en la pila de combustible hidrógeno/Aire. En la figura 4.9 se muestra las curvas de polarización obtenidas en diferentes condiciones de humedad de hidrógeno. Las variables como la temperatura del hidrogeno, la humedad relativa del aire y velocidad del ventilador se mantuvieron constantes en ambas medidas. La figura 4.10 muestra la curva de potencia a ambas humedades relativas.

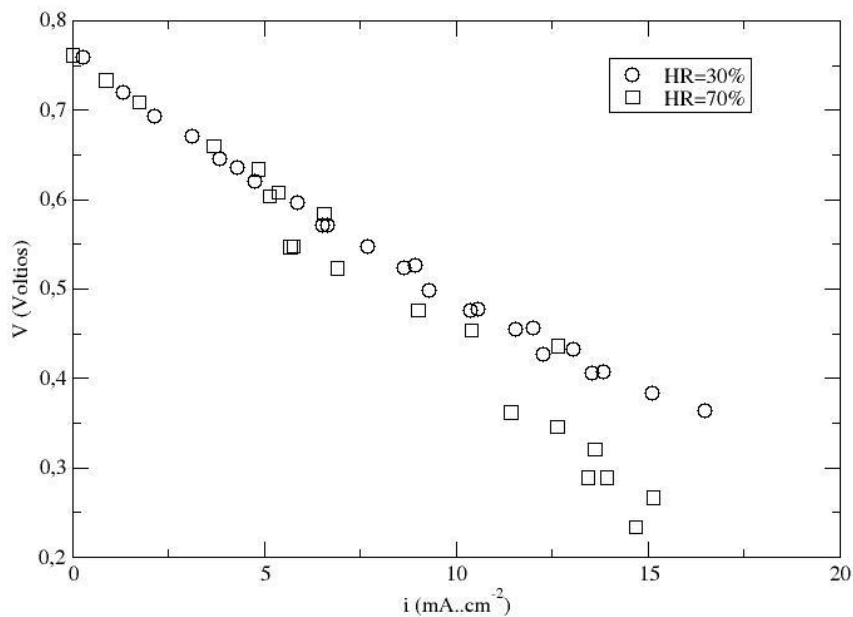


Figura 4.9 Curvas de polarización a diferentes humedades relativas del hidrógeno

Se espera que una mayor humedad del hidrógeno afecte positivamente la eficiencia de la pila de combustible, ya que a mayor humedad, se garantiza que la membrana de intercambio protónico se mantenga húmeda y que el intercambio de protones sea más

efectivo. En los resultados se observa que a intensidades inferiores ambas curvas tienen el mismo comportamiento, pero a mayores intensidades existe un desvío pronunciado en las eficiencias, obteniendo que a la humedad relativa del 30% se obtiene una mayor eficiencia. Este hecho se aprecia mejor las curvas de intensidad/potencia que se muestra a continuación:

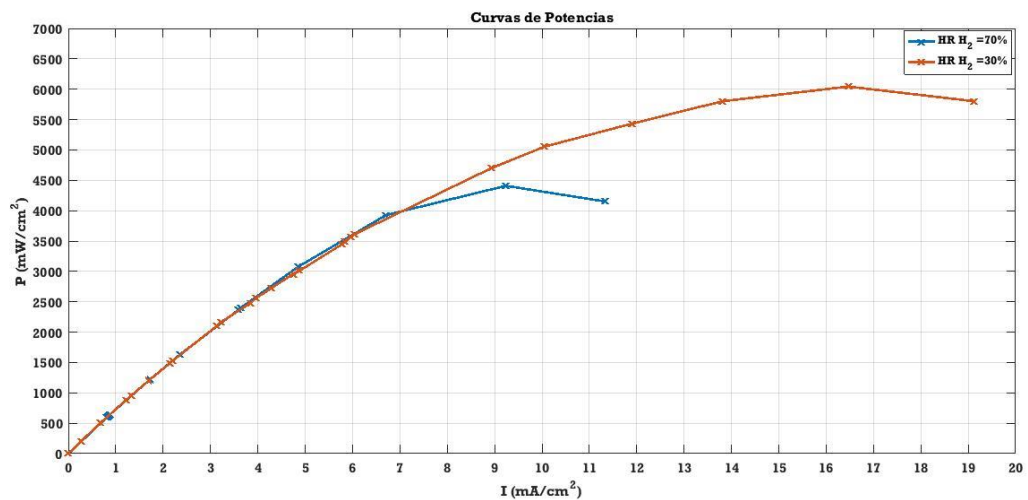


Figura 4.10 Curvas de potencia a diferentes humedades relativas del hidrógeno

En condiciones de un 30% de humedad relativa del hidrógeno, se obtiene una potencia máxima de 5,99 mW/cm², mientras que con un 70% solo un 4,41 mW/cm². Esto sucede por el cambio de temperatura que sufre el hidrógeno cuando llega a la celda de combustible, al encontrarse a temperatura ambiente el agua contenida en el hidrógeno se condensa en el catodo, lo que imposibilita la llegada del oxígeno y se refleja en una caída de la potencia. Otra forma de visualizar este hecho es realizando un estudio empezando con un 100% humedad relativa del hidrógeno e ir disminuyendo dicha humedad hasta aproximadamente un 30%. La figura 4.11 es la representación de la intensidad frente al tiempo, en conjunto con la humedad relativa del hidrógeno frente al tiempo.

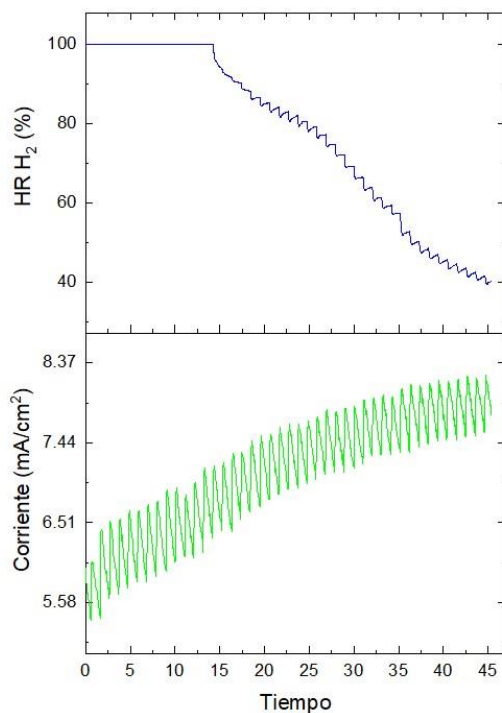


Figura 4.11 Curva del comportamiento de la densidad de corriente en relación a la humedad relativa del hidrogeno.

Se observa que menores humedades se traducen como un mejoramiento de la eficiencia en la celda de combustible.

4.4 Estudio de la temperatura del hidrógeno en la pila de combustible.

El estudio se realizó durante aproximadamente una hora, manteniendo todas las variables constantes como la velocidad del ventilador, presión, frecuencia de purga, humedad del hidrógeno a un 30% y un voltaje constante de 0.6V. La siguiente grafica muestra los resultados obtenidos.

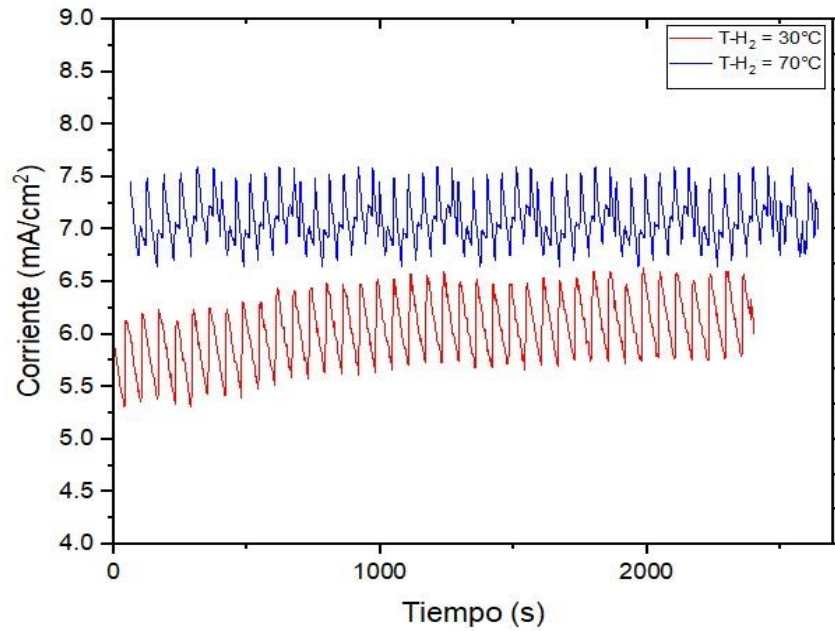


Figura 4.12 Curva del comportamiento de la densidad de corriente a diferentes temperaturas del hidrógeno.

Se observa que la temperatura afecta de forma positiva al rendimiento de la pila de combustible. A mayor temperatura, mayor potencia. A 70°C la intensidad de corriente oscila de 7,6 – 6,03 mA/cm² y una potencia máxima de 4,62 mW/cm² y a 30°C es de 6,63 – 5,25 mA/cm² y una potencia de 3,99 mW/cm². Las temperaturas más altas significan una cinética más rápida y una ganancia de voltaje. Las temperaturas más bajas significan tiempos de calentamiento más cortos para el sistema y menores tensiones termomecánicas. De acuerdo con Spiegel (2007), el límite superior de operación para las celdas tipo PEM es de aproximadamente 90°C porque el agua se evapora de la membrana y el rendimiento disminuye rápidamente.

4.5. Estudio del efecto la humedad del aire en el rendimiento de la pila.

El estudio se realiza con el fin de estudiar el comportamiento de la pila de combustible con las variables que no se pueden controlar, como es la humedad del ambiente. Como se mencionó con anterioridad, se espera que a una mayor humedad, se obtengan mayores intensidades de corriente que se traducen como una mayor eficiencia de la misma. La figura 4.13 muestra un gráfico de la humedad del aire y la intensidad de corriente de la pila, frente al tiempo manteniendo el voltaje constante de 0,6V y una humedad del hidrógeno de 30%.

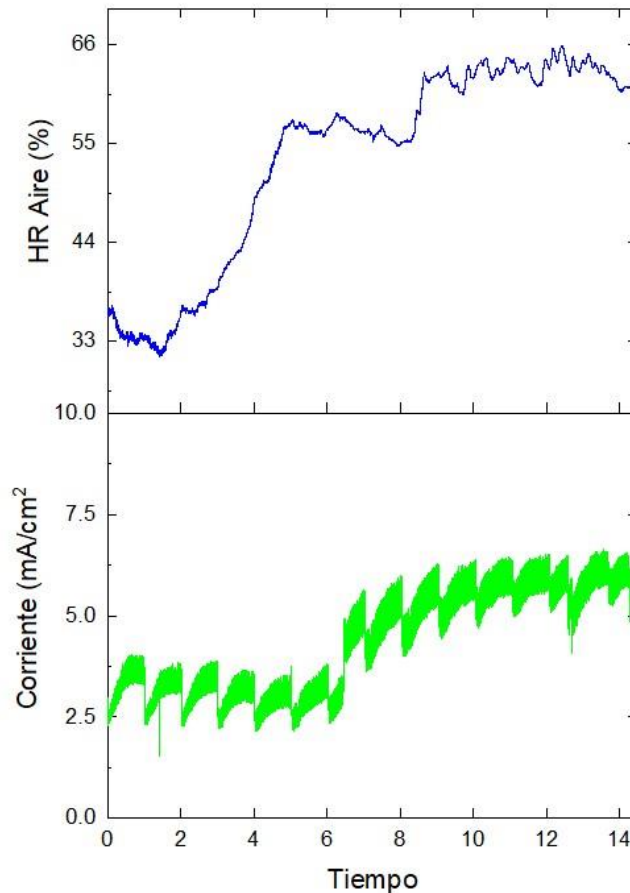


Figura 4. 13 Curva del comportamiento de la densidad de corriente con relación a la humedad del aire

Se aprecia que la intensidad se mantiene estable, aun cuando la humedad del aire se va incrementando con el tiempo, una vez que la humedad se llega a un 60%, la intensidad pasa de 4 a 6 mA/cm². Este comportamiento es esperado, porque la membrana de intercambio protónico se mantiene húmeda, y facilita el intercambio de protones.

4.6. Estudio del efecto del ventilador en el rendimiento de la pila.

Para estudiar el efecto del ventilador se realizaron dos medidas: una con el ventilador trabajando en un rango intermedio de 300-450 rpm y la segunda con el ventilador trabajando en el máximo en un rango de rpm 600-800 rpm. Las figuras 4.14 y 4.15 muestran los resultados obtenidos:

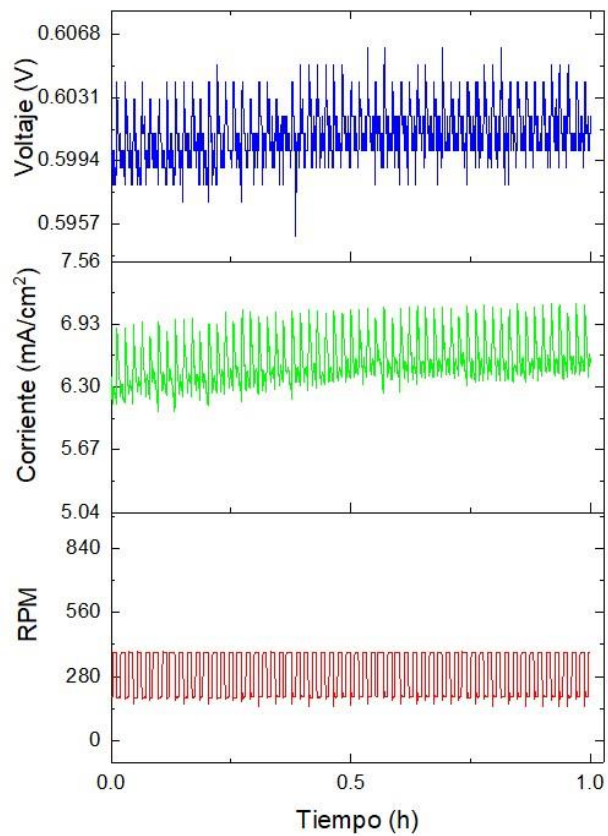


Figura 4. 14 Curva del comportamiento de la densidad de corriente y el voltaje con el ventilador intermedio

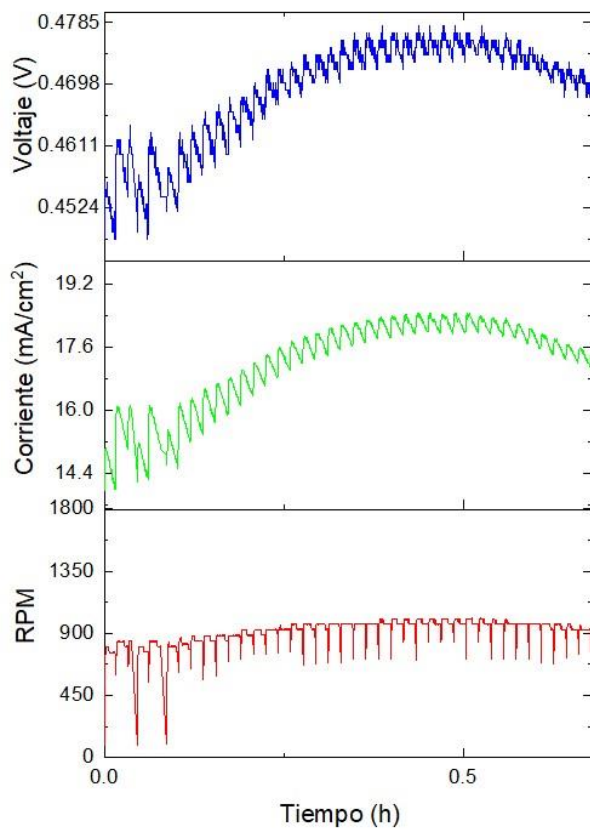


Figura 4. 15 Curva del comportamiento de la densidad de corriente y el voltaje con el ventilador al máximo

Se observa que con el ventilador al máximo se obtiene una mayores valores de corriente, porque la cantidad de oxígeno que llega al cátodo es mayor, sin embargo, con el ventilador intermedio se obtienen valores menores pero como mayor estabilidad. Es decir que la velocidad del ventilador y la eficiencia están directamente proporcional, solo que se debe considerar que un exceso de ventilación puede provocar una deshidratación de la MEA de la pila, que conlleva una disminución de su rendimiento al provocar una pérdida de humedad en la membrana.

5. CONCLUSIONES.

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

- Tanto el grafeno como la plata presentan resultados positivos en las GDL fabricadas tanto en aspectos de permeabilidad, propiedades mecánicas y conductividad eléctrica.
- La porosidad de los electrodos se ha mostrado como un parámetro crítico en la optimización del funcionamiento de las pilas, pero debe aumentarse hasta alcanzar valores altos de 136 a 270 $\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$.
- La humedad y la temperatura son parámetros fundamentales que deben estar bien controlado en la pila de combustible.
- Para evitar que el vapor de agua se condense en la celda de combustible, la temperatura del hidrogeno y la celda deben ser la misma. Por lo que un calentamiento a la celda presentará una mejora y aumentará la eficiencia de la misma, sin exceder los 90 °C.
- Se deben buscar mejoras en el circuito interno de la pila, para evitar resistencias y obtener valores mayores de densidad de corriente y potencia.
- Tanto la potencia como la intensidad del ventilador es un parámetro crítico para el funcionamiento de las pilas de combustible al aire, que ha de ser optimizado mediante nuevos desarrollos en electrónica.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- 1- Aguinaga, A. (2012). “*Diseño y construcción de un prototipo de planta dispensadora de hidrógeno doméstica, con electrolizador híbrido, solar y eléctrico*”. Recuperado de: <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/5533/1/%C3%81lvaro-Aguinaga.pdf>
- 2- Barreras, F. & Lozano, A. (2012). “*Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM*”. Recuperado de: <http://www.energia2012.es/sites/default/files/Hidr%C3%B3geno.%20Pilas%20de%20combustible%20de%20tipo%20PEM.pdf>
- 3- Brey, J. J. (2009). “*Hidrógeno y Pilas de combustible. Seguridad y Sostenibilidad energética*”. Recuperado de: <http://www.revistaambienta.es/WebAmbienta/marm/Dinamicas/secciones/articulos/Brey.htm>
- 4- Busby, R.L. (2005). “*Hydrogen and fuel cells*”. Oklahoma, Estados Unidos: Penwell corp.
- 5- Cano, U. (1999). “*Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica*”. Recuperado de: <https://www.ineel.mx/reno99/apli.pdf>
- 6- Cespedes, G. & Castro, A. (2010). “*Efectos de la Membrana de Intercambio de Protones en el Desempeño de una Celda de Combustible H₂/O₂*.” Recuperado de: <http://ria.utn.edu.ar/bitstream/handle/123456789/2625/Efectos%20de%20la%20membrana%20de%20intercambio%20de%20protones%20en%20el%20desempe%C3%B1o%20de%20una%20celda%20de%20combustible%20H2%20O2.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- 7- Chang, R. & Goldsby, K. (11va). (2013). “*Química*”. Mexico D.F., Mexico: McGrall-Hill
- 8- Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z., Wnag, H., & Shen, J. (2006). “*A Review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms and mitigation*”. Doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.012

- 9- EG&G Technical Services. (7ma). (2004). “*Fuel Cell Handbook*”. Recuperado de:
<https://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/fuel%20cells/FCHandbook7.pdf>
- 10- García, J. (2012). “*Producción de hidrogeno mediante electrolizadores. Estado del arte de la tecnología*”. Recuperado de:
<http://www.ingenieriaquimica.net/articulos/302-produccion-de-hidrogeno-mediante-electrolizadores-estado-del-arte-de-la-tecnologia-electrolizadore>
- 11- Gauthier, E. (2012) “*Gas Diffusion Layer and Flow Channel Transport*”, Recuperado de: <http://pemfc.princeton.edu/>
- 12- Godula-Jopek, A., Jehle, W. & Wellnitz, J. (2012). “*Hydrogen storage technologies: New materials, Transport and Infrastructure*”, Weinheim, Alemania: Wiley VCH
- 13- Gupta, R. B. (2008). “*Hydrogen fuel: production, transport, and storage*”. Florida, Estados Unidos: CRC Press.
- 14- Heung, K. & Congdon, J. (2003). “*Encapsulated metal hydride separation membrane development*”. Westinghouse Savannah River Technology center. South Carolina.
- 15- : International Energy Agency, World Energy Outlook (2014). Recuperado de:
<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2014.pdf>
- 16- Lanz, A., Heffel, J. & Messer, C. (2001). “*Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies*”. California, Estados Unidos: College of the Desert.
- 17- Linares, J. I. & Moratilla, B. Y. (2007). “*El hidrógeno y la energía*”. Recuperado de: [https://www.icaei.es/contenidos/publicaciones/anales/09-12_14-17_\(II-2007\)-1412.pdf](https://www.icaei.es/contenidos/publicaciones/anales/09-12_14-17_(II-2007)-1412.pdf)
- 18- Litster, S. & McLean, G. (2004). “*PEM fuel cell electrodes*”. Doi:10.1016/j.jpowsour.2003.12.055
- 19- Mayandía, A. (2009) “*Descripción y modelado de una pila de combustible de Membrana de Intercambio Protónico*”. Universidad Carlos III: Madrid.
- 20- McConnell, R. & Fthenakis, V. (2012). “*Third Generation Photovoltaics*”. Doi: 10.5772/1386
- 21- Miccoli, I., Edler, F., Pfnür, H., & Tegenkamp, C. (2015). “*The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems*”. Doi: doi:10.1088/0953-8984/27/22/223201

- 22- Peña, J. (2002). *Tabla periódica de los elementos químicos*. Recuperado de: <http://www.educaplus.org/sp2002/2abundancia/h2.html>.
- 23- Peretti, A. H., & Visintin, A. (2005) “*Hidrógeno, combustible del futuro: ¿Por qué, cómo y dónde?*” Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas Aplicadas (INIFTA). Argentina
- 24- Riis, T., Hagen, E. F., Vie, P. J., & Ulleberg, O. (2008). “*Hydrogen production R&D: Priorities and Gaps*”. Paris, Francia: OECD/IEA
- 25- Santiago, O. (2016). “3 métodos para el almacenamiento de hidrogeno”. Recuperado de: <http://apilados.com/blog/3-metodos-almacenamiento-hidrogeno/>
- 26- Segovia, M. C. (2014). “*Efecto de la hidrofobicidad en la capa de difusión de una celda de combustible tipo PEM*”. UPCT: Cartagena.
- 27- Serway, R. & Jewett, J. (3a) (2003). “*Física Vol. 2*”. Madrid, España: Thomson.
- 28- Shi, W. & Baker, L. (2015). “*Imaging heterogeneity and transport of degraded Nafion membranes*”. Doi: 10.1039/C5RA20291D
- 29- Spiegel, C. (2007). “*Designing and building fuel cells*”. New York, Estados Unidos: McGraw-Hill.
- 30- Yilanci, A., Dincer, I. & Ozturk, H.K. (2008). “A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications”. doi: 10.1016/j.pecs.2008.07.004

7. INDICES DE FIGURAS Y TABLAS.

7.1 Índice de Figuras.

Figura 2.1 Demanda energética mundial por región. Fuente (International Energy Agency, World Energy Outlook 2014).....	3
Figura 2.2 Métodos de producción de hidrógeno. Fuente: (Linares & Mortila, 2007).....	10
Figura 2.3 Principio de un diseño de electrolizador monopolar (izq) y bipolar (dra). (Fuente: García, 2012)	13
Figura 2.4 Estructura del NAFION. Fuente: (Shi & Baker, 2015)	14
Figura 2.5 Electrolizador tipo PEM. Fuente: (Aginaga, 2009)	15
Figura 2.6 Electrolizador de óxido sólido. Fuente: (McConnell & Fthenakis, 2012)	16
Figura 2.7 Deposito de hidrógeno de alta presión con fibra de carbón del Toyota mirai. Fuente: (Santiago, 2016)	16
Figura 2.8 Celda de combustible de carbonato fundido	19
Figura 2.9 Esquema interno de una celda de combustible tipo PEM	21
Figura 2.10 Partes de una celda de combustible tipo PEM. Fuente: (Barreras & Lozano 2012)	22
Figura 2.11 Vista al microscopio de dos capas de difusión, una fabricada con telas carbonosas (izq.) y la otra, con papeles carbonosos (der.) Fuente: (Gauthier, 2012)	23
Figura 3.1 Balanza OHAUS PIONEERTM PA-114C	26
Figura 3.2 Batidora Russell Hobbs.....	26
Figura 3.3 Equipo de filtrado al vacío.....	27
Figura 3.4 Prensa de rodillos.	27
Figura 3.5 Prensa Hidráulica MAESTRA.....	28
Figura 3.6 Estufa JP Selecta modelo 2001242.....	29
Figura 3.7 Pie de rey digital.	29
Figura 3.8 Multímetro DIGIMASTER DM39A.....	30
Figura 3.9 Array 372x series	30
Figura 3.10 Equipo de cuatro puntas	31
Figura 3. 11 Porosímetro.....	31
Figura 3. 12 Grill Jata GR-266	32
Figura 3.13 Aerógrafo y compresor	32
Figura 3.14 Prensa manual.....	32
Figura 3.15 Pila de combustible Hidrógeno-Aire	33
Figura 3.16 Metales nobles de la tabla periódica.	36
Figura 3.17 Estructura del ensamble membrana/electrodo (MEA). Fuente: (céspedes & Castro, 2010)	40
Figura 4.1 esquema una medida de 4P colineal con espaciado de contacto equidistante. Fuente: (Miccoli et al., 2015)	41
Figura 4.2 Resultados obtenidos de la medida de 4 puntas lineal de un electrodo comercial. .	42
Figura 4.3 influencia del grafeno en la resistividad.....	44
Figura 4.4 Influencia del grafeno en la permeabilidad de las GDL.....	44
Figura 4.5 Resultado de los estudios de las propiedades mecánicas en seco de las GDL sintetizadas con grafeno	45
Figura 4.6 Resultado de los estudios de las propiedades mecánicas en seco de las GDL sintetizadas con grafeno	46

Figura 4.7 Influencia de la plata metálica en la resistividad de las GDL.....	48
Figura 4.8 Influencia de la plata metálica en la permeabilidad de las GDL.....	48
Figura 4.9 Curvas de polarización a diferentes humedades relativas del hidrógeno	49
Figura 4.10 Curvas de potencia a diferentes humedades relativas del hidrógeno.....	50
Figura 4.11 Curva del comportamiento de la densidad de corriente en relación a la humedad relativa del hidrogeno.	51
Figura 4.12 Curva del comportamiento de la densidad de corriente a diferentes temperaturas del hidrógeno.	52
Figura 4. 13 Curva del comportamiento de la densidad de corriente con relación a la humedad del aire.....	53
Figura 4. 14 Curva del comportamiento de la densidad de corriente y el voltaje con el ventilador intermedio	54
Figura 4. 15 Curva del comportamiento de la densidad de corriente y el voltaje con el ventilador al máximo.....	54

7.2 Índice de Tablas.

Tabla 2.1 Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno. Fuente: (Spingle, 2007).....	6
Tabla 2.2 Comparación del hidrógeno con algunos combustibles. Fuente: (Spingle, 2007)	8
Tabla 2.3 Tipos de celdas de combustible y sus características principales (Fuente: EG&G Technical Services, 2004)	19
Tabla 3.1 de GDL cambiando los ppm de grafeno y manteniendo lo demás constante	36
Tabla 3.2 Alternativas de los metales que se podrían utilizar para optimizar la conductividad de los electrodos porosos	37
Tabla 3.3 Conductividad y resistividad eléctrica de algunos metales y aleaciones	38
Tabla 3. 4 Concentraciones de plata metálica utilizadas en la síntesis de las GDL.....	39
Tabla 4.1 Resultados de las resistividades de las diferentes GDL sintetizadas a diferentes concentraciones de grafeno.....	43
Tabla 4.2 Resultados de las resistividades de las diferentes GDL sintetizadas a diferentes concentraciones de plata metálica	47