



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

José Manuel Lorca Martínez

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial

OPTIMIZACIÓN DEL CONTENIDO DE CATALIZADOR DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM.

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Autor: José Manuel Lorca Martínez

Director: José Javier López Cascales

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Politécnica de Cartagena por la formación recibida con la cual he podido realizar este trabajo.

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

A Modesto Aguirre por permitirme usar la tecnología que ha desarrollado del electrospray y tener la paciencia para enseñarme a usarla.

Al SAIT por su colaboración en la realización de las fotografías a escala microscópica a través del SEM.

A Andrés Jerez por su participación en el montaje de la pila y ayudarme en toda mi programación y trabajo.

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

A Javier Sánchez sin el que no podría haber presentado este trabajo.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN
 2. QUE ES UNA PILA DE COMBUSTIBLE
 - 2.1. Ventajas
 - 2.2. Desventajas
 3. FUNCIONAMIENTO DE UNA PILA DE HIDROGENO
 - 3.1 Membrana protónica
 - 3.2 Electrodo
 - 3.3 Catalizador
 - 3.4 GDL
 - 3.5 Platos bipolares
 4. PREPARACION DE LA MEMBRANA PROTONICA PARA APLICACIÓN DE PLATINO
 5. METODO DE DEPOSICION DEL CATALIZADOR
 - 5.1 Electroforesis
 6. EQUIPO UTILIZADO
 - 6.1 Tanque de disolución
 - 6.2.Sistema de control de caudal
 - 6.3.Aguja de aplicación
 7. PREPARACION Y MONTAJE DE LA PEMFC
 8. MORFOLOGIA DE PLATINO APLICADO
 9. CURVAS DE POLARIZACION
 10. CONCLUSIONES
 11. BIBLIOGRAFIA
 12. INDICE DE FIGURAS
 13. INDICE DE TABLAS
- ANEXO

1. INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible se conocen desde hace 150 años. Fueron mínimamente exploradas durante los años 1800 y ampliamente estudiadas en la segunda parte del siglo 20. Los conceptos iniciales para el diseño de las pilas de combustible fueron explorados en 1800, William Grove fue el inventor de la primera pila de combustible en 1839. Varias teorías de pilas de combustible fueron contempladas a través del siglo 19 y estos conceptos fueron puestos en práctica durante el siglo 20. Un estudio exhaustivo de las pilas de combustible fue llevado a cabo por la NASA en la década de 1960 y mucho se ha hecho desde entonces. Durante la última década las pilas de combustible han sido estudiadas ampliamente y están finalmente cerca de ser comercializadas. (Harold: 2019).

En 1840, William Nicholson y Anthony Carlisle describieron el proceso de usar electricidad para romper la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno. William Grove está acreditado por ser el primero en realizar la demostración de la pila de combustible. Grove vio notas de Nicholson y Carlisle y pensó que quizás el pudiera “recomponer el agua” combinando electrodos en serie y no tardo en lograrlo con un dispositivo que llamó “batería de gas”. La batería funcionaba con electrodos de platino separados y sumergidos en ácido sulfúrico diluido como solución electrolítica. La celda Grove, como se llegó a conocer, usaba electrodo de platino sumergido en ácido nítrico y un electrodo de zinc sumergido en sulfato de zinc para generar unos 12 amperios de corriente con un voltaje de 1,8 V. (Harold: 2019)

Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), uno de los fundadores de la química-física, proporcionó una gran parte del entendimiento teórico de como las pilas de combustible funcionan. En 1893, Ostwald experimentalmente determinó los roles de muchos de los componentes de las pilas de combustible. (Harold: 2019)

Ludwig Mond (1839-1909) fue un químico que paso la mayor parte de su carrera desarrollando el empaquetamiento de soda y refinado del níquel. En 1889, Mond y su asistente Carl Langer llevaron a cabo numerosos experimentos usando un gas derivado del carbono. Usaban electrodos hechos de estaño, platos perforados y tuvieron muchas dificultades con electrolitos líquidos. Consiguieron 6 amperios por pie cuadrado (el área del electrodo) con 0,76 V. (Spiegel: 2007)

Charles R. Alder Wright (1844-1894) y C. Thompson desarrollaron una pila de combustible similar durante la misma época. Tuvieron dificultades en prevenir que los gases se filtrasen de una cámara a otra. Esta y otras causas previeron que la batería alcanzase voltajes tan altos como 1 V. (Harold: 2019)

El equipo francés de Louis Paul Cailletton (1832-1913) y Louis Joseph Colardeau llegaron a una conclusión similar, pero el proceso no llegó a ser práctico debido a que se requerían metales preciosos. Además, muchos periódicos publicaban que el carbón era tan barato que un nuevo sistema con una mayor eficiencia no haría descender los precios de la electricidad drásticamente. (Harold: 2019)

William W. Jacques (1855-1932), un ingeniero eléctrico y químico, no prestó atención a estas críticas y empezó a construir una batería de carbón en 1896. Se le inyectaba aire a un electrolito alcalino para reaccionar con un electrodo de carbón. William pensó que estaba llegando a una eficiencia del 82% pero en realidad solamente se obtuvo una eficiencia del 8%. (Harold: 2019)

Emil Baur (1873-1944) de Suiza y varios de sus estudiantes realizaron experimentos en diferentes tipos de pilas de combustible durante la década de los 1900. Su trabajo incluía dispositivos de alta temperatura y una unidad que usaba un electrolito sólido de óxidos de metales y arcilla. (Spiegel: 2007)

O.K. Davtayan de la unión soviética hizo numerosos experimentos para incrementar la conductividad y fuerza mecánica del electrolito en la década de los 1940. Muchos de los diseños no dieron resultados satisfactorios pero este trabajo contribuyó a la actual investigación del carbonato fundido y a los dispositivos de pilas de combustible de óxido sólido. (Harold: 2019)

1.1 Pilas de combustible PEM

Thomas Grubb y Leonard Niedrach inventaron la tecnología de la pila de combustible PEM trabajando en la compañía General Electric a principio de la década de los 1960. GE desarrollo una celda de combustible pequeña para la Marina de los EE. UU. La celda de combustible estaba alimentada por hidrogeno generado por mezcla de agua e hidruro de litio. Era una celda compacta pero los catalizadores de platino eran caros. (Spiegel: 2007)

NASA comenzó a investigar las celdas de combustible tipo PEM para el proyecto Gemini en el programa espacial. Las baterías fueron usadas para el anterior proyecto Mercurio, pero el proyecto Apollo necesitaba una fuente de potencia que durase algo más de tiempo. Desafortunadamente, las primeras celdas de combustible tipo PEM tuvieron repetidos problemas con contaminación interna y fuga de oxígeno a través de la membrana. GE rediseñó su celda de combustible y el nuevo modelo tuvo un desempeño adecuado para el resto de los vuelos del proyecto Gemini. Los diseñadores del proyecto Apollo finalmente decidieron usar celdas alcalinas para el lanzamiento espacial. (Harold: 2019)

GE siguió trabajando en la celda de combustible tipo PEM en 1970 y diseño la tecnología para la electrolisis del agua en la celda. Durante las últimas décadas las celdas de combustible tipo PEM han sido ampliamente investigadas por compañías comerciales para posibles mercados potenciales. (Harold: 2019)

2. QUE ES UNA PILA DE COMBUSTIBLE

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de los reactantes directamente en electricidad, calor y agua, con una eficiencia alta. Generalmente hablando, una pila de combustible es simplemente un dispositivo de conversión de energía para generar potencia eléctrica. La estructura física básica de una pila de combustible consiste en una capa de electrolito en contacto con un ánodo y cátodo poroso a cada lado. Una representación esquemática de una pila de combustible con reactante y productos. (Li: 2006)

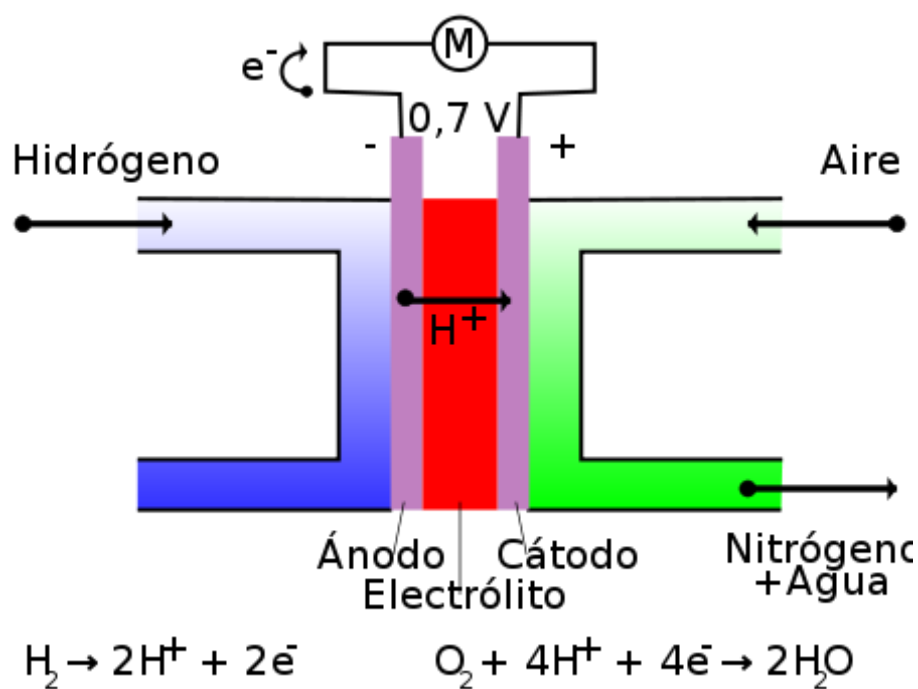


Figura 2.0.1. Celda PEMFC (Harry: 2018)

En una pila de combustible tipo PEMFC el combustible gaseoso es alimentado constantemente al ánodo (electrodo negativo), mientras que un oxidante (oxígeno del aire) es alimentado continuamente al cátodo (electrodo positivo). Las reacciones electroquímicas ocurren en los electrodos produciendo corriente eléctrica. (Li: 2006)

2.1 VENTAJAS DE LA PILA DE COMBUSTIBLE

Algunas de las ventajas más notorias de las pilas de combustible frente a las pilas tradicionales de carga-descarga o de un solo uso, son: (O'Haire: 2006)

- Potencial para operar a alta eficiencia sin ser función del tamaño del sistema
 - Diseño muy escalable de las pilas de combustible
 - Numerosos tipos de combustibles disponibles
 - Producen cero o casi cero emisiones
 - No tienen partes móviles (bombas o compresores en algún subsistema), lo que deriva en sistemas sin vibraciones altamente confiable
 - Presentan una capacidad de recarga instantánea comparadas a las baterías
- (O'Haire: 2006)

2.2 DESVENTAJAS DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

Las mayores desventajas residen actualmente en el periodo de vida útil y en el precio, pero las enormes inversiones que se están realizando en Norteamérica y Japón, y más recientemente en la Unión Europea, pueden eliminar esta barrera en muy poco tiempo. Algunas de las desventajas más notorias de las pilas de combustible tipo PEMFC son las siguientes:

- Alto coste en relación con la efectividad, necesidad de una producción de hidrogeno puro y su almacenamiento y transporte
- Si no se usa combustible puro se debe tener en cuenta tecnología para reformar hidrogeno
- Si no se usa hidrogeno puro la eficiencia de la celda desciende con el tiempo debido a la degradación catalítica y envenenamiento del electrolito.

(O'Haire: 2006)

3. FUNCIONAMIENTO DE UNA PILA DE HIDROGENO

Una celda de combustible consta de un electrodo cargado negativamente (ánodo), un electrodo cargado positivamente (cátodo) y una membrana electrolítica, el electrodo cargado positivamente hará de cátodo ya que es donde tendrá lugar la reducción y el

electrodo cargado negativamente será el ánodo ya que es donde tiene lugar la oxidación. El hidrogeno es oxidado en el ánodo y el oxígeno es reducido en el cátodo. Los protones son transportados desde el ánodo al cátodo a través de la membrana electrolítica y los electrones son llevados al cátodo por el circuito externo. En el cátodo el oxígeno reacciona con los protones y electrones formando agua y produciendo calor. Tanto ánodo como cátodo contienen catalizador para acelerar el proceso electroquímico.

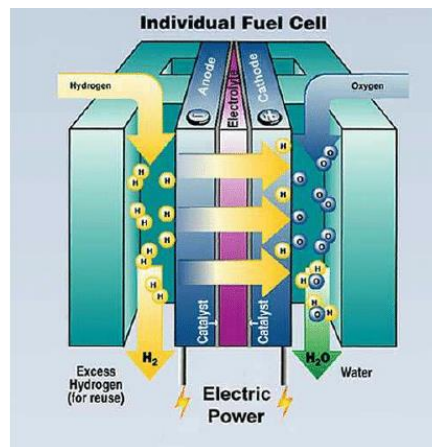
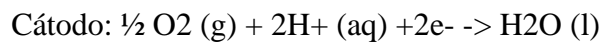
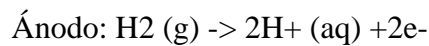


Figura 3.0.1. Funcionamiento pila de combustible de hidrogeno (Elmer: 2019).

Los reactivos son transportados por difusión y/o convección a la superficie del catalizador donde la reacción electroquímica tiene lugar. El agua y calor generado por la celda de combustible debe ser extraído constantemente. (Mikkola: 2007)

En la celda de combustible tipo PEM el transporte del combustible (hidrogeno) desde los canales de transporte al electrodo tiene lugar a través de un papel de carbón conductor que cubre el electrolito por los dos lados. La porosidad típica de estas superficies es de 0,3 a 0,8 y sirven para transportar los reactantes y productos hacia y desde los platos bipolares hasta donde tiene lugar la reacción. Una reacción electroquímica de oxidación en el ánodo produce electrones que fluyen a través del plato bipolar interconectado con el circuito externo mientras que los iones pasan a

través del electrolito al electrodo opuesto. Los electrones regresan desde el circuito externo para participar en la reacción de reducción en el cátodo (Mikkola: 2007).

El material estándar usado para el electrolito en las celdas de combustible tipo PEM es un material fluorado basado en Teflón producido por DuPont para aplicaciones espaciales en 1960. Los electrolitos de DuPont son conocidos comercialmente como Nafión, los tipos usados comúnmente en este tipo de pilas de combustible son 1135 (grosor: 254µm, peso:500 g/cm²), 115 (grosor:127µm, peso:250g/cm²) y 117 (grosor:183µm, peso:360 g/cm²). Las membranas de Nafión son polímeros completamente fluorados que presentan una alta estabilidad química y térmica. Los electrodos de la pila son finas películas adheridas a la membrana. Los electrodos con baja concentración de platino como catalizador de la reacción presentan un mejor rendimiento que aquellos con concentraciones superiores. Para mejorar la utilización del platino se incorpora una forma soluble del polímero a la porosidad del carbono estructural que mantiene al platino. Esto incrementa la interfase entre el electrocatalizador y el polímero sólido del electrolito (Mikkola: 2007).

3.1 MEMBRANA PROTÓNICA

La membrana protónica es esencial para que una celda de combustible pueda operar adecuadamente. En celdas de combustible de baja temperatura cuando el combustible llega a la capa catalítica las moléculas del combustible se rompen en protones (H⁺) y electrones. Los electrones viajan por el circuito externo para proporcionar una corriente y los protones de hidrógeno viajan a través del electrolito hasta que alcanzan el cátodo para combinarse con oxígeno y formar agua. El electrolito de la pila de combustible debe seguir las siguientes especificaciones:

- Alta conductividad iónica
- Presentar una adecuada barrera a los reactivos
- Ser mecánica y químicamente estable
- Presentar baja conductividad electrónica
- Facilidad de disposición y envío
- Preferiblemente bajo coste

Los electrolitos de DuPont tienen generalmente el nombre de Nafión y normalmente el más usado es el Nafión 117. Las membranas de Nafión son estables químicamente frente a ataques químicos de bases fuertes, oxidantes fuertes y ácidos reductores, H_2O_2 , Cl_2 , H_2 Y O_2 a temperaturas de hasta 125 °C. (Smitha: 2005).

La membrana conductora de protones normalmente consiste en una base de PTFE polímero a la cual está atado grupos sulfónicos. La membrana protónica trabaja bien para aplicaciones de pila de combustible porque los protones H^+ pueden saltar desde un SO_3 a otro SO_3 a través del material. La membrana debe mantenerse hidratada para ser conductora de protones. Esto limita la temperatura de operación de una pila de combustible PEM a temperaturas por debajo de la temperatura de ebullición del agua.

Las membranas de Nafión vienen en diferentes grosores pueden ser cortadas a cualquier tamaño. La membrana debe ser tratada con cuidado para no crear defectos o roturas (Smitha: 2005).

3.2 ELECTRODO

La capa de electrodo de la celda de combustible es otro componente crítico de una celda de combustible. La capa de electrodo está hecha de catalizador y electrodo poroso o capa de difusión de gases. Cuando el combustible llega a la capa de electrodo se difunde entre los poros del electrodo o la capa de difusión de gases. El reactante viaja a través de la capa de catalizador donde se rompe en iones, electrones y otras moléculas o se recombina en nuevas moléculas dependiendo de donde tenga lugar la reacción si en el ánodo o en el cátodo. Los electrones viajan a través del electrolito hasta que llegan al otro electrodo para formar agua y otras moléculas. La capa de difusión de gases o la capa del electrodo poroso deben seguir las siguientes especificaciones (Lister: 2004):

- Alta conductividad eléctrica
- Ser mecánica y químicamente estables
- Facilidad de manufacturación y disponibilidad
- Preferiblemente low cost
- Deben interactuar térmica, química y físicamente bien con los demás componentes de la celda de combustible

-Deben presentar una porosidad adecuada

3.3 CATALIZADOR

Los electrodos normalmente están hechos de una mezcla porosa de platino soportado sobre carbón. Para catalizar las reacciones las partículas de catalizador deben estar en contacto con los conductores protónicos y electrónicos. El punto de contacto de los reactantes, catalizador y electrolito es tradicionalmente llamado como una superficie en 3 fases. Para llegar a una reacción aceptable el área de catalizador activo debe ser geoméricamente mayor que el área del electrodo. Por lo que los electrodos están hechos de una red tridimensional porosa donde tiene lugar la reacción en 3 fases (Metha: 2003).

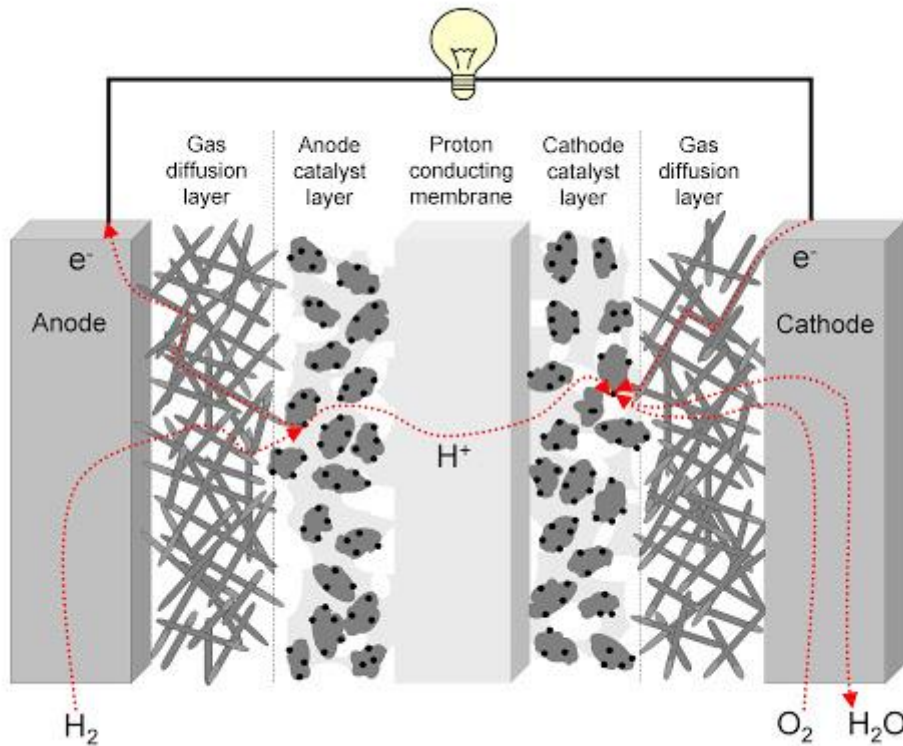


Figura 3.3.1. Esquema del funcionamiento de la PEMFC (Pfrang: 2009).

La mayoría de los fabricantes de celdas tipo PEM fabrican la pila de manera que los electrodos están directamente en la superficie de la membrana. Los beneficios de una fina película de electrodo incluyen un bajo precio, mejor uso del catalizador y mejora del transporte de masa. El espesor de una fina capa de electrodo es normalmente de 5 a 15 micras, y la concentración de catalizador es de 0,1 a 0,5 mg/cm^2 para el cátodo y ánodo.

La superficie de catalizador importa más que el peso de este por lo que es importante tener pequeñas partículas de platino (4 nm o menos) en una gran área finamente dispersas en el soporte del catalizador que suelen ser polvos de carbono con un área porosa elevada (>75 m²/g). El soporte típico es Vulcan XC72R, Black Pearls BP 2000, Ketjen Black International o Chevron Shawinigan (Deghani: 2013)

Esta capa de catalizador debe ser creada finamente para minimizar las potenciales pérdidas debido al caudal de protones transportados y la permeación del gas reactante. El área activa de Pt debería ser maximizada por lo que mayores ratios Pt/C deberían ser seleccionados. Se ha notado en la literatura que el desempeño de las celdas tipo PEM no ha cambiado con variaciones de 10 a 40 de la ratio Pt/C con concentraciones de platino de 0,4mg/cm². Con concentraciones de platino superiores al 40% el rendimiento de la celda ha llegado a disminuir. EL rendimiento de la celda puede incrementarse por un mejor uso del platino en la capa catalítica en vez de incrementar la concentración de platino (Heile: 2003).

La tolerancia al monóxido de carbono es un problema importante en este tipo de celda. El rendimiento de las celdas de combustible puede disminuir considerablemente con la presencia de pequeñas concentraciones de CO (partes por millones) debido a la fuerte quimi adsorción del CO sobre el catalizador. Esto se puede solventar por el uso de peróxido de hidrogeno para purgar el combustible. Otro método para reducir el CO es combinar uno o dos catalizadores al catalizador base. En la literatura 7 catalizadores tienen similar rendimiento al Pt/C: Pt-Ru/C, Pt-Mo/c, Pt-W/C,Pt-Ru-W/C, Pt-Ru-Al₄ y Pt-Re-(MgH) (Heile: 2003) .

3.4 GDL

La GDL se encuentra situada entre el catalizador (membrana protónica) y el plato bipolar. En una PEMFC las capas de combustible de la celda (MEA) son aprisionadas en forma de “sándwich” entre los platos. Proporcionan contacto eléctrico entre los electrodos y los platos y distribuyen los reactantes hacia los electrodos. También permiten que el agua producida por la reacción de la pila pase entre los electrodos y los canales de flujo (Lister: 2004).

Normalmente están hechas de un material poroso y conductor eléctrico (normalmente papel de carbón). El substrato puede ser tratado con fluoro polímero y carbón negro para incrementar su manejo del agua y las propiedades eléctricas. Este tipo de materiales promueven difusión efectiva de los gases reactantes a la membrana/electrodo ensamblaje. La estructura permite al gas salir mientras que difunde para maximizar el área de contacto de la membrana catalizadora. El espesor del material puede variar desde 0,0017 a 0,04 cm con densidades entre 0,21 y 0,73 g/cm³ y una porosidad variable entre el 70 y el 80%.

La GDL ayuda a manejar el agua dentro de la pila porque solo permite que una pequeña cantidad de vapor esté en contacto con la membrana para mantener la membrana húmeda. Además, provoca que el agua salga del cátodo para eliminar una posible inundación de este (Deghani: 2013).

3.5 PLATOS BIPOLARES

En una pila de combustible con una sola célula no hay platos bipolares, pero en pilas donde hay más de una celda hay normalmente al menos 1 plato bipolar. Los platos bipolares adoptan diferentes roles en las pilas de combustible. Distribuyen el combustible y oxidante en la celda, separan las celdas individuales, recolectan la corriente generada, sacan el agua de cada celda, humidifican los gases y mantienen las celdas refrigeradas. Para poder llevar a cabo todas estas funciones se necesitan materiales específicos y diseños. Los más usados incluyen surcos de caudal rectos, en serpentin o paralelos. Los materiales para construir los platos son elegidos en función de la compatibilidad química, resistencia a la corrosión, coste, densidad, conductividad electrónica, difusividad de gases e impermeabilidad y conductividad térmica. Los materiales usados comúnmente suelen ser acero inoxidable, titanio, LaCrO_3 , YCrO_3 , grafito no poroso y polímeros dopados. También se está investigando el campo de los materiales compuestos para el uso de platos bipolares (Change: 2006).

La mayoría de los platos bipolares están hechos de grafito impregnado en resina ya que es altamente conductor eléctricamente, químicamente inerte y resistente a la corrosión, aunque resulta bastante caro producirlo y transportarlo. Los canales de flujo de los platos normalmente se hacen mediante maquinado o de forma electroquímica haciendo que estos métodos sean difíciles de industrializar (Hsieh: 2006).

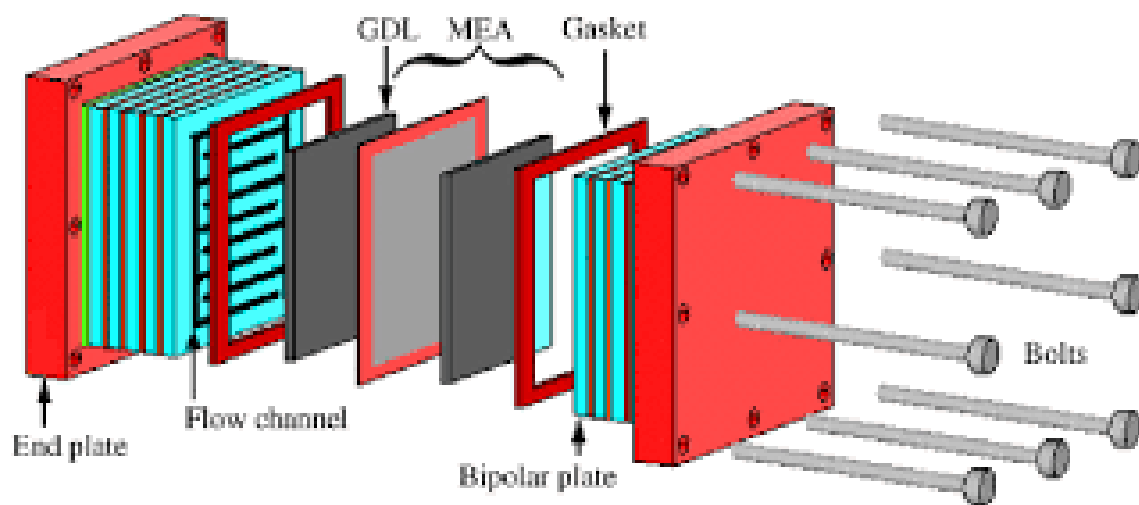


Figura 3.5.1. Montaje de celda (Eman: 2008)

4. PREPARACION DE LA MEMBRANA PROTONICA PARA APLICACIÓN DE PLATINO

Lo primero de todo es saber el tamaño del que vamos a querer la membrana. Cortamos la sección de membrana equivalente a nuestra pila de hidrogeno y tras ello marcamos la superficie activa que queremos que tenga para nuestro experimento (ej: 3x3 cm², 4,2x5,6 cm², 10,4x6,7 cm²). El siguiente paso es llevarla a una placa que se encuentre a la temperatura a la vamos a trabajar (50°C) para aplicarle el Nafión por las dos caras y dejar secar. Una vez seca y aclimatada a temperatura ambiente se procede a pesar la membrana para saber su peso inicial y poder calcular después de las pasadas de catalizador mediante electrospray el % de platino aplicado a cada cara de la membrana.

5. METODO DE DEPOSICION DEL CATALIZADOR

Vamos a utilizar la técnica de electrospray para aplicar el platino como nanopartículas sobre la superficie de la membrana.

El método del electrospray es una técnica prometedora para una deposición eficiente de finas capas desde soluciones o dispersiones. La multitud de parámetros que influyen en el spray resultante de esta técnica incluyendo la tensión superficial, viscosidad y conductividad del líquido, voltaje aplicado, tamaño de aguja y caudal suministrado hacen de este tipo de aplicación muy versátil para la ingeniería morfológica de películas nanoestructuradas. Esta versatilidad a la hora de producir estructuras nanométricas con un área específica de gran tamaño hace del electrospray una técnica más que óptima para la aplicación del catalizador a la MEA.

El electrospray data de los trabajos de Rayleigh y Taylor. Se mostraba como un chorro (jet) emitido a través de una aguja conectado a una batería junto a un plato puesto a tierra puede diferir significativamente de un chorro normal rompiendo la capilaridad normal y volviéndose más errático conforme se aumenta el voltaje. Después de que el chorro (jet) se rompa también se rompen las gotas lo que fue explicado posteriormente por Rayleigh. Taylor estudió el comportamiento de las gotas sostenidas al final de la aguja conectada a una batería. Llego a la conclusión de que conectado a cierto voltaje,

las gotas son hidrostáticas, y su forma es determinada por la competición entre la tensión superficial y el estiramiento eléctrico de Maxwell que lleva a la gota hacia al aire. Como resultado estas gotas estáticas pueden tener diferentes formas bastante alejadas de la típica esférica, esta forma se va asemejando cada vez más a un cono conforme el voltaje se incrementa. A un cierto voltaje crítico el cono de Taylor pierde su estabilidad y un pequeño chorro sobresale de la punta. Este chorro crea una inestabilidad en el cono de Taylor que es afectada por un campo eléctrico y se rompe en pequeñas gotas lo que es en esencia el electrospray. Esto opera en un estado firme y la pérdida de líquido en el chorro (jet) debido a las fuerzas eléctricas es suplido por el líquido bombeado a través de la aguja. Se debe tener en cuenta que como el líquido es expulsado por las fuerzas eléctricas a veces solo será parcialmente reemplazado por el líquido suplido por la aguja por lo que el electrospray será pulsante o incluso terminado.

Todos los líquidos son esencialmente electrolitos débiles. Actualmente el origen de los iones en líquidos pobremente conductores todavía está siendo debatido. Puede ser atribuido a la auto disociación de las impurezas, inyección de carga directa por adsorción de iones del aire de alrededor o adsorción y disociación de agua de la humedad atmosférica. Un mecanismo posible de carga neta formada en el líquido de la aguja está asociado con pérdida de electrones o inyección de electrones en el electrodo metal con reacciones de Faraday neutralizando o formando iones.

El proceso de electrospray puede ser dividido en 4 etapas: 1) transición de pequeña gota en la punta de la aguja a un pequeño chorro (jet) emitido desde la punta del cono de Taylor modificado; 2) rotura del chorro electrizado emitido desde la punta del cono de Taylor modificado (cone-jet mode); 3) alternativamente a un relativo alto caudal, el chorro (jet) puede ser emitido desde la aguja debido más a una caída de presión que a las fuerzas eléctricas, pero aun así puede ser electrificado como en el trabajo de Rayleigh y su rotura puede ser influenciada por fuerzas eléctricas; 4) rotura secundaria de las gotas electrificadas.

- 1) El cono de Taylor y la zona de transición. En los jets formados por fuerzas eléctricas en electrospray el estiramiento significativo del líquido empieza en la zona de transición, entre el cono de Taylor modificado y el principio de la fina zona de jet. Análisis de la transición en frames del electrospray apuntan a establecer leyes capaces de predecir el caudal volumétrico y la corriente eléctrica.

- 2) El modo cono-jet. Ecuaciones 3D de hidrodinámica y ecuaciones cuasi-1D del movimiento del chorro (jet) son ampliamente usadas en estudios de electro spray para analizar la inestabilidad de chorros de baja viscosidad afectados por fuerzas eléctricas distribuidas. Se enfatiza que las gotas formadas al final de los chorros intactos son tan pequeñas que resultan invisibles al ser de tamaños nanométricos. El modo cono-chorro del electro spray y las condiciones de su formación han atraído la atención porque resulta en gotas monodispersas mucho más pequeñas que el diámetro de la aguja.
- 3) La rotura del jet bombeado a través de la aguja en estudios hechos por Malkawi (G. Malkawi, A.L. Yarin, F. Mashayek, J. Appl. Phys 2010, 108), demostraron un importante caso de atomización electrostática significativamente diferente del cono-jet modo, aunque comparten algunas similitudes.
- 4) Después de que se hayan formado gotas individuales eléctricamente cargadas en la rotura del jet, las fuerzas eléctricas pueden desatar una segunda atomización más allá de la auto división de gotas de tamaño considerado, formando gotas de un tamaño mucho más pequeño. La segunda atomización comienza en el límite de Rayleigh. Por ejemplo, cuando una gota cargada eléctricamente se evapora durante el vuelo desde la aguja hacia la MEA y su radio decrece considerablemente mientras que la carga eléctrica permanece igual, la auto repulsión de la carga del mismo signo se expresa como el stress de Maxwell los cuales hacen que la gota se disemine antes que la presión capilar restaure la forma original de la gota. Básicamente la gota se vuelve inestable eléctricamente con una fuerza mayor a la fuerza tensión superficial y de cohesión de la gota, formando así el electro spray (Bhavana: 2021).

De forma práctica nosotros vamos a utilizar un alto voltaje DC (9-10kV) en una placa calefactada que mantendremos a una temperatura de 50°C sobre la que depositamos la membrana protónica a la que vamos a realizar la deposición de platino.

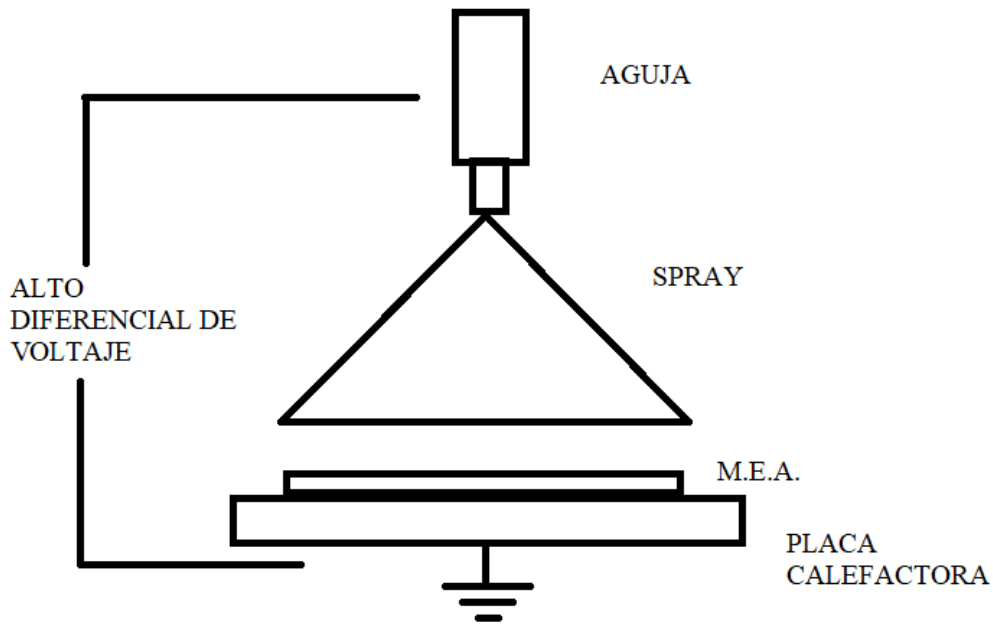


Figura 4.0.1 Introducción a electrospray

Las necesidades para realizar la membrana con el % de platino deseado y sabiendo el tamaño de nuestra membrana se pueden calcular con un Excel de la siguiente manera:

AJUSTE CAUDAL	Distancia X(mm)	Feedrate X(mm/min)	B(ml)	Feedrate B(ml/min)
	67	100	0,0670	0,1
B(ml) =	0,067			
FeedB(ml/min)=	0,1			

Tabla 5.0.1 Ajuste %Pt por pasada

Donde tenemos que la distancia es la distancia en el eje X que deberá moverse la máquina para completar una línea de la pasada, el feedrateX es la velocidad a la que la maquina deberá desplazarse esa distancia en el eje X, B son los ml por línea de pasada que se aplican y el feedrateB es la velocidad a la que se suministran estos ml, esto solo es aplicable cuando teníamos el caudal regulado por una bomba digitalizada mediante un servo motor, la bomba consistía en un embolo que el servo motor empujaba para crear una presión a través de la mezcla de alimentación para llegar a la aguja. Ahora se

ha implementado un caudalímetro y un regulador de la presión que es constante y suministrada por un compresor.



Figura 5.0.2 Caudalímetro digital empleado

El compresor suministra una presión elevada y lo hace de manera intermitente por lo que dosificamos esta presión con un regulador que nos suministra una parte de esta presión ya que la presión que requerimos para bombear nuestro catalizador no es tan elevada como la suministrada por el compresor, podríamos decir que este regulador de presión es un adaptador para conseguir la presión deseada. Por otra parte, el caudalímetro que está instalado en serie con este regulador de presión nos permite introducir de manera exacta, al ser un caudalímetro digital, el caudal que requerimos para realizar el electrospray. De esta manera es mucho más sencillo tener controlado el caudal que suministramos al electro spray ya que la pluma deseada es muy dependiente del caudal y diámetro de la boquilla y además muy sensible al caudal de alimentación y al voltaje de la fuente DC como ya veremos.

$$B = (\text{Distancia X} * \text{FeedrateB}) / \text{FeedrateX}$$

$$\text{FeedB} = (B * \text{FeedrateX}) / \text{DistanciaX}$$

TIEMPO/COMANDO	B(ml)	Feedrate B(ml/min)	T(min)
	1	1	10
Tiempo(min)=	60		
Feedrate B(ml/min)=	0,1		

Tabla 5.0.2 Ajuste tiempo código G

$$\text{Feedrate} = B / T$$

$$\text{Tiempo} = B / \text{Feedrate} \cdot 60$$

PRINCIPAL	Peso Inicial	Peso Intermedio	Peso final	cm2	Pasadas del patron	ml x pasada	mg de Platino/cm2 has	Tiempo (h)
	0,3335	0,3463	0,3560	9	25	0,21	0,2	4,00
mg(platino)/cm2 Cara A=	0,2844	17°C	57% hum					
mg(platino)/cm2 Cara B=	0,2156							
mg(platino)/cm2 Total=	0,5000							
Pasadas hasta X Cara A	18							
Pasadas hasta X Cara B	23							
Horas hasta X por cara	2,81							
ml en total por cara	5,25							
					SECUNDARIA	Receta original ml	Receta Diluida ml	
						15,18	150	
					Con. Platino (%)	10,12		
					ml para X	4,22		

Tabla 5.0.3 Calculo %Pt aplicado

Aquí calculamos el % de platino que hemos aplicado tanto a la cara A de la membrana como a la cara B. Esto lo hacemos tomando el dato experimental de la diferencia entre pesadas de la membrana. Sabiendo el peso inicial de la membrana y el peso después de aplicarle lo que nosotros hemos calculado que daría el % deseado de platino lo comprobamos de esta manera.

$$\text{Mg(platino)/cm2 Cara A} = (\text{peso intermedio} - \text{peso inicial}) \cdot 0,2 \cdot 1000 / \text{cm2}$$

$$\text{Mg(platino)/cm2 Cara B} = (\text{peso final} - \text{peso intermedio}) \cdot 0,2 \cdot 1000 / \text{cm2}$$

5.1 Electroforesis.

Para comprender un poco mejor el porqué de los elementos empleados en esta máquina, debemos explicar el fenómeno de la Electroforesis ya que ha jugado un papel determinante en el proceso de deposición del catalizador (Platino) sobre la membrana, para generar el electrodo de forma continua.

¿Qué es la electroforesis y como nos ha afectado en el desarrollo de esta tecnología?

La electroforesis es un proceso en el cual partículas cargadas en disolución son transportadas a través de un fluido, cuando este es sometido a un campo eléctrico. Muchos tipos de moléculas o partículas cuando son disueltas en un disolvente polar presentan una carga eléctrica. En consecuencia, cuando una disolución es sometida a un campo eléctrico, las moléculas cargadas en la solución migrarán hacia el polo de signo opuesto. El mayor problema creado por la electroforesis es la separación parcial de los componentes individuales de la mezcla en nuestro caso disponemos de platino, nafión,

carbono y mezcla acuosa. Los requisitos necesarios para que se lleve a cabo la electroforesis con macromoléculas son los siguientes:

- 1- La presencia de carga en las moléculas, esto se cumple para nuestro caso teniendo moléculas de platino recubiertas con moléculas cargadas (epoxi o nafión) en un medio polar (mezcla de alcohol isopropílico y agua).
- 2- Presencia de un campo eléctrico que hará que las moléculas cargadas migren de forma proporcional al campo eléctrico aplicado.

Nosotros tenemos un campo eléctrico de 10kV y tenemos una disolución de Platino/Carbón en una disolución acuosa (IPA+nafión+epoxi). El fenómeno de electroforesis daba lugar a una segregación de dos fases, separando y aglomerando el catalizador. Esto creaba obstrucciones tanto en el conducto que transporta nuestra mezcla, como en la aguja encargada de aplicarla sobre la membrana impidiendo así el funcionamiento del electro-spray.



Figura 4.1.1. Electroforesis inducida en conducto transportador

En estas dos imágenes podemos apreciar la segregación de fases Pt-carbón/disolución. La segregación de fases comenzaba por producirse en la aguja y progresivamente iba ascendiendo a través del conducto hacia la alimentación.

6. EQUIPO UTILIZADO



Figura 6.0.1. Esquema del equipo utilizado

La figura 6.0.2. muestra la máquina desarrollada para realizar el electrospray. Como podemos ver, es una adaptación de una impresora 3D que trabaja sobre una placa térmica donde fijamos la temperatura de trabajo (en nuestro caso 50°C) y que está conectada a la fuente DC para proporcionarnos los 10kV necesarios para que se produzca el electrospray.

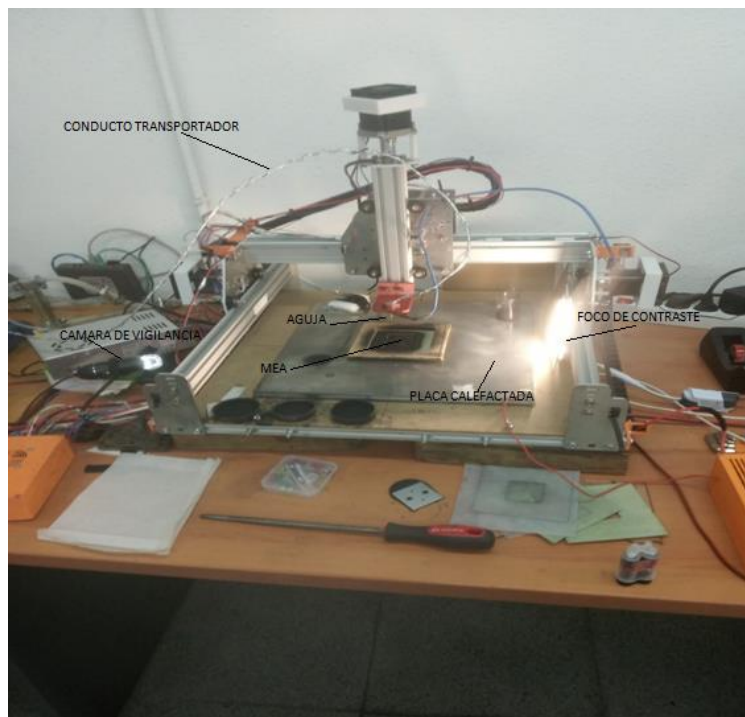


Figura 6.0.2. Equipo de electrospray

Las tres cubetas que vemos en el frontal de la placa sirven para hacer un bombeo inicial antes de comenzar el proceso y así poder ver bien el caudal de trabajo que llevamos, así como si estuviera obstruido el canutillo o faltase caudal ya que este último es regulado manualmente como veremos ahora. Para visualizar mejor la aguja y como se está llevando a cabo el electro spray, se ha instalado una cámara con luz incorporada que apunta a la aguja sobre un fondo negro para poder ver (con el contraste de luz) como se está realizando el electro spray.

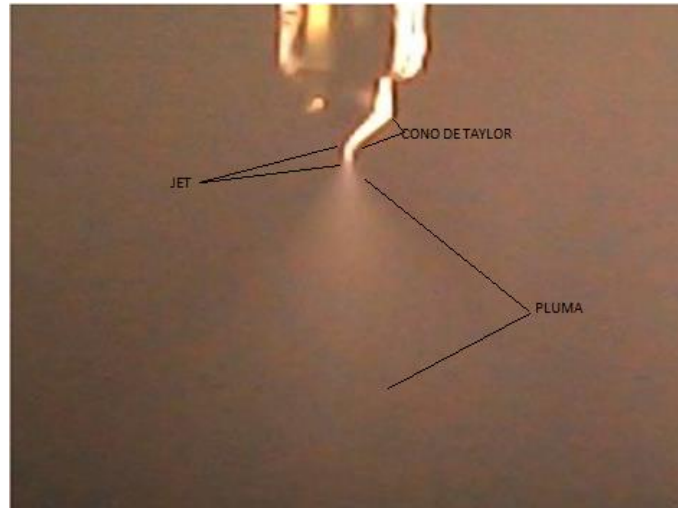


Figura 6.0.3. Electro spray creado

Esta foto está tomada con dicha cámara, que muestra en todo momento como se está realizando el electro spray. La foto de la Figura 6.0.3 fue tomada durante una prueba en la que se comprobó como afectaba la distancia de la aguja en el eje Z respecto a la placa productora del campo eléctrico. En este estudio, se determinó que cuanto más se alejaba la aguja de la placa, peor era la calidad del electro spray producido por lo que se ha optimizado a la altura respectiva de esta fotografía que es la misma que la reflejada en el fragmento de código G anterior.

En la figura 6.0.3. mostramos las diferentes zonas obtenidas al realizar el electro spray. Justo a la salida de la aguja, se aprecia el cono de Taylor acompañado de un corto Jet que finalmente se disemina formando la pluma del electro spray.

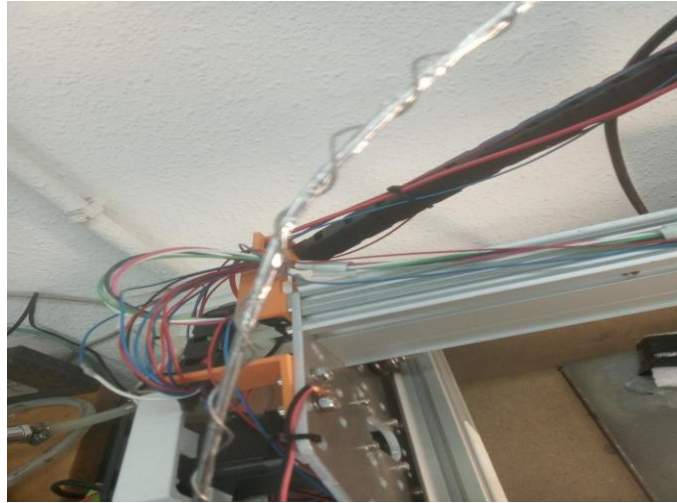


Figura 6.0.4. Conducto transportador del catalizador

La Figura 6.0.4. muestra en detalle el conducto por el que es trasladada la mezcla, del recipiente donde está almacenada, hasta la aguja donde se hará el electrospray. El conducto es de teflón para minimizar la adherencia de la mezcla y aun así debe ser limpiado cada 2-3 días de uso intenso, llegando a ser necesario cambiarse tras 1-2 meses de uso diario de la máquina.

El conducto está conectado a tierra, y aislado eléctricamente, para evitar la formación de aglomeraciones de platino en la disolución producidos por la electroforesis.

6.1 Tanque de la disolución



Figura 6.1.1. Tanque contenedor de disolución

La Figura 6.1.1 muestra en detalle el recipiente contenedor de la mezcla. Dicha botella la conectamos directamente al caudalímetro y al tubo dosificador. Para la conexión al caudalímetro, realizamos en el tapón un agujero donde entre con algo de holgura el conducto del caudalímetro y lo pegamos con epoxi. Para la conexión del conducto realizamos un agujero más pequeño que el diámetro del conducto de teflón porque tendremos dos partes, una que va desde la aguja hasta el tapón y otra que va desde el tapón hasta el final de la botella, estas dos partes estarán unidas mediante un conducto de diámetro inferior a tope (punta de una aguja cortada) y finalmente se adhiere y sella la conexión aguja-teflón al tapón mediante epoxi.

La composición de la tinta empleada con el catalizador para generar el electrodo es la siguiente:

RECETA	Original
Platino carbon (g)	0,32
Agua (ml)	4,8
IPA (ml)	9,6
Nafion 5% (ml)	0,46
Epoxi (ml)	0,32

Tabla 6.1.1 composición tinta catalítica

En los siguientes experimentos, se probó a eliminar el Epoxi por creerse que fuera la causa de la creación de “grumos” o acumulaciones de platino en la mezcla, aunque después se comprobó cómo era la electroforesis el causante de estos y se conectó a tierra el conducto de teflón para evitar este fenómeno, aunque se procedió con la mezcla sin epoxi debido a su buen comportamiento y adherencia a la membrana. Sin embargo, un estudio más exhaustivo mediante microscopía TEM, ha demostrado la mejor adherencia y dispersión de la mezcla de platino sobre la membrana. El % de platino de la tinta se ha ido aumentando con el fin de evitar los problemas de grumos durante la dosificación, la precipitación del Pt en la aguja, y los atascos, así como implementación de control del caudal mediante el nuevo método de impulsión.

La viscosidad de la mezcla es moderada para impulsarla fácilmente a través del conducto teflonado y la aguja de electro-spray.

Un parámetro crítico en el control del proceso de electro-spray, es el volumen del recipiente que contiene la tinta catalítica. En este sentido, dicho recipiente fue aumentado de tamaño en 2 ocasiones, ya que el caudal óptimo para alcanzar un comportamiento estacionario del electro-spray y que se hiciera de forma correcta, se ve fuertemente influenciado por los cambios de presión. Este comportamiento lo podemos entender mejor pensando en el recipiente lleno que se va vaciando poco a poco con el avance del consumo de tinta durante el electro-spray. Pues bien, esta disminución del volumen de tinta tiene como consecuencia directa un aumento del volumen vacío en la botella (gas). Por tanto, la presión del aire que está entrando en la botella está relacionada con la presión del aire en el interior de la botella, a través de la expresión de los gases ideales, como sigue:

$$P * V = P' * V'$$

Por tanto, consideramos que P es la presión a la que entra el aire en la botella y V el caudal de aire, y P' la presión del aire en el interior de la botella y V' el volumen vacío en la botella. Por tanto, a medida que aumente el volumen libre en la botella, V', menor será la variación de P' en el interior de la botella, y por tanto menor será el caudal de tinta que se expulse para hacer el electro-spray, donde un exceso de presión "atora" el sistema y deja de funcionar el electro-spray.

Un elevado volumen libre en la botella disminuye las variaciones del aire en su interior y como consecuencia, se aumenta la estabilidad a la hora de generar el electro-spray

6.2 Sistema actual de control de caudal.



Figura 6.2.1. Sistema actual de control de caudal

El sistema está compuesto por un compresor que nos da una salida constante de presión, cuyo paso de aire viene controlada por una electroválvula, un manoreductor de presión manual para el ajuste de presión a los 0,1 bar, la cual hemos determinado empíricamente que es la presión óptima de trabajo.

En el caso de tener una presión menor, estaríamos depositando menos platino del deseado por lo que la producción de las membranas se extendería en el tiempo, además de que hemos observado un ligero pandeo de la pluma creada por el electro-spray cuando no tenemos suficiente caudal por lo que también nos daría una concentración desigual de platino sobre la superficie de nuestra membrana.

6.3 Aguja de aplicación de electropray

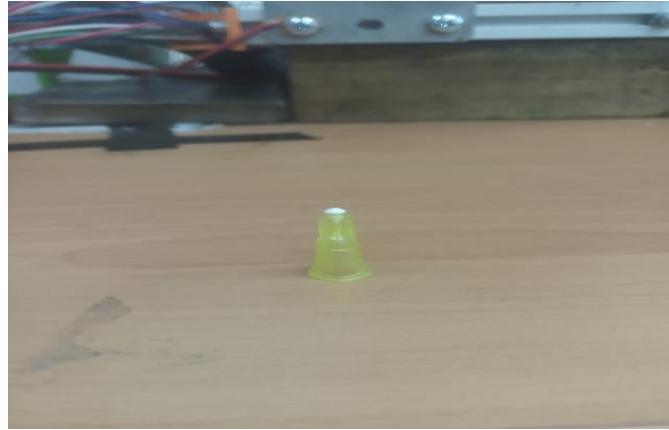


Figura 6.3.1. Aguja G30 de plástico

Esta es nuestra aguja, es una aguja comercial G30 con el cuerpo de plástico a la que le hemos extraído la aguja del canutillo ya que empíricamente hemos descubierto que el electro-spray se crea mucho mejor sin esta parte metálica. Al principio usábamos agujas comerciales metálicas íntegramente, pero se creaban deposiciones de platino en el contenedor de la aguja que hay previo a esta por lo que el caudal que llegaba al electro-spray era irregular y llegaba a taponarse la aguja tras un periodo de trabajo lo que hacía necesario parar el proceso para cambiar la aguja si estaba totalmente taponado o lavarla con alcohol para poder ponerla de nuevo.

En este sentido comentar que diferentes diámetros de aguja fueron ensayados desde las G30 a las G20, aumentando el diámetro de la aguja con el fin de disminuir el número de obstrucciones, pero a medida que se aumentaba su diámetro, además de seguir obstruyéndose la punta se perdía mucha calidad del electro-spray al producirse microgotas en vez de electro-spray



Figura 5.3.2. Agujas G20, G22, G27, G28, G30

Buena parte de los atranques observados en la punta de la aguja se debían al fenómeno de la electroforesis que se producía desde la aguja y a lo largo de todo el tubo de teflón

llegando a la alimentación. Una posible solución fue el aplicar ultrasonidos a la botella con la tinta para deshacer estos “grumos”. Sin embargo, esta solución funcionó parcialmente, pero a su vez, el ultrasonido calentaba la mezcla, con el consiguiente aumento de presión que hacía muy difícil el controlar el caudal de la tinta.

Con el cambio a agujas de plástico vimos una disminución en este fenómeno, aunque seguían produciéndose acumulaciones en la aguja. Esta vez se debía a un exceso de caudal, que, aunque muy pequeño, afectaba de tal manera que creaba una ligera acumulación de sólido en la aguja hacía necesario parar y desatascar la aguja. Una vez retirado el canutillo metálico de la aguja pudimos observar como el electro-spray obtenido era de mayor calidad formándose una “pluma” que es la manera de que la deposición del electrospray sea óptima.

7. PREPARACIÓN Y MONTAJE DE LA PEMFC

A continuación, se van a enumerar las distintas etapas que, una vez aplicado el platino y pesado la MEA para comprobar su concentración llevamos a cabo para montar la PEMFC de modo que no haya fugas de hidrógeno y todo pueda llegar a funcionar de manera óptima.

1º Debemos cortar las GDLs para adecuar su tamaño a la plantilla y pila. Las dos GDL que contiene nuestra pila son producidas en nuestro laboratorio. Se cortan las dos de idénticas dimensiones para el cátodo y ánodo.

2° Debemos realizar los agujeros de sujeción en nuestra membrana protónica una vez ya aplicado el catalizador en ambas caras. Se recorta el sobrante de la membrana para evitar que la MEA se doble y obstruya los canales de paso de aire de los platos.

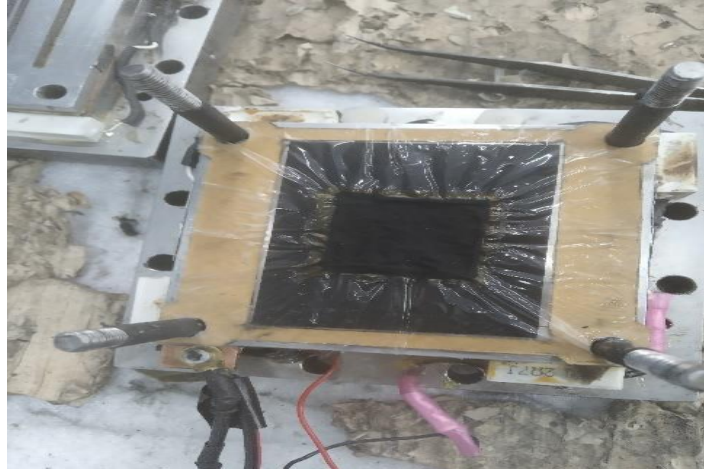


Figura 7.1. Montaje de celda

3° Aplicamos pegamento (Teflón) a la junta de papel y montamos en forma de sándwich todas las partes: 1° colector de cobre, 2° plato, 3° junta de papel 1 y GDL 1, 4° MEA, 5° junta de papel 2 y GDL 2, 7° colector de cobre 2 y plato. Todo este montaje en tipo sándwich lo realizamos sin apretar tornillos, dejaremos el Teflón secar durante 15 minutos y apretaremos.

4° Realizamos una prueba de estanquidad con nitrógeno que en caso de ser negativo deberemos desmontar la pila y aplicar más Teflón para sellar bien cualquier filtración.

8. MORFOLOGIA DEL PLATINO APLICADO

La técnica del electrospray ha sido usada para crear una metodología de preparado de electrodos de PEMFC de alto desempeño depositando una capa catalítica con concentraciones ultra bajas de platino ($0,1\mu\text{g}/\text{cm}^2$) en la capa de difusión de gases (GDLs). Los depósitos de catalizador presentan una estructuración fractal y buena dispersión del catalizador ya que resultan de acumulaciones de partículas de catalizador de partículas del tamaño de 100 nm. La motivación para optimizar el contenido de platino de la PEMFC es el de bajar el alto precio que suponen las concentraciones de catalizador sin alterar el rendimiento que este nos proporciona.

La deposición del catalizador mediante el electrospray es un método bastante adecuado para producir deposiciones nanométricas con el catalizador altamente dispersado creando un área activa larga y porosa. El método se sustenta en la electro atomización de una suspensión coloidal de partículas de catalizador en un disolvente volátil (IPA) bajo una elevada diferencia de voltaje entre la aguja desde donde se aplica la mezcla hasta la placa donde se encuentra la membrana protónica. El resultado de esto es una dispersión en spray de la mezcla formando un cono de Taylor en la punta de la aguja. Durante el viaje desde la punta de la aguja hasta la deposición en la membrana protónica la carga de la dispersión previene la coagulación de la mezcla y el disolvente volátil se evapora, el desbalance entre la tensión superficial y las fuerzas electrostáticas alcanza un valor límite (límite de Rayleigh) que causa la aparición del cono de Taylor a la salida de la aguja. Si el trayecto desde la aguja hasta la membrana protónica es el suficiente para que el disolvente volátil se evapore se consigue que partículas secas de catalizador se depositen sobre la membrana protónica.



Figura 8.1. Comparativa MEA fabricada por pincel vs MEA fabricada por electrospray

A nivel macroscópico podemos observar como la MEA producida por electrospray es más homogénea y estable que aquella producida por aplicación del catalizador mediante pincel manual.

La capa catalítica está conformada por estructuras fractales que han sido construidas por la agregación de partículas individuales de catalizador seco. Estas estructuras formadas por la deposición del electrospray tienen un tamaño característico de 100nm formando cúmulos dendríticos. El pequeño tamaño de estas acumulaciones hace que queden expuestas al gas aumentando así la superficie activa de nuestro catalizador.

A nivel microscópico podemos observar la diferencia gracias a las fotografías proporcionadas por el SEM.

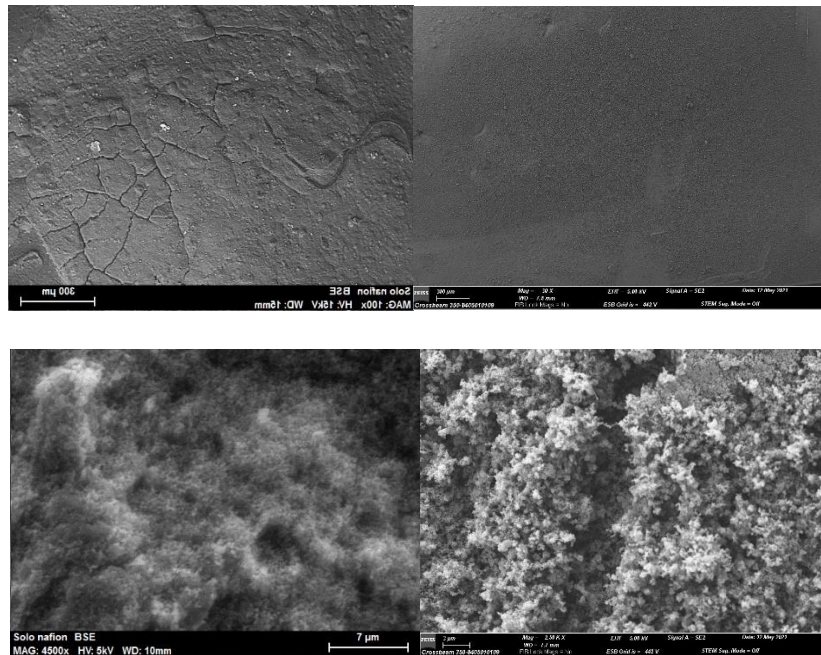


Figura 8.2 imágenes al microscopio de electrodos fabricados con solo Nafión por pincel (izquierda) vs electro spray (derecha)

En la figura 7.2 podemos hacer la comparativa microscópica de las membranas fabricadas con Nafión mediante aplicación con pincel contra las MEAs a las que se le ha aplicado el platino mediante electro spray. Como podemos ver en las MEAs fabricadas por pincel hay numerosas grietas en la superficie del catalizador aplicado mientras que aquella fabricada mediante aplicación con electro spray presentan una superficie mucho más homogénea y lisa lo que repercutirá de forma positiva en el funcionamiento de la membrana. Con los aumentos del microscopio de electrodos podemos percibir la estructura fractal y ordenada de aquellas fabricadas mediante aplicación con electro spray.

Es notoria la diferencia de estructuración del platino aplicado de las MEAs fabricadas con pincel respecto a las MEAs fabricadas mediante electro spray presentando estas últimas una alta ordenación y estructura fractal aumentando así el área efectiva para la reacción y el consiguiente aumento de efectividad al usar esta membrana frente a la otra.

Esta diferencia de morfología repercutirá sensiblemente en el rendimiento de la pila, estabilidad y durabilidad, puesto que esas grietas hacen que se produzca una ruptura de

la estructura del electrodo con la consiguiente pérdida de platino durante las horas de funcionamiento en la pila aspecto que se verá en gran parte mitigado debido a esta aplicación del platino mediante electrospray por la estructuración y homogeneidad del catalizador aplicado.

El comportamiento hidrofóbico de la MEA fabricada es el deseado para implementar en nuestras membranas protónicas para un correcto funcionamiento de la pila ya que el resultado de nuestra reacción entre el oxígeno y el hidrogeno nos proporciona agua que debe ser extraída de la pila para el correcto funcionamiento de esta.

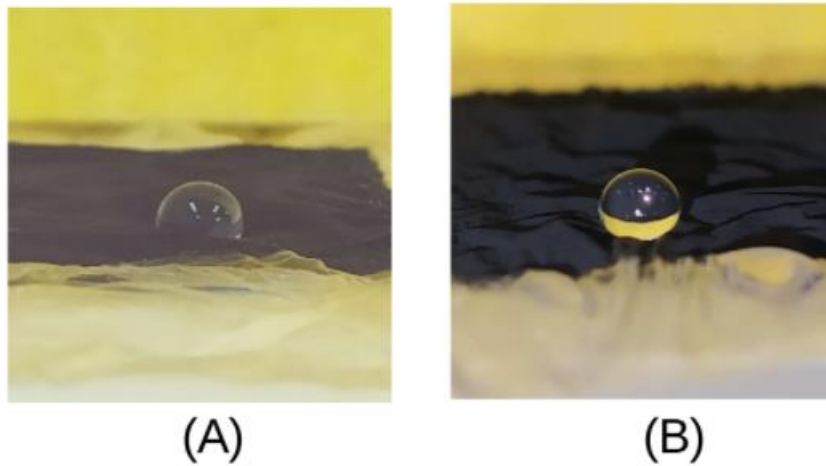


Figura 8.3 Ángulo de contacto de una gota de 30 microlitros en contacto con la superficie con las tintas de Nafión (A) y Nafión-Epoxy (B)

9. CURVAS DE POLARIZACION

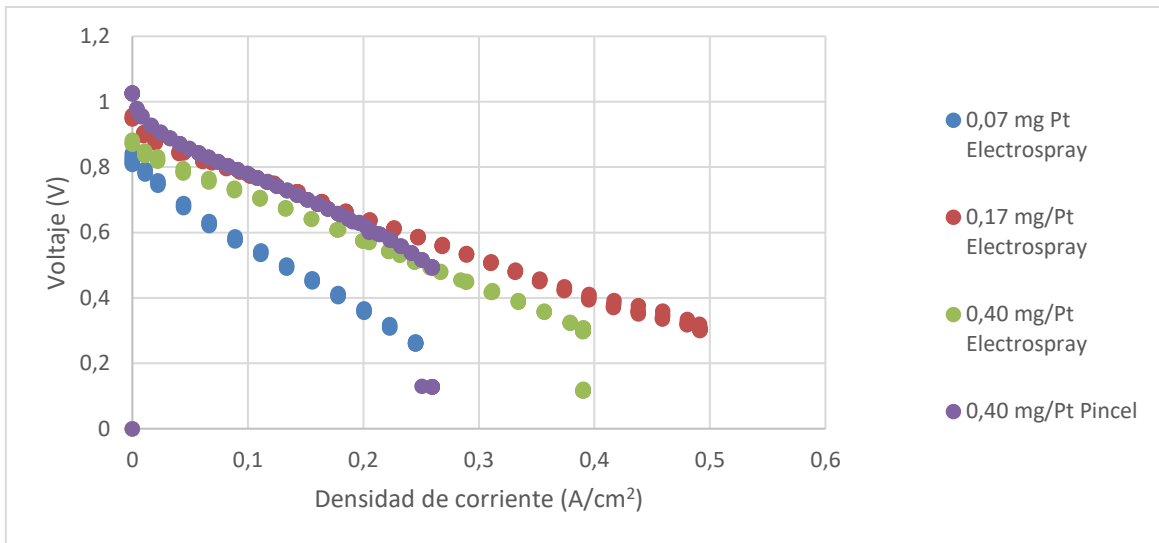


Tabla 9.1 Voltaje vs Densidad corriente de las MEAs fabricadas

Aquí podemos ver una rápida comparación de las diferentes concentraciones con las que hemos tratado las membranas protónicas y su posterior desempeño dentro de la PEMFC.

Buscamos optimizar el % de platino soportado por la membrana protónica, como vemos en la gráfica la membrana que mejor comportamiento presenta es la membrana que contiene 0,17 mgPt/cm². Vemos como para similares densidades de corriente es la que nos otorga un mayor voltaje. Podemos decir que con nuestra membrana protónica y nuestra máquina de electro spray el contenido óptimo de platino en cuanto a rendimiento estará en torno al valor de 0,17 mg Pt/cm²

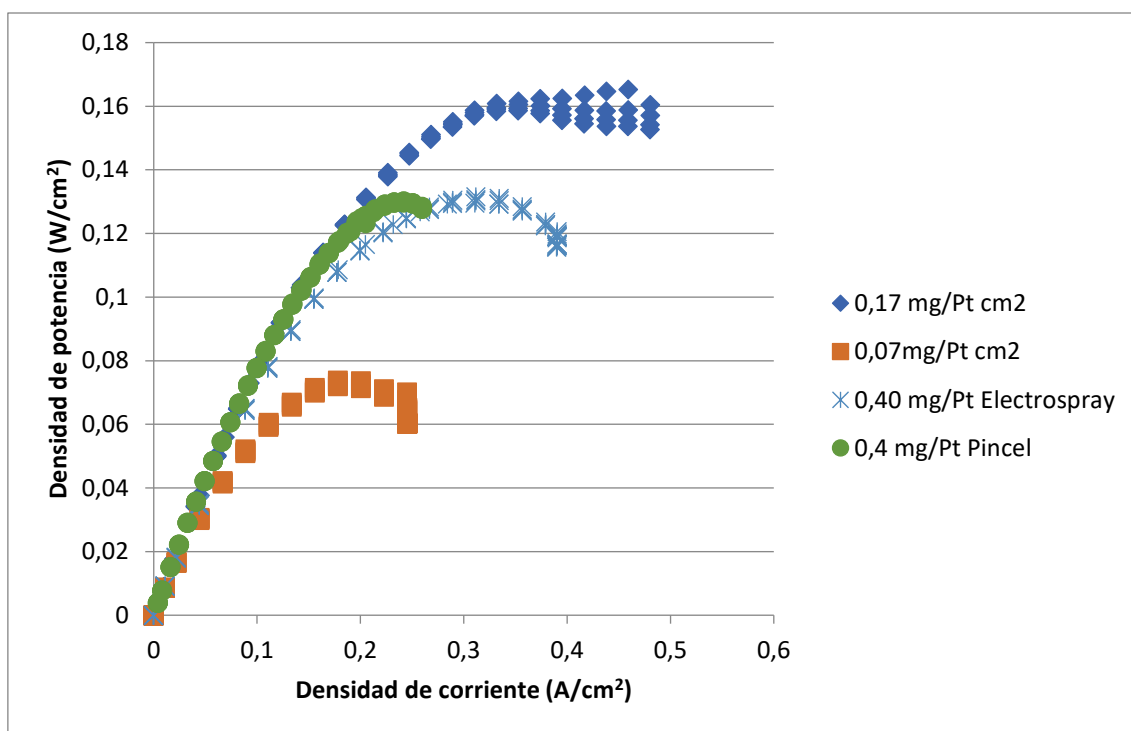


Tabla 9.2 Densidad de potencia vs Densidad de corriente de las MEAs fabricadas

En el caso de hacer la representación de densidad de potencia vs densidad de corriente la membrana con 0,17 mg Pt/cm2 sigue siendo la de mejores resultados. Siendo alrededor de esta cifra de concentración nuestro punto óptimo.

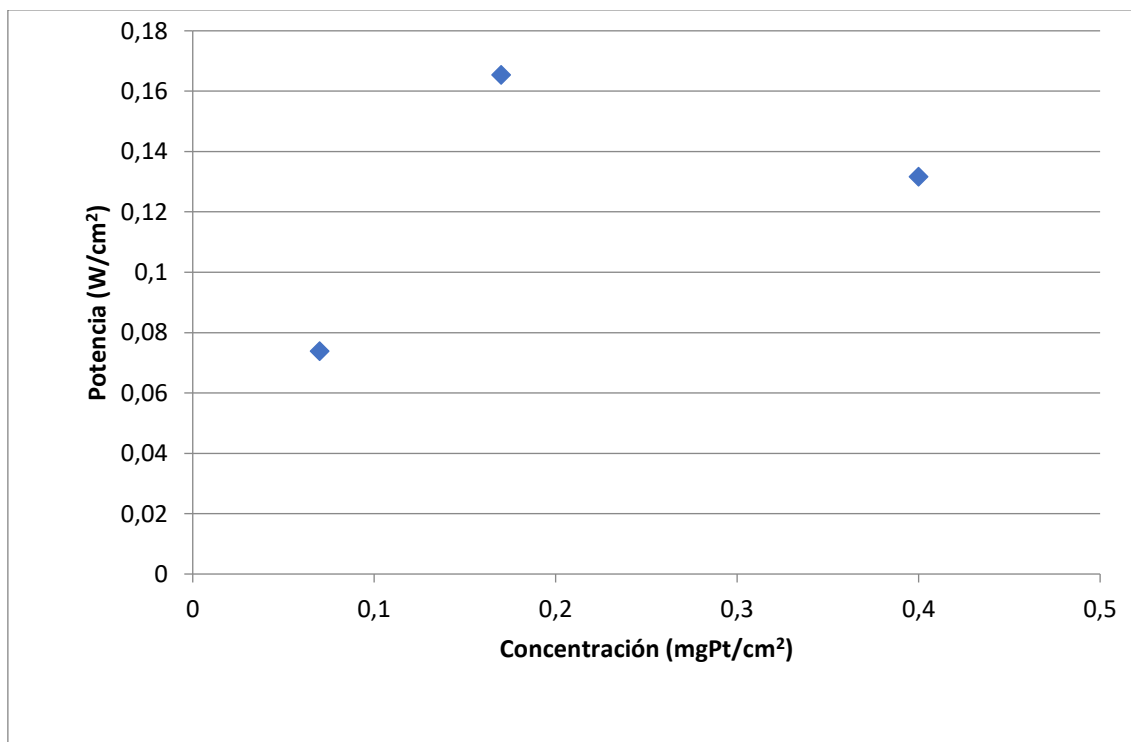


Tabla 9.3 Potencia vs Concentración de platino de las MEAs fabricadas

Por último, representamos nuestra potencia máxima obtenida frente a la concentración y una vez más comprobamos lo que veíamos en las anteriores representaciones, la membrana protónica con 0,17 mg Pt/cm² es la que mayor potencia máxima nos proporciona.

10. CONCLUSIONES

El objetivo principal de este proyecto era el de optimizar el % de platino de la membrana protónica de una PEMFC. Para realizar una correcta aplicación del platino hemos desarrollado y perfeccionado una técnica de aplicación del catalizador, el electrospray. Con esta técnica podemos mejorar la aplicación del costoso catalizador, aplicando menos y mejor para un mayor desempeño de la membrana protónica, así como la automatización del proceso de aplicación del platino la cual repercutirá en una mayor reproducibilidad de las MEAs, también se ha de tener en cuenta la disposición macroscópica y microscópica que el electrospray deja sobre la MEA. Se han realizado comparativas microscópicas mediante el microscopio de barrido de electrones para comprobar que la técnica del electrospray nos proporcionaba mayor uniformidad y mejores características de la deposición del catalizador frente al método tradicional de aplicación mediante pincel así como en un notable ahorro en la cantidad de platino utilizada en cada MEA quedando así optimizada esta variable lo cual era el propósito de este proyecto.

Una vez confirmado este método como ventajoso frente al tradicional se ha procedido a optimizar el contenido de la MEA. Para ello se han realizado MEAs con diferentes concentraciones para probar su rendimiento. El valor óptimo de rendimiento de las MEAs se ha visto en torno a 0,2 mg Platino/cm². Los parámetros que hemos utilizado para cuantificar que MEA era superior en rendimiento han sido el voltaje (V), la densidad de potencia (w/cm²) y la potencia (w/cm²) desarrollada por estas MEAs.

11. BIBLIOGRAFÍA.

- [**Deghani: 2013**] Deghani Mobarake, M., Karami, R. “A new gas diffusion electrode (GDE) with a better O₂ reduction electrocatalysts with very low Pt contents via Nano-Sized PT-Coated Nafion”, *Journal of Petroleum Science and Technology*, 72, 67-72 (2013)
- [**Bhavana: 2021**] Joshi, B., Samuel, E., Kim, Y.-i., Yarin, A. L., Swihart, M. T., Yoon and S. S., “Electrostatically Sprayed Nanostructured Electrodes for Energy Conversion and Storage Devices.” *Advanced Functional Materials*, 31, 14-31, (2021)
- [**Change: 2006**] Change, Min-Hsing, Falim Chen and Nai-Sieng Fang, “Analysis of membraneless Fuel cell laminar Flow in a Y-shaped Microchannel”, *ROC Electrochimica, Acta* 52, 7270–7277, (2006)
- [**Eman: 2008**] Okel, Eman & Schaar, B. & Kanoun and Olfa, “Simultaneous Measurement of Bulk and Contact Resistance of Conductive Materials for Fuel Cells”, *Conference Record - IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, 1465, 1462-1465. (2008)
- [**Elmer: 2019**] Theo Elmer, Markworall, Shangi Wen and Saffa Riffat “Fuel cell technology for domestic built environment applications”, *Renewable and sustainable energy Reviews*, volumen 42, 913-931 (2019)
- [**Harold: 2019**]: H. D. Wallace, Jr. “Fuel Cells: A Challenging History” *Substantia*, 435, 83-97, (2019)
- [**Harry: 2018**] Handige Harry “Fuel cell”, *Wikipedia public Domain* (2018)
- [**Heile: 2003**] Heile and Sossima “Fuel Cell Materials and components” *Acta Materialia*, Volume 51, 5981-6000, (2003).
- [**Hsieh: 2006**] Hsieh, Show-Shing, Sheng-Hang Yang, Jenn-Kum Kwo, Chin-Feng Huang and Huang-Hsiu Isai, “Parameters on the performance of Micro Pemfcs with difference Flow fields”, *Energy Conversion and Management*, Volume 47, 1868-1878, (2006).
- [**Metha: 2003**] Metha, Viral and Joyce Smith Copper, “Review and analysis of PEM fuel cell design and Manufacturing”, *Journal of Power Sources*, 114, 32-53, (2003).
- [**Motowaka: 2004**] Motowaka, Shinji, Mohamed Mohamedi, Toshiyuki Momma, Suichi Shoji and Tesuya Osaka “MEMS-Based Design and Fabrication of a new concept Micro direct Methanol Fuel cell”, *Japan Electrochemistry Communications*, 600, 562-565, (2004)
- [**Li: 2006**] Xiang Li, Shuting Shen, Yuye Xu, Ting Guo, Hongliang Dai and Xiwu Lu, “Application of membrane separation processes in phosphorus recovery: A review”, *Science of The Total Environment*, 767, 144-346, (2021)
- [**Lister: 2004**] Lister and S.G. Malean. “PEM Fuel cell electrode”, *Journal of Power Sources*, 130, 61-76, (2004)
- [**Pfrang: 2009**] A. Pfrang, “Fuel cell testing” *GIT Laboratory Journal Europe*, Volume 13, 42-44, (2009)
- [**Smitha: 2005**] Smitha, B.S. Sridher and A.A. Khan. “Solid Polymer Electrolyte Membranes for fuel cell applications”, *Journal of Membrane Science*, 259, 10–26 (2005)

[**Spiegel: 2007**] Colleen Spiegel, “Designing and building fuel cells”, McGraw Hill, 496, 14-108, (2007)

12. INDICE DE FIGURAS

Figura 2.0.1. Celda PEMFC_____	8
Figura 3.0.1. Funcionamiento pila de combustible de hidrogeno_____	10
Figura 3.3.1. Funcionamiento de la PEMFC_____	14
Figura 3.5.1. Montaje de celda_____	17
Figura 5.0.1 Introducción a electro spray_____	21
Figura 5.1.1. Electroforesis inducida en conducto transportador_____	25
Figura 6.0.1. Esquema del equipo utilizado_____	26
Figura 6.0.2. Maquina 3D modificada_____	26
Figura 6.0.3. Electro spray creado_____	27
Figura 6.0.4. Conducto transportador del catalizador_____	28
Figura 6.1.1. Tanque contenedor de disolución_____	29
Figura 6.2.1. Sistema actual de control de caudal_____	31
Figura 6.3.1. Aguja G30 de plástico_____	32
Figura 6.3.2. Agujas G20, G22, G27, G28, G30_____	33
Figura 7.1. Montaje de nuestra celda_____	34
Figura 8.1. Comparativa MEA fabricada por pincel vs MEA fabricada por electro spray_____	35
Figura 8.2 Imágenes al microscopio de electrodos fabricados con solo Nafión por pincel (izquierda) vs electro spray (derecha) _____	36
Figura 8.3 Ángulo de contacto de una gota de 30 microlitros en contacto con la superficie con las tintas de Nafion (A) y Nafion-Epoxy (B)_____	37
Figura 9.3 Potencia vs Concentración de platino de las MEAs fabricadas_____	35

13. INDICE DE TABLAS

Tabla 5.0.2 Ajuste %Pt por pasada_____	21
Tabla 5.0.3 Ajuste tiempo código G_____	22
Tabla 5.0.4 Calculo %Pt aplicado_____	23
Tabla 6.1.1 composición mezcla utilizada_____	25
Tabla 9.1 Voltaje vs Densidad corriente de las MEAs fabricadas_____	38
Tabla 9.2 Densidad de potencia vs Densidad de corriente de las MEAs fabricadas_____	39
Tabla 9.3 Potencia vs Concentración de platino de las MEAs fabricadas_____	39

Anexo: Código de programación de la maquina 3D

La tecnología que se ha desarrollado para poder llevar a cabo este proceso es similar a una impresora 3D, rigiéndose nuestra maquina por el mismo código libre de funcionamiento que las maquinas 3D comerciales. Es en este código y sabiendo el porcentaje de platino que se aplica en una pasada donde deberemos de programar cuantas pasadas debemos de darle a la membrana para que llegue a un % deseado de platino aplicado. El código que utilizaremos será el código G, para entender un poco este código vamos a explicar brevemente su nomenclatura:

Letra	Significado
G	Movimiento
X	Distancia horizontal (eje X)
Y	Distancia vertical (eje Y)
Z	Profundidad (eje Z)
F	Tasa de alimentación (feed rate)
S	Velocidad de giro del cabezal
T	Sección de herramientas
M	Funciones de miscelanea
I, J	Centro incremental de un arco
R	Radio de un arco

Tabla Anexo Nomenclatura código G

Será necesario escribir un código para cada membrana según las especificaciones de tamaño (cm²) y % de Pt deseado. Un ejemplo del código utilizado para una membrana de 4,2x5,6 cm sería el siguiente:

```
$H
G21
G17
M43
M46
```

(Bombeo inicial ESPERA DE 5 MINUTOS Y DESPUES 2 CON ELECTROSPRAY)

G90

G0 X70 Y30 Z79 F3500

M45

G91

G1 B0.8 F0.1

G90

G0 Y170 F3500

M42

G91

G1 B0.2 F0.1

G90

Este bombeo inicial lo hacemos para poner en marcha nuestra maquina y solucionar los problemas que no son estacionarios, es decir, llenar el canutillo de mezcla si estuviera vacío y ajustar el caudal de mezcla al optimo para realizar el electro-spray, estos dos ajustes se hacen sin llegar a conectar el electro-spray. El sistema de bombeo de caudal y control de este lo veremos adelante pues es extenso.

Por último, conectamos el electro-spray y tenemos un tiempo para ver si lo realiza correctamente sin aplicar nada a la membrana, una vez concluido estos pasos con éxito se pasa a aplicar el platino a la membrana.

(Patrón 40 Pasadas 3 horas y 33 minutos)

G90

G0 X147 Y214 F3500

G91

G1 Y56 B0.0560 F100

G0 X5.25 F3500

G1 Y-56 B0.0560 F100

G0 X5.25 F3500

G1 Y56 B0.0560 F100

G0 X5.25 F3500

G1 Y-56 B0.0560 F100

G0 X5.25 F3500

G1 Y56 B0.0560 F100
G0 X5.25 F3500
G1 Y-56 B0.0560 F100
G0 X5.25 F3500
G1 Y56 B0.0560 F100
G0 X5.25 F3500
G1 Y-56 B0.0560 F100
G0 X5.25 F3500
G1 Y56 B0.0560 F100
G90
G90
G0 X147 Y214 F3500
G91
G1 X42 B0.0420 F100
G0 Y5.6 F3500
G1 X-42 B0.0420 F100
G0 Y5.6 F3500
G1 X42 B0.0420 F100
G0 Y5.6 F3500
G1 X-42 B0.0420 F100
G0 Y5.6 F3500
G1 X42 B0.0420 F100
G0 Y5.6 F3500
G1 X-42 B0.0420 F100
G0 Y5.6 F3500
G1 X42 B0.0420 F100
G0 Y5.6 F3500
G1 X-42 B0.0420 F100
G0 Y5.6 F3500
G1 X42 B0.0420 F100
G0 Y5.6 F3500
G1 X-42 B0.0420 F100
G0 Y5.6 F3500
G1 X42 B0.0420 F100
G0 Y5.6 F3500

G90

Este tramo de código se repite las veces necesarias para obtener la concentración deseada sobre la cara de la membrana. La primera parte de este último código representa las pasadas del electro-spray horizontalmente mientras que la segunda parte se compone de pasadas verticales.

(Terminando)

M46

G0 X315 F3500

M43

G0 Y335 F3500

M18

Por último, cuando termina las pasadas desconecta el electro-spray y vuelve a la posición de "casa" donde empezó para poder retirar la aguja y lavarla y poder retirar la membrana.

Este código está escrito para la última fase de la máquina, es decir cuando controlamos el caudal mediante la electroválvula, el compresor y el caudalímetro. Cuando el caudal estaba controlado por el émbolo todo era más complejo debido a los problemas que este tipo de impulsión daba y que además el código debía contener las ordenes al embolo.