Capítulo 1 - Pilas de Combustible de Baja Temperatura

Efecto de la presencia de nitrógeno en el comportamiento electroquímico de carbones nanomoldeados como electrodos de supercondensadores

María José Mostazo López[1], Ramiro Ruiz Rosas[1], Alberto Castro-Muñiz[2], Hirotomo Nishihara[2], Takashi Kyotani[2], Emilia Morallón[2], Diego Cazorla Amorós[1]

[1]Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Apartado 99, 03080 Alicante, España
[2]Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Universidad de Tohoku, Sendai, Japón.
[3]Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Apartado 99, 03080 Alicante, España

RESUMEN: *Se ha analizado el comportamiento electroquímico de dos carbones nanomoldeados obtenidos a partir de plantillas de zeolita (ZTCs) para su uso como electrodos de supercondensadores. Los ZTCs se obtuvieron por depósito químico en fase vapor de distintos precursores en una zeolita infiltrada con alcohol polifurfurílico. Se utilizó acetonitrilo como precursor de ZTC dopado con nitrógeno y acetileno para sintetizar ZTC. Los dos materiales carbonosos presentan elevada microporosidad (2800-3600m2/g). N-ZTC tiene un contenido elevado de nitrógeno (3.7 at.%), principalmente en forma de nitrógeno cuaternario. La química superficial de este material carbonoso es responsable del extraordinario comportamiento de N-ZTC como electrodo de supercondensadores, ya que proporciona elevada densidad energética (7.5 Wh/kg)y genera una potencia máxima de 190 kW/kg en medio acuoso.*

ABSTRACT: *The electrochemical performance of two different zeolite-templated carbons (ZTCs) is analyzed for their use as electrodes for supercapacitors. ZTCs were obtained by chemical vapor deposition of different precursors on a polyfurfuryl alcohol infiltrated zeolite. Acetonitrile was used for synthesis of nitrogen-doped ZTC and acetylene for ZTC. Both carbon materials evidences large microporosity (2800-3600m^2/g). N-ZTC shows a high nitrogen content (3.7 at.%), mainly as quaternary nitrogen. The surface chemistry of this carbon material is responsible of the extraordinary performance of N-ZTC as electrode for supercapacitor, since provides high energy density (7.5 Wh/kg) while generating a maximum power of 190 kW/kg.*

Palabras clave: *supercondensadores, carbones nanomoldeados, dopado, nitrógeno, química superficial*
Keywords: *supercapacitors, templated carbons, doping, nitrogen, surface chemistry*

1. INTRODUCCIÓN

Los supercondensadores son dispositivos que almacenan energía mediante fenómenos electrostáticos entre los iones de un electrolito y la superficie de un electrodo en la doble capa eléctrica que aparece en la interfase electrodo-disolución. Los supercondensadores que utilizan electrolitos acuosos suponen una alternativa más económica y sostenible que los basados en electrolitos orgánicos. No obstante, es necesario mejorar sus prestaciones para obtener densidades energéticas cercanas a las obtenidas en medio orgánico [1]. Una de las estrategias principales para aumentar la densidad energética consiste en utilizar un voltaje de celda superior y en aumentar la capacidad de los electrodos. Para esto, se puede modificar la química superficial del material carbonoso, ya que la introducción de grupos oxigenados y nitrogenados en la superficie de los mismos permite generar pseudocapacidad y aumentar la mojabilidad, la conductividad eléctrica y la estabilidad electroquímica del material, por tanto, aumentar el voltaje de la celda correspondiente [2].

Los materiales carbonosos nanomoldeados obtenidos utilizando una zeolita como plantilla son una opción interesante como electrodos de supercondensadores debido a que combinan una elevada superficie específica con una microporosidad de baja tortuosidad y altamente interconectada. Debido a la elevada reactividad de su estructura, es posible generar mediante electrooxidación una gran cantidad de grupos funcionales oxigenados electroactivos que dota a estos materiales con una gran pseudocapacidad. Sin embargo, su estructura es frágil, presentando baja estabilidad térmica y electroquímica. La incorporación de nitrógeno podría mejorar sus propiedades; sin embargo, los post-tratamientos de dopado para introducir grupos nitrogenados habitualmente deterioran la estructura de estos materiales. Por tanto, deben utilizarse distintas estrategias, como la preparación del material nanomoldeado partiendo directamente de un precursor que contenga nitrógeno.

Los objetivos principales de este trabajo son: (i) preparar materiales carbonosos nanomoldeados utilizando un precursor rico en nitrógeno y (ii)

estudiar el comportamiento de estos materiales como electrodos de supercondensadores en medio ácido en comparación con materiales carbonosos nanomoldeados no dopados. l

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de materiales carbonosos nanomoldeados

Se han preparado dos materiales carbonosos nanomoldeados utilizando distintos precursores: acetileno, para la obtención de ZTC, y acetonitrilo, para la obtención de N-ZTC. Las condiciones de síntesis de cada uno de los materiales se especifican a continuación:

i. ZTC [3]. Este material se obtuvo por depósito químico en fase vapor utilizando acetileno, en un reactor de cuarzo vertical a 600ºC bajo flujo de nitrógeno (150mL/min) sobre una zeolita Y. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico a 900ºC durante 3 horas bajo flujo de nitrógeno.

ii. N-ZTC [4]. Este material se obtuvo por depósito químico en fase vapor utilizando acetonitrilo, en un reactor de cuarzo vertical a 850ºC bajo flujo de nitrógeno (150mL/min) sobre una zeolita Y infiltrada con alcohol polifurfurílico. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico a 900ºC durante 1 hora bajo flujo de nitrógeno.

2.2. Caracterización fisicoquímica.

La química superficial de los materiales se caracterizó mediante XPS (VG-Microtech Multilab 3000, ánodo de Al) y desorción a temperatura programada, realizada con un espectrómetro de masas (Thermostar, Balzers, GCD 300 T3) acoplado a una termobalanza (SDT-600).

Las propiedades texturales de los materiales se caracterizaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196ºC (Autosorb-6b, Quantachrome).

2.3. Caracterización electroquímica

Los materiales se caracterizaron utilizando celdas electroquímicas de dos y tres electrodos, utilizando H_2SO_4 1M en ambos casos. Los electrodos se prepararon mezclando el material con negro de acetileno y teflón como aglomerante (proporción 90:5.5).

Para la caracterización en celda de tres electrodos, el electrodo de trabajo se preparó conformando el material aglomerado en forma circular (~9mg de fase activa en una superficie de 1.5 cm^2), y posteriormente se soportó sobre un colector de oro. Como contraelectrodo, se emplearon 20mg de un carbón activado de elevada superficie específica y un colector de oro. Ambos electrodos se colocaron enfrentados y separados por una membrana de nylon. Se empleó Ag/AgCl/KCl (3M) como electrodo de referencia. Los materiales se caracterizaron mediante Voltametría Cíclica (VC).

Los materiales también se caracterizaron en celda de dos electrodos utilizando configuraciones simétricas. Se prepararon dos electrodos (área superficial: 0.196 cm^2) de cada material de ~1.3 mg de fase activa y ~0.2 mm de espesor. Los electrodos se soportaron en ambos casos sobre colectores de acero, y se presionaron uno contra el otro, separados por una membrana de nylon. En el caso del condensador de ZTC, los electrodos se electrooxidaron de forma controlada previamente al montaje del supercondensador. Se realizaron cuatro voltagramas cíclicos en el intervalo de potencial 0-0.8 V en una celda de tres electrodos.

Los dispositivos se caracterizaron mediante voltametría cíclica y ciclos de carga-descarga galvanostáticos (CDG), de 1 a 20 A/g. Para evaluar la estabilidad del condensador se realizaron 25000 ciclos de CDG a 5 A/g a un voltaje de 1.2V. Los valores de capacidad y energía se determinaron a 1 A/g y 1.2V. La potencia máxima se calculó a partir de la caída óhmica.

Las medidas de VC se realizaron en un potenciostato Autolab PGSTAT302 y las de CDG se realizaron en un potenciostato Arbin SCTS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización fisicoquímica

La Tabla 1 muestra las propiedades texturales y la composición superficial de los materiales ZTC y N-ZTC. Ambos materiales presentan elevada microporosidad, siendo mayor la superficie específica en el caso del ZTC. Además, presentan un contenido similar de oxígeno, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante DTP. N-ZTC tiene un contenido elevado de nitrógeno (Tabla 1), que se encuentra principalmente en forma de nitrógeno cuaternario (401 ± 0.2 eV) y, en menor medida, como piridinas (398.6 ± 0.2 eV) (Figura 1).

Tabla 1. Propiedades texturales y composición superficial en N de las muestras ZTC y N-ZTC.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	N_{XPS} (at.%)	$CO_{2,DTP}$ (µmol/g)	CO_{DTP} (µmol/g)
ZTC	3600	-	470	2330
N-ZTC	2800	3.7	340	2330

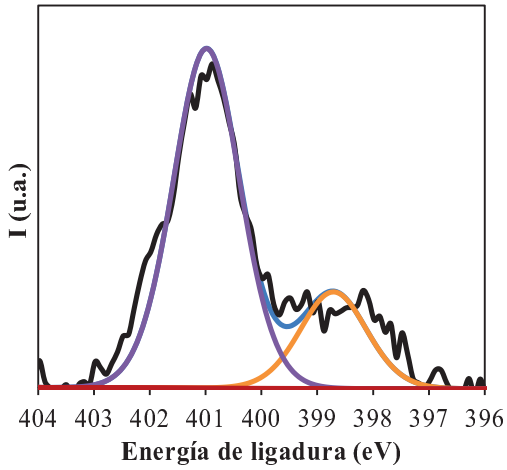


Fig. 1. Deconvolución del pico N1s del XPS de N-ZTC.

La Figura 2 presenta los voltagramas cíclicos de los materiales en una ventana de potencial en la que son estables (no se dan procesos importantes de oxidación o degradación). En la Tabla 2, se recogen la capacidad gravimétrica y la capacidad superficial de los electrodos, obtenidas a partir de los voltagramas. N-ZTC presenta mayor capacidad gravimétrica que ZTC; teniendo en cuenta que la superficie específica es menor y que, por tanto, la capacidad superficial es mayor, esta diferencia debe estar asociada con la presencia de nitrógeno cuaternario en la superficie de N-ZTC, que permite aumentar la mojabilidad del material y mejorar la conductividad. Por otro lado, se puede apreciar que en N-ZTC hay contribuciones de pseudocapacidad que no aparecen en ZTC (E<0.2 V).

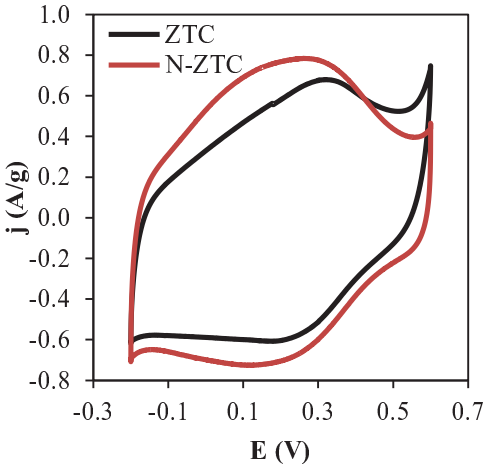


Fig. 2. voltagrama cíclico obtenido en el tercer ciclo de los electrodos KUA y KUA-N en el intervalo de potencial de -0.2 a 0.6V. 1M H_2SO_4. v = 2mV/s.

Tabla 2. Capacidad de las muestras iniciales (gravimétrica y superficial) de las muestras iniciales y de las muestras electrooxidadas (gravimétrica) obtenidas mediante voltametría cíclica.

Muestra	C_0 (F/g)	C_0/S_{BET} (mF/m^2)	$C_{1.0V}$ (F/g)
ZTC	221	61	437
N-ZTC	270	96	374

Para analizar la estabilidad de los materiales, se realizaron voltagramas cíclicos a mayores potenciales. La elevada reactividad de estos materiales conduce a la electrooxidación del mismo, de manera que se produce un aumento significativo de la pseudocapacidad. La Figura 3 muestra los voltagramas cíclicos de los materiales tras ser electrooxidados mediante voltametría cíclica hasta 1.0 V. Las curvas de VC evidencian que la electrooxidación no es idéntica en ambos materiales, sino que se generan grupos funcionales electroactivos diferentes. La pseudocapacidad generada en el caso de ZTC es superior a la de N-ZTC y, por tanto, proporciona valores de capacidad superiores (Tabla 2, columna $C_{1.0V}$). La mayor resistencia a la oxidación de N-ZTC se puede asociar con la presencia de grupos funcionales nitrogenados en el borde de las láminas de grafeno del material, que aumentan su estabilidad electroquímica.

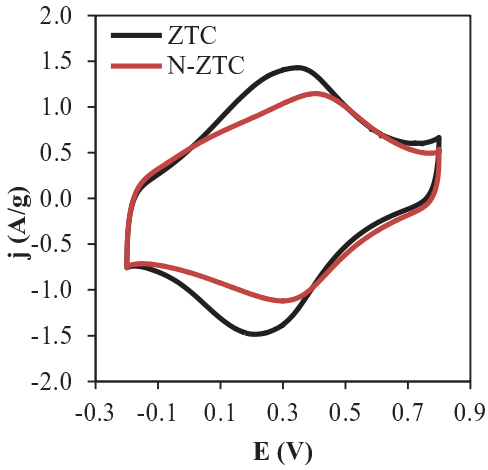


Fig. 3. 3r voltagrama cíclico de los electrodos ZTC y N-ZTC electrooxidados en el intervalo de potencial de -0.2 a 0.8V. 1M H_2SO_4. v = 2mV/s.

Los materiales se caracterizaron electroquímicamente en celda de dos electrodos, para analizar su comportamiento como electrodos de supercondensadores simétricos. La Figura 4 muestra ciclos de CDG a 1 A/g obtenidos a 1.2V y en la Tabla 3 se recogen los valores de capacidad gravimétrica y energía calculados a partir de los mismos. Cabe destacar que, a esta densidad de corriente, N-ZTC y ZTC presentan valores de capacidad muy similares; sin embargo, la energía de

N-ZTC es superior. Esto evidencia un comportamiento más eficiente en el caso de N-ZTC como electrodo de supercondensadores.

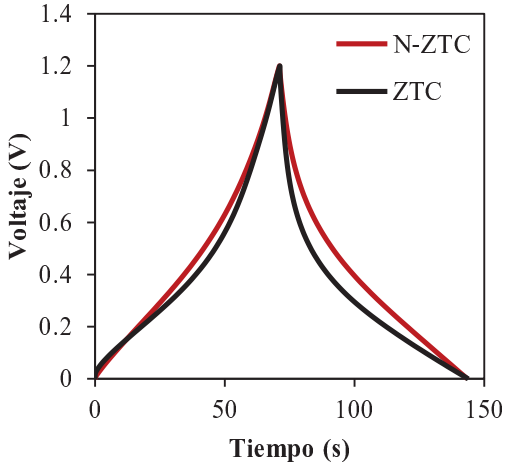


Fig. 4. Ciclos galvanostáticos de carga-descarga de los supercondensadores asimétricos ZTC y N-ZTC. 1M H_2SO_4. j= 1 A/g. 1.2V.

Tabla 3. Capacidad gravimétrica, energía y potencia obtenida de los experimentos cronopotenciométricos a 1 A/g de la figura 4.

Muestra	C (F/g)	E (Wh/kg)	P (kW/kg)
ZTC	60	5.8	28
N-ZTC	60	7.5	122

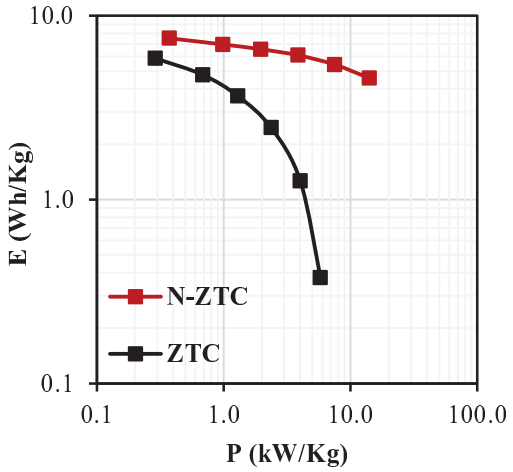


Fig. 5. Diagrama de Ragone de los supercondensadores simétricos ZTC y N-ZTC. 1M H_2SO_4.

La Figura 5 presenta el diagrama de Ragone de los supercondensadores de ZTC y N-ZTC. De nuevo, N-ZTC presenta una energía superior a la de ZTC. Además, retiene una elevada densidad energética incluso cuando se incrementa la notablemente la potencia a valores superiores a 10 kW/kg, mostrando una potencia máxima de 190 kW/kg, aproximadamente cuatro veces superior a la obtenida para ZTC. Este aumento de potencia está asociada al elevado contenido en nitrógeno cuaternario de N-ZTC, que aumenta la conductividad eléctrica del material, de manera que disminuye la resistencia global del dispositivo.

4. CONCLUSIONES

Se han comparado las propiedades electroquímicas de dos carbones obtenidos por nanomoldeo con distinta superficie específica y química superficial. La presencia de nitrógeno cuaternario en N-ZTC proporciona mayor capacidad gravimétrica y superficial. Además, los dos carbones presentan distinta electroactividad. N-ZTC presenta mayor resistencia a la electro-oxidación que ZTC, generando una menor cantidad de grupos oxigenados electroactivos tras la electrooxidación y, además, formando únicamente grupos funcionales electroactivos a potenciales superiores a 0.2V.

Además, N-ZTC presenta un mejor comportamiento que ZTC como electrodo de supercondensadores debido principalmente a la mejora de la conductividad, que permite mantener una densidad energética elevada a elevada potencia.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del MINECO (proyectos CTQ2015-66080-R, MAT2013-42007-P, JCI-2012-12664) y de la Generalitat Valenciana (PROMETEO/2013/038 y PROMETEOII/2014/010). MJML agradece a la Generalitat Valenciana por el contrato VALi+d (ACIF/2015/374).

Bibliografía

[1] F. Béguin, E. Frackowiak, *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*, Ed. CRC Press: Boca Raton FL, 2010.
[2] D. Salinas-Torres, S. Shiraishi, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Carbon 82 (2015) 208-213.
[3] H. Itoi, H. Nishihara, T. Kogure, T. Kyotani, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 1165-1167.
[4] H. Nishihara, P-X. Hou, L-Z. Li, M. Ito, M. Uchiyama, T. Kaburagi, A. ikura, J. Katamura, T. Kawarada, K. Mizuuchi, T. Kyotani, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 3189-3196.

Mejora del comportamiento electroquímico de carbones activados mediante generación de grupos funcionales nitrogenados en condiciones suaves

María José Mostazo López[1], Ramiro Ruiz Rosas[1], Emilia Morallón[2], Diego Cazorla Amorós[1]

[1]Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Apartado 99, 03080 Alicante, España
[2]Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Apartado 99, 03080 Alicante, España

RESUMEN: *Se ha realizado la funcionalización con nitrógeno de un carbón activado de elevada microporosidad (S_{BET}>3000m^2/g) en condiciones suaves mediante dos estrategias diferentes. La primera consistió en un protocolo de modificación de tres etapas para generar amidas. La segunda aproximación se llevó a cabo mediante una etapa de reacción del material carbonoso de partida con un reactivo que contiene nitrógeno en condiciones suaves. Ambos tratamientos produjeron carbones activados funcionalizados con nitrógeno con un contenido elevado del mismo (~4 at.%) y una elevada superficie específica (2000-3000 m^2/g); en el caso del segundo protocolo, se conservó completamente la microporosidad del material original. Se evaluó el comportamiento electroquímico de los materiales carbonosos como electrodos de supercondensadores utilizando configuraciones simétricas y asimétricas en 1M H_2SO_4. El segundo protocolo de modificación produjo la eliminación de los grupos oxigenados electroactivos de la superficie del material carbonoso original. Este cambio mejoró el comportamiento de este material como electrodo de supercondensadores cuando trabaja a 1.4V, ya que proporciona una energía y una potencia de 14.5 Wh/kg y 61.2 kW/kg, además de una mayor estabilidad.*

ABSTRACT: *Nitrogen functionalization of a highly microporous activated carbon (S_{BET}> ^{3000m2}/g) was achieved by two different strategies at mild conditions. The first one consisted in a three-step modification protocol for the generation of amide functional groups. The second approach was performed by a single-step reaction at soft conditions of the pristine activated carbon with a nitrogen-containing reactant. Both treatments produced nitrogen functionalized activated carbon with a high nitrogen content (~4 at.%) and high surface area (2000-3000 m^2/g), being completely preserved after functionalization in the second approach. The electrochemical performance of the carbon materials as electrodes for supercapacitors was evaluated by using symmetric and asymmetric supercapacitors in 1M H_2SO_4. The chemical functionalization by the second approach produced the removal of electroactive oxygen functionalities from the surface of the pristine carbon material. This change in surface chemistry improved the performance of this material as electrode for supercapacitor when working at 1.4V, providing energy and power densities of 14.5 Wh/kg and 61.2 kW/kg, along with a higher stability.*

Palabras clave: *carbón activado, química superficial, nitrógeno, supercondensadores*
Keywords: *activated carbon, surface chemistry, nitrogen, supercapacitors*

1. INTRODUCCIÓN

Los carbones activados son los materiales más utilizados como electrodos de supercondensadores debido a su elevada superficie específica, elevada estabilidad electroquímica y bajo coste. Sin embargo, la potencia y durabilidad de estos dispositivos se encuentran limitados por la conductividad y la estabilidad de los electrodos. Una estrategia para solventar este inconveniente consiste en modificar la química superficial de estos materiales con el fin de introducir grupos funcionales que permitan mejorar estas propiedades. Los grupos funcionales nitrogenados son especialmente apropiados para estos fines, ya que pueden generar pseudocapacidad y aumentar la mojabilidad, la estabilidad y la conductividad. Sin embargo, la generación de estos grupos funcionales requiere habitualmente de tratamientos a elevada temperatura que conducen a una selectividad baja y que modifican significativamente la estructura porosa del material carbonoso. Por estos motivos, resultan de especial interés aquellos tratamientos basados en reacciones orgánicas, que permiten trabajar a baja temperatura.

En nuestro trabajo previo [1], se propuso la modificación de la química superficial de un carbón activado mediante reacciones orgánicas. Este tratamiento consistió en la oxidación química de un carbón activado para generar ácidos carboxílicos que, posteriormente, se transformaban en grupos funcionales nitrogenados mediante un tratamiento de amidación. Este protocolo de functionalización permitió generar distintos grupos funcionales nitrogenados, como amidas, piridinas o pirroles, que mejoran el comportamiento electroquímico del material de partida. Sin embargo, la etapa de oxidación produce una disminución significativa de la microporosidad. En este trabajo, proponemos la incorporación del nitrógeno en un carbón activado de elevada porosidad evitando la generación previa de grupos funcionales oxigenados. El efecto de la

química superficial en el comportamiento de los materiales como electrodos de supercondensadores se ha analizado utilizando supercondensadores simétricos y asimétricos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Carbones activados

Se ha utilizado un carbón activado de elevada microporosidad como material de partida para realizar post-tratamientos de modificación de la química superficial. Este carbón activado (nombrado KUA) se obtuvo mediante activación química de antracita con KOH (relación 4:1) a 750ºC durante 2 horas. La química superficial del material obtenido se modificó para introducir grupos funcionales nitrogenados mediante los siguientes tratamientos:

i. Oxidación química. 1g de KUA fue tratado con 40mL de HNO_3 65% a temperatura ambiente y con agitación durante 3 horas. El material obtenido se lavó repetidamente en agua ultrapura hasta obtener pH neutro en el agua de lavado. Finalmente, la muestra se secó a 100ºC.

ii. Generación de cloruros de ácido. El carbón activado obtenido en la etapa i se introdujo en un matraz de fondo redondo con 50mL de tolueno y, posteriormente, se añadieron 5 mL de $SOCl_2$. La mezcla se calentó a reflujo a 120ºC durante 5 horas en atmósfera de argón utilizando un sistema Schlenk. A continuación, la muestra se lavó con tolueno y se secó a vacío durante 14 horas.

iii. Amidación. El carbón activado obtenido en la etapa ii se introdujo en una disolución 2M de NH_4NO_3 en DMF (relación 1g/300mL) en un matraz de fondo redondo. A continuación, se añadieron lentamente 300 mL de piridina bajo agitación continua a temperatura ambiente. La mezcla se agitó en atmósfera de argón durante 65 horas a 70ºC. La muestra obtenida se lavó con agua y etanol y, por último, se filtró y se secó a 100ºC durante la noche.

Se obtuvieron dos carbones activados funcionalizados con nitrógeno: KUA-$CONH_2$ y KUA-N. KUA-$CONH_2$ es el material resultante tras aplicar las tres reacciones descritas de forma sucesiva (i, ii y iii) sobre el carbón activado KUA. KUA-N se obtiene tras aplicar, exclusivamente, la etapa iii directamente sobre el carbón activado KUA.

2.2. Caracterización fisicoquímica

La química superficial de los materiales se caracterizó mediante XPS (VG-Microtech Multilab 3000, ánodo de Al).

Las propiedades texturales de los materiales se caracterizaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196ºC y CO_2 a 0ºC (Autosorb-6b, Quantachrome).

2.3. Caracterización electroquímica

Los materiales se caracterizaron utilizando celdas electroquímicas de dos y tres electrodos, empleando como electrolito H_2SO_4 1M en ambos casos. Los electrodos se prepararon mezclando el material con negro de acetileno y teflón como aglomerante (proporción 90:5.5).

Para la caracterización en celda de tres electrodos, el electrodo de trabajo se preparó conformando el material aglomerado en forma circular (~9mg de fase activa en una superficie de 1.5cm^2), y posteriormente se soportó sobre un colector de oro. Como contraelectrodo, se emplearon 20mg de KUA y un colector de oro. Ambos electrodos se colocaron enfrentados y separados por una membrana de nylon. Se empleó Ag/AgCl/KCl (3M) como electrodo de referencia. Los materiales se caracterizaron mediante Voltametría Cíclica (VC) a 1mV/s.

Los materiales se caracterizaron en celda de dos electrodos utilizando configuraciones simétricas y asimétricas en masa. En el caso de supercondensadores simétricos, se prepararon dos electrodos (área superficial: 0.196 cm^2) de cada material de ~1.3 mg de fase activa y ~0.2 mm de espesor. En el caso de los supercondensadores asimétricos, la relación de masa óptima de los electrodos se determinó siguiendo el procedimiento propuesto por Peng y col [2]. Los electrodos se soportaron en ambos casos sobre colectores de acero, y se presionaron uno contra el otro, separados por una membrana de nylon. Los dispositivos se caracterizaron mediante voltametría cíclica y ciclos de carga-descarga galvanostáticos (CDG), de 0.25 a 32 A/g. Las medidas de VC se realizaron en un potenciostato Autolab PGSTAT302, mientras que las de GCD se realizaron en uno Arbin SCTS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización fisicoquímica

La Tabla 1 muestra las propiedades superficiales del carbón activado KUA y los obtenidos tras los tratamientos de funcionalización, KUA-N y KUA-$CONH_2$. Los resultados muestran que el nitrógeno se ha anclado satisfactoriamente a la superficie de los carbones activados KUA-N y KUA-$CONH_2$.

Cabe destacar que, en ambos casos, se obtiene un contenido similar de nitrógeno (3.8 y 4.1 at. % XPS). Sin embargo, se encuentran diferencias significativas en la porosidad de los materiales como consecuencia de la funcionalización. Los cambios en la porosidad de KUA-$CONH_2$ ya han sido previamente estudiados [1]; se da un decrecimiento de la toda la microporosidad, tanto la más estrecha (< 0.7nm) como la de mayor tamaño (entre 0.7 y 2 nm), como consecuencia del tratamiento de oxidación con HNO_3 que se lleva a cabo como primera etapa de la funcionalización, con el fin de generar ácidos carboxílicos, que posteriormente se convierten en amidas. En el caso de KUA-N, se lleva a cabo una única reacción en condiciones suaves que no afecta a la estructura porosa del material, ya que conserva el 100% de la porosidad del material original.

Tabla 1. Propiedades texturales y composición superficial en N de las muestras KUA, KUA-N y KUA-$CONH_2$.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{DR}^{N2} (cm^3/g)	V_{DR}^{CO2} (cm^3/g)	N_{XPS} (at. %)
KUA	3460	1.19	0.56	0.3
KUA-N	3450	1.19	0.55	4.1
KUA-$CONH_2$	2160	0.74	0.44	3.8

3.2. Caracterización electroquímica.

Los materiales se caracterizaron en celda de dos y de tres electrodos. La Figura 1 muestra los voltagramas cíclicos obtenidos para los tres materiales en celda de tres electrodos a 1mV/s y la Tabla 2 recoge la capacidad gravimétrica (C_{3E}) obtenida a partir de estos voltagramas. KUA y KUA-N presentan las mayores capacidades gravimétricas debido a que tienen la mayor superficie específica; del mismo modo, KUA-$CONH_2$ tiene menor capacidad como consecuencia del bloqueo de su microporosidad después de la funcionalización.

Cabe destacar que la capacidad de KUA-N es muy cercana a la determinada para KUA, y que las mayores diferencias se observan en el intervalo de potencial 0-0.4V, en el que KUA muestra contribuciones pseudocapacitivas que no se observan en KUA-N. Dado que la funcionalización no ha producido cambios significativos en la microporosidad de KUA-N, estas diferencias deben estar relacionadas con la conversión de grupos oxigenados electroactivos (quinonas y anhídridos) en grupos funcionales nitrogenados que no presentan pseudocapacidad en medio ácido. Los grupos funcionales oxigenados pueden ser beneficiosos debido a que generan pseoudocapacidad; sin embargo, también pueden ser perjudiciales para la estabilidad del material carbonoso cuando se somenten a potenciales mayores de 0.8 V. Con el fin de analizar la influencia de estos cambios en la química superficial en el comportamiento de los materiales como electrodos de supercondensadores, se han preparado con ellos supercondensadores simétricos y asimétricos.

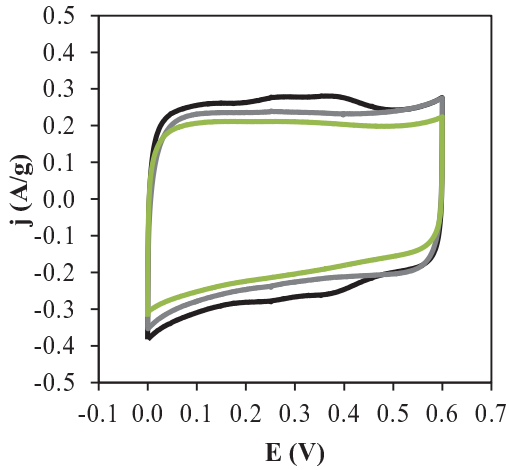


Fig. 1. 2º voltagrama cíclico en el intervalo de potencial 0-0.6V de los electrodos KUA (negro), KUA-$CONH_2$ (verde) y KUA-N (gris). 1M H_2SO_4. v = 1mV/s.

Tabla 2. Capacidad gravimétrica de los materiales (C_{3E}) y capacidad gravimétrica (C_{2E}), densidad energética (E) y potencia máxima (P_{max}) de los supercondensadores simétricos. 1M H_2SO_4. v = 1mV/s. j = 1A/g.

Muestra	C_{3E} (F/g)	C_{2E} (F/g)	E (Wh/kg)	P (kW/kg)
KUA	256	67	10.3	43.3
KUA-N	229	60	10.5	72.4
KUA-$CONH_2$	200	53	8.7	20.0

La Figura 2 muestra el diagrama de Ragone obtenido para los tres supercondensadores simétricos de KUA, KUA-N y KUA-CONH2 empleando un voltaje de 1.2V. KUA y KUA-N muestran valores muy similares de energía a baja potencia; sin embargo, cuando la potencia aumenta, KUA-N permite mantener valores superiores de energía que KUA. Esto está asociado con una menor resistencia de KUA-N, proporcionando valores de potencia máxima de 72.4 kW/kg. En el caso de KUA-$CONH_2$, el supercondensador muestra menor energía como consecuencia de la disminución de la superficie específica. Además, presenta menor potencia máxima que el resto de condensadores, probablemente como consecuencia del efecto negativo de la introducción de grupos oxigenados electrón-atractores en la primera etapa de la funcionalización.

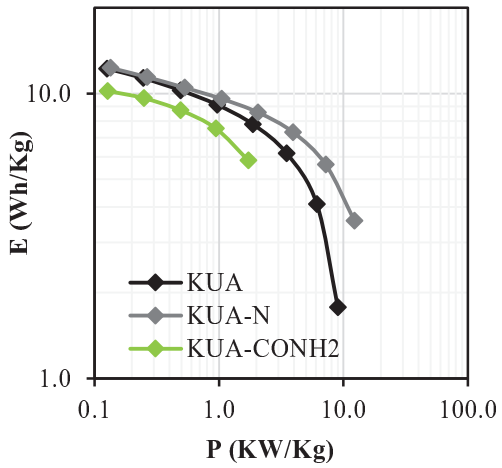


Fig. 2. Diagrama de Ragone de los supercondensadores simétricos KUA, KUA-N y KUA-$CONH_2$. 1M H_2SO_4.

Para estudiar en mayor profundidad el comportamiento de estos materiales como electrodos de supercondensadores, se prepararon superconden-sadores asimétricos, diseñados para operar a un voltaje de 1.4V en los tres casos. La Figura 4 muestra los ciclos de carga-descarga galvanostáticos de los condensadores asimétricos. En el caso de KUA-N, la capacidad de descarga es menor que la de KUA; sin embargo, KUA-N presenta un ciclo de carga-descarga más triangular y simétrico que el condensador de KUA.. Por estos motivos, KUA-N es capaz de proporcionar mayor energía que KUA aun cuando presenta menor capacidad y, permite, además, proporcionar esta energía de forma más eficiente, como se puede comprobar en la tabla 3.

Tabla 3. Capacidad gravimétrica (C_{2E}), densidad energética (E), potencia máxima (P_{max}) y eficiencia energética de los supercondensadores asimétricos. 1M H_2SO_4. j = 1A/g.

Muestra	C_{2E} (F/g)	E (Wh/kg)	P_{max} (kW/kg)	Eficiencia energética (%)
KUA	72	14.1	52.5	55
KUA-N	67	14.5	61.2	66
KUA-$CONH_2$	41	8.3	31.6	62

Por último, se ha estudiado la estabilidad de los condensadores con un test de durabilidad de 5000 ciclos a 1 A/g. Los condensadores de carbones nitrogenados (KUA-N y KUA-$CONH_2$) retuvieron aproximadamente el 85% de la capacidad inicial después del test de durabilidad; sin embargo, KUA presenta un comportamiento inestable a lo largo del test, demostrando su inoperabilidad para trabajar a 1.4V y, por tanto, una menor estabilidad.

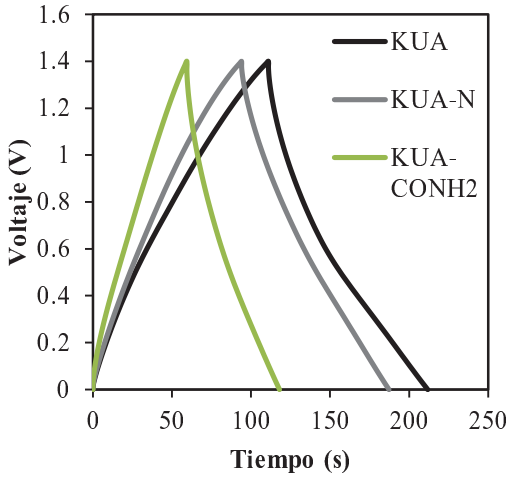


Fig. 4. Ciclos galvanostáticos de carga-descarga de los supercondensadores asimétricos KUA, KUA-N y KUA-$CONH_2$. 1M H_2SO_4. j= 1 A/g. 1.4V.

4. CONCLUSIONES

Se han obtenido carbones activados con un contenido elevado en nitrógeno (4 at.%) mediante tratamientos de funcionalización en condiciones suaves. En uno de los casos (KUA-N), la funcionalización se ha conseguido preservando la porosidad del carbón activado original. Adicionalmente, este tratamiento ha producido la eliminación de los grupos oxigenados electroactivos presentes en el carbón activado original. Este cambio en la química superficial ha permitido mejorar el comportamiento del carbón activado como electrodo de supercondensadores, ya que permite trabajar a mayor voltaje, dando lugar a mayores valores de potencia, energía y eficiencia.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del MINECO (proyectos CTQ2015-66080-R, MAT2013-42007-P) y de la Generalitat Valenciana (PROMETEO/2013/038 y PROMETEOII/2014/010). RRR agradece al MINECO por el contrato Juan de la Cierva (JCI-2012-12664). MJML agradece a la Generalitat Valenciana por el contrato VALi+d (ACIF/2015/374).

Bibliografía

[1] M. J. Mostazo-López, R. R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Carbon 91 (2015) 252-265

[2] C. Peng, S. Zhang, X. Zhou, G. Z. Chen, Energy environ Sci 3 (2010) 1499

Synthesis of a novel Pt-Co/SiCTiC catalyst for High Temperature PEM Fuel Cells. Effect of Temperature

H. Zamora, M. Millán, M.A. Rodrigo, P. Cañizares, J. Lobato

Chemical Engineering Department, Building Enrique Costa Novella, Av. Camilo José Cela 12, 13071 Ciudad Real, Spain

RESUMEN: *Este trabajo estudia la optimización de la síntesis de un nuevo catalizador de Pt-Co sobre carburo de silicio-carburo de titanio (SiCTiC) para ser utilizado como catalizador catódico en Pilas PEM de alta temperatura basadas en PBI. En la optimización de la síntesis de este catalizador, realizada mediante el método del borohidruro sódico se ha estudiado el efecto de la temperatura de reacción en las principales características del catalizador obtenido, siendo las más relevantes el tamaño de partícula de platino, presencia de óxidos metálicos, relación Pt-Co y grado de aleación, observándose una disminución del tamaño de partícula, de la relación de Pt:Co y de la fracción másica de aleación en los catalizadores sintetizados a menor temperatura. Posteriormente se realizó una caracterización electroquímica de los diferentes catalizadores sintetizados. El área electroquímica (ECSA) y la actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno (ORR) fueron los parámetros evaluados, obteniéndose importantes diferencias entre los distintos catalizadores, resultando más activos los preparados a menor temperatura.*

***ABSTRACT**: This study reports the synthesis optimization of a new Pt-Co on silicon carbide-titanium carbide (SiCTiC) catalyst, to be used on the cathode catalyst layer for high temperature PEM fuel cells. Temperature of the synthesis method (conducted by the method of sodium borohydride) was the parameters evaluated, analyzing the influence of this factors on the main characteristics of the catalyst manufactured. Particle size of platinum, presence of metal oxides, Pt-Co ratio and relative degree of alloying were the parameters evaluated. It was observed a decreasing in particle size, the ratio of Pt: Co and the mass fraction of alloy for catalyst synthesized at lower temperature. After ,an electrochemical characterization of the different catalysts was carried out using a rotating disk electrode and half-cell system. Electrochemical area (ECSA) and the activity from oxygen reduction reaction (ORR) were the most relevant parameters evaluated, obtaining significant differences between the different catalysts, being more active the catalyst prepared at lower temperature.*

***Palabras clave:** Pilas PEM de alta temperatura, PBI,Catalizador, SiCTiC, Pt-Co*
***Keywords:** High Temperature PEMFC, PBI, Catalyst, SiCTiC, Pt-Co*

1. INTRODUCTION

PEM fuel cells (PEMFCs) have demonstrated good performance over the past decade for transportation, vehicles and portable devices, due toits high efficiency, power density and silent working conditions [1]. It has been demonstrated that High Temperature PEMFCs exhibit many advantages respect to the traditional PEMFCs, prepared using a Nafion membrane and designed to operate at low temperature range [2]. Polybenzimidazol (PBI) is the most common material used to cast the membranes for HT-PEMFCs, which has exhibited excellent performance, durability and proton conductivity doped with acids (phosphoric or sulphuric acid usually).

The next step in this technology is focused on the electrode optimization. The corrosive media of the HT-PEMFCs based on PBI membranes has an important negative effect on the traditional carbonaceous materials used in the electrodes, such as Vulcan XC-72.The high surface area (250 m^2 g^{-1}), low cost, good platinum dispersion, electrical conductivity, porosity and easy availability of Vulcan Carbon makes this material a very good option to be used in the microporous layer manufacturing, and also as catalyst support for low temperature PEMFCs. However, carbon black shows problems like thermochemical instability and corrosion in the hot acidic media of the HT-PEMFCs. The fast degradation of the Vulcan carbon, which allows the platinum agglomeration and migration processes, in addition to its deep micropores (which trap catalyst nanoparticles), and organo-sulphure impurities of the support, contribute to a fast reduction in the catalyst activity [3], gas diffusion, and increases the electrical resistance of the system, traduced in a decreasing of the performance and lifetime of the fuel cell. Different non-carbonaceous materials have been investigated in order to substitute the Vulcan Carbon in this technology. Specially, carbides and oxides of Si, Ti or W have been tested as catalyst supports, achieving good behaviors in terms of durability [4-6], being the SiC one of the most carbides studied.

But this material exhibit a poor BET surface area, due to its low porosity, and also presents bad electrical conductivity, which have a negative effect on the performance of the fuel cell [6] Another problem related with this technology is the high cost of the Platinum, which makes the fuel cell system more expensive. Platinum alloyed with other non-precious metals (Fe, Ni, Co) have being tested to solve this last problem, in order to reduce the Pt amount used.

In this work, the influence of the temperature of the synthesis process on the physicochemical and electrochemical characteristics of a novel catalyst based on a binary Pt/Co catalyst deposited on SiCTiC support for electrodes of HT-PEMFCs has been assessed.

2. EXPERIMENTAL

SiCTiC were provided by the SICAT Company (Paris, France).

Catalyst were prepared using $NaBH_4$ (Sygma Aldrich) as reducing agent, and using $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Sygma Aldrich) and $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (Sygma Aldrich) as Pt and Co precursors, respectively.

Catalysts were manufactured in different batches of 500 mg by the following method.

SiCTiC and the metal precursors (to achieve a 1:1 Pt-Co molar ratio and 40% wt. metallic content in the final catalyst) were placed in a 1000 ml reactor containing 400 ml of deionized water with stirring. Three reaction temperatures were tested: 30, 50 and 80 ºC. When the media achieved the desired temperature, 4 ml of a 5% wt. $NaBH_4$ solution was added, and after 30 min. the reactor was placed in ice to stop the reaction. After that, catalyst was filtered and washed three times with hot water. Finally, the catalyst was dried in a furnace at 90 ºC during 10 hours.

After that, Pt and Co % wt. content in the different samples were analyzed by ICP method.

In order to evaluate the Pt crystal size and alloying degree, XRD measurements were performed on a Philips PW-1700 diffractometer with rotating anode applying K.alpha corresponding to the transition from copper radiation for different catalysts synthesized. Platinum crystal size was calculated from peak located at 2θ = 68º approx., which corresponded to face (2 2 0) [4], using the equation 1:

$$L_c = \frac{0{,}89 \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\Theta)} \quad [1]$$

Degree of alloying was calculated for (2 0 0) Pt peak, located at 2θ = 47º approx., calculating the lattice parameters and atomic fraction of Co in the alloy, using Vergard's law [4]:

$$X_{Co} = \frac{\alpha_{Pt} - \alpha_{fcc}}{k} \quad [2]$$

Where X_{Co} is the atomic fraction of Cobalt in the alloy, α_{Pt} is the lattice parameter for pure Pt deposited on SiCTiC, α_{fcc} is the lattice parameter value and k = 0.0124 nm is a constant.

Lattice parameters were obtained for all Pt-Co based catalyst with the equation 3 [9], and are shown in Table 3:

$$A_x = \frac{\sqrt{2} \cdot k}{sen\theta\ max} \quad [3]$$

Where $A_x$is the lattice parameter, k=0.154056 is the constant radiation of Copper, and θ max is the corresponding angle for the maximum peak value.

TPR analysis was carried out in a chemisorption analyzer Micromeritics AutoChem. Approximately, 0.1 g of fresh catalyst were charged to the reactor applying a constant flow of 20 ml / min of 5% H_2balanced in Ar. Reactor was heated using a temperature ramp of 5 ° C per minute until a final temperature of 900 ° C.

Activity to Oxygen Reduction Reaction (ORR) was evaluated for the different catalysts in a RDE system. Inks were prepared with 4 mg of catalyst with 8 µl of 5% wt. Nafion solution (Sygma Aldrich), sonicated by 2 minutes. After that, 0.8 ml of deionized water and 0.2 ml of 2-propanol were added, and the final ink was sonicated by 20 min. After that, 20 µl were placed on a glassy carbon electrode of 5 mm diameter. ORR activity was analyzed in 0.5M H_2SO_4 media saturated in O_2 by linear sweep voltammetries carried out at 400, 800, 1200 and 1600 rpm, from 0.9 to 0.1 V vs Ag/AgCl reference electrode and using a gold sheet as counter electrode.

Finally, to evaluate the electrochemical resistance and the electrochemical active surface area (ECSA), different electrodes were prepared with a metallic loading of 0.3 mg/cm^2. Samples were subjected to cyclic voltammetries, performed in a reactor filled with 2M H_3PO_4 at 50 ºC with a reference electrode Ag/AgCl. The maximum and minimum voltages were 1.0 and -0.2 V vs Ag/AgCl, respectively, and the scanning was performed at 50 mV/s. 450 cycles were performed on each sample to evaluate the evolution of the ECSA of the different catalysts.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Physicochemical analysis

SiCTiC raw material physicochemical properties were provided by SICAT Company. BET surface area, pore volume, medium particle size and Ti wt. % content were measured in our facilities, and the results are presented in Table 1.

Table 1. SiCTiC physicochemical properties

	BET Surface area (m^2 g^{-1})	Medium Particle Size (µm)	Pore Volume (ml g^{-1})	Ti Content (% wt.)
1	99	<40	0.12 (10-100 nm) 0.25 (< 5nm)	13.89

According to the BET analysis, SiCTiC presents a micropore structure, according to the higher pore volume at lower pore size, which also explains the low surface area compared with Vulcan carbon XC72 (250 m^2 g^{-1}).

The catalysts synthesized at different temperatures were analyzed by ICP, in order to get information about the real metal content deposited. All bi-metallic catalysts exhibit a metal content between above 40-45% wt. basis, , with a Pt content between of 30% in the case of catalysts synthesized at 30 and 80 ºC, and 40% for catalyst prepared at 50 ºC. The Co measured was similar in all cases, above 5-8% wt, content, being higher for catalysts prepared at low temperature.

As it has been remarked, the cobalt content measured decreases with the temperature of the reaction, which could means that temperature has a strong influence in the amount of alloy formed during the metal deposition. This fact is related with the increasing of the Pt:Co atomic ratio observed with the temperature of reaction (1.4 for catalyst prepared at 30 ºC, 1.8 for catalyst prepared at 50ºC and 2.0 for catalyst prepared at 80 ºC), meaning a lower content of free cobalt in the catalyst

Figure 1shows the XRD patterns obtained for 40% Pt/SiCTiC and the Pt-Co based catalyst prepared at different temperature. It can be observed a shift of the Pt peaks, located at 2θ =40, 46, 68 and 81 º approx. [7,8], which is indicative of the alloying of both metals. The higher is the temperature of reaction, the higher is the shift and the alloying of Pt-Co. [7].

On the other hand, Table 2 show the lattice parameters, obtained for face (2 0 0), and Pt crystallite size for the face (2 2 0). Respect to the Pt crystal size, it is observed an increasing of the Pt crystal size with the temperature of the catalyst synthesis.

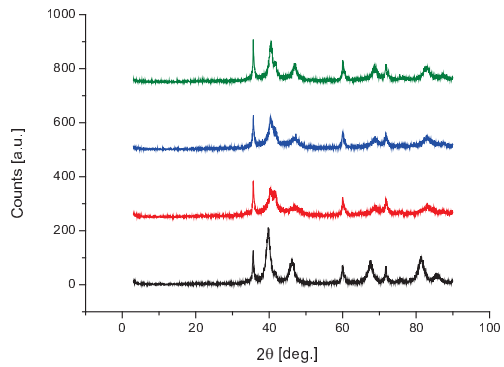


Fig. 1. XRD patterns of different SiCTiC catalyst prepared. Black line: 40% Pt/SiCTiC; Red line: 40%Pt-Co (1:1)/SiCTiC prepared at 30ºC; Blue line: 40% Pt-Co (1:1)/SiCTiC prepared at 50ºC; Green line: 40% Pt-Co (1:1)/SiCTiC prepared at 80ºC

Table 2. Latice parameters, molar fraction of metal alloyed and Pt crystallite size measured for different catalyst manufactured

T synthesis (ºC)	Lattice parameter	Xm	Pt crystal size (2 2 0) (nm)
30	0.5470	0.68	3.7 ± 0.9
50	0.5453	0.83	4.6 ± 1.6
80	0.5448	0.86	6.3 ± 1.5

It can be observed that the higher is the synthesis temperature, the higher is the molar fraction of alloy in the final catalyst, which could explain the increasing of the Pt-Co atomic ratio determined by ICP. These values are also lower than the Pt crystal size determined for pure 40% Pt/SiCTiC catalyst (6.4 ± 0.43 nm). This fact could be explained for the reduction of the interatomic space between Pt atoms due to the replacement of Pt for Co, which exhibits a smaller size [9].

3.2. Electrochemical characterization

Besides the physicochemical characterization, samples were subjected to ORR analysis, with the procedure described in the experimental section of this document. Table 3 shows the Tafel slopes obtained for each catalyst tested.

Table 3. Tafel slopes (mV dec^{-1}) obtained during ORR experiments for different Pt-Co/SiCTiC catalysts tested.

RPM	Tafel slopes (catalyst 30 ºC)	Tafel slopes (catalyst 50 ºC)	Tafel slopes (catalyst 80 ºC)
400	88.8	124.9	109.42
800	81.64	122.25	108.34
1200	80.55	121.36	106.53
1600	78.65	121.14	105.98

As it can be observed, catalyst prepared at the lowest reaction temperature exhibited the lowest Tafel slopes, which means that this catalyst presents a better performance for oxygen reduction reaction. This fact could be attributed to the lower Pt crystal size, which means large active surface and better activity. In order to asseverate the conclusions achieved by the Tafel slopes, Koutecky-Levichplot was used to calculate the electrons involved in the reaction during the ORR. Linear fit is shown in Figure 2.

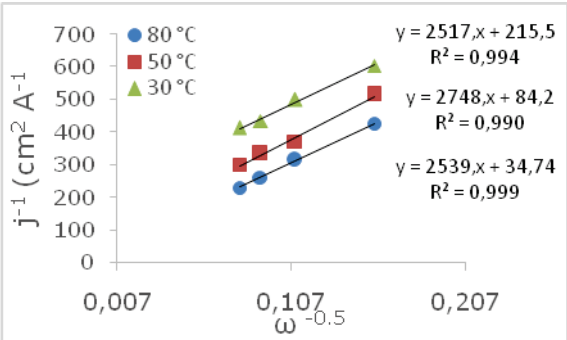


Fig. 2. Koutecky-Levich plot obtained from the ORR analysis for all Pt-Co/SiCTiC catalysts tested

The number of electrons involved in the reaction was calculated from the slopes obtained from the linear fitting using the equation 4:

$$X = \frac{1}{0{,}62 \cdot n \cdot F \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \upsilon^{-\frac{1}{6}} \cdot C_{O_2}} \quad [4]$$

Where X is the slope, n is the number of electrons, F = 96485 C is the Faraday constant, D is the Oxygen diffusion coefficient($cm^2\ s^{-1}$), v is the kinematic viscosity of the electrolyte ($cm^2\ s^{-1}$) and C_{O2} is the Oxygen concentration in the media (1.20E-06mol cm^{-3}, considering media is saturated in O_2).40% Pt-Co/SiCTiC catalysts prepared at 30 ºC and 80 ºC exhibit the best electron numbers, 3.61and 3.58 respectively, which is closely to 4 electrons, the theoretical maximum value for the Pt, while the catalyst prepared at 50 ºC presents the lower value, which means the reaction is less ideal.

4. CONCLUSIONS

Different Pt-Co based catalyst supported on SiCTiC has been prepared successfully using the Sodium borohydride synthesis method. It has been demonstrated that the temperature of the metal deposition reaction has a strong influence in the characteristics of the catalyst synthesized. Platinum particle size, degree of alloying, ECSA, activity from ORR reaction and stability in half-cell system are the most relevant parameters affected. Platinum particle size decreases as lower is the reaction temperature, whereas degree of alloying increases with the temperature. Respect to the ORR activity, catalyst prepared at 30 ºC showed the best activity and best number of electrons involved in the reaction. Thus, to sum up, the best temperature reaction is 30 ºC under our operation conditions.

This novel catalyst can be a good candidate for HT-PEMFC technology but more experiments to optimize the synthesis procedure and fuel cell tests are required.

Acknowledgements

The authors further thank the European Commission as this work was supported by the Seventh Framework Programme through the project CISTEM (FCH-JU Grant Agreement Number 325262).

Bibliography

[1] A. Minjeh, C. Yong-Hun, C.Yoon-Hwan, K. Jinho, J. Namgee, S. Yung-Eun, ElectrochimicaActa 56 (2011) 2450-2457
[2] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, D. Úbeda, F. J. Pinar, J. J. Linares, Fuel Cells 10(2010) 770-777
[3] B. Avasarala, R. Moore, P. Haldar, Electrochimica Acta 55(2010) 4765-4771
[4] S. Sharma, B.G. Pollet, Journal of Power Sources 208 (2012) 96-119
[5] J. Lobato, H. Zamora, J. Plaza, M.A. Rodrigo, Chemcatchem (2016) (accepted, DOI: 10.1002/cctc.201501152)
[6] J. Lobato, H. Zamora, P. Cañizares, J. Plaza, M.A. Rodrigo, J. Power Sources 288 (2015) 288-295
[7] J. Lobato, P. Cañizares, D. Úbeda, F.J. Pinar, M.A. Rodrigo, Applied Catalysis B: Environmental 106 (2011) 174– 180
[8] M. Hyun, S. Kim, B. Lee, D. Peck, Y. Shul, D.Jung, Catalyst Today 132 (2008) 138-145
[9] K. Hyun, J. Lee, C. Yoon, Y. Kwon, Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 11752-11767

Incremento de la eficiencia catalítica de aleaciones metálicas amorfas con la presencia de hierro como co-catalizador para aplicación en PEMFCs

M. Sánchez[1], A. R. Pierna[1], A. Lorenzo[1], M. M. Antxustegi[2]; B. Alemán[2] y J. J. Del Val[3]

[1]Escuela Politécnica de San Sebastián, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Plaza Europa 1, 20018 San Sebastián, España
[2]Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Eibar, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Avenida Otaola 29, 20600 Eibar, España
[3] Facultad de Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Paseo Manuel Lardizabal 3, 20018 San Sebastián, España

RESUMEN: *Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs) se han convertido en una prometedora fuente de energía eléctrica para vehículos eléctricos gracias a la baja temperatura de operación y la elevada densidad energética. Durante los últimos años, el desarrollo de aleaciones electro-catalíticas activas y estables con reducido contenido en metal noble para ser utilizadas como ánodos en PEMFCs ha suscitado un gran interés. En este trabajo, se han estudiado tres aleaciones catalíticas amorfas de composición* $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}X_{0.4}$ *siendo X= Fe, Rh, Pd como ánodos en PEMFCs. El objetivo ha sido estudiar la actividad catalítica de las estas aleaciones y realizar estudios iniciales de durabilidad. Las aleaciones amorfas se prepararon mediante aleado mecánico y se caracterizaron por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se prepararon MEAS y se estudió su actividad catalítica como ánodos en una PEMFC. Los resultados muestran que las aleaciones presentan buena actividad, siendo la aleación que contiene hierro la que da lugar al mejor resultado. Este resultado es positivo puesto que la utilización del hierro como co-catalizador supondría un coste mucho menor que la de los metales nobles. Los primeros estudios de durabilidad indican ausencia de desactivación y degradación apreciable de las MEAs.*

ABSTRACT: *The proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) has become a promising source of electrical energy for electrical vehicles due to the low operating temperature and high power density. Lately, the development of active and stable electro-catalytic alloys with low-loading of noble metal to be applied as anodes for PEMFCs has gained increased interest. In this work, three catalytic amorphous alloys of the following composition* $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}X_{0.4}$ *(where X= Fe, Rh, Pd) were studied as anodes for PEMFCs. The goal was to measure the catalytic performance of these alloys and carry out durability studies. The amorphous alloys were prepared by Mechanical Alloying and characterized by Differential Scanning Calorimeter (DSC), X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron microscopy (SEM). Then, MEAs were prepared and their catalytic performance was tested as anode electro-catalysts in a PEMFC. The results obtained showed that the alloys lead to good performance and that the iron-based alloy is the one that exhibited the best results. This is a promising result since iron has a much lower cost compared to that of the noble metals. The first durability studies seem to indicate that MEAs do not undergo significant deactivation and degradation processes.*

Palabras clave: *Aleaciones amorfas, electrocalizadores, PEMFCs.*
Keywords: *Amorphous alloys, electrocatalysts, PEMFCs.*

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs) se han convertido en una prometedora fuente de energía eléctrica para vehículos eléctricos gracias a la baja temperatura de operación y la elevada densidad energética [1]. Durante los últimos años, el desarrollo de aleaciones electro-catalíticas activas y estables con reducido contenido en metal noble para ser utilizadas como ánodos en PEMFCs ha suscitado un gran interés.

Con el objetivo de reducir la cantidad de catalizador en base platino y conseguir la máxima actividad, se emplean catalizadores binarios o ternarios basados en platino y sistemas sin este metal noble [2]. Como co-catalizador se han utilizado distintos elementos, tales como, Ru, Sn, Co, Cr, Fe, Ni, Pd, Os, Mo… en distintas formas, dando lugar a una mejora significativa en la tolerancia al CO en comparación con sistemas que emplean únicamente platino [3-5]. El hierro se usa habitualmente en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) del cátodo [6]. Asimismo, la reducción del tamaño y por tanto el aumento de la superficie electrocatalítica activa (ECSA), implica la reducción de la carga de metal noble, lo que a su vez supone la reducción del coste total de las PEMFCs [4]. Otro de los objetivos que se persiguen al desarrollar nuevos catalizadores es el de conseguir materiales con durabilidad apropiada.

En este trabajo, se han estudiado tres aleaciones catalíticas amorfas de composición $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}X_{0.4}$ siendo X= Fe, Rh, Pd como ánodos en PEMFCs. El objetivo ha sido estudiar la actividad catalítica de estas aleaciones y realizar estudios iniciales de durabilidad.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las aleaciones se prepararon mediante Aleado Mecánico en un molino de bolas planetario (Fritsch). La caracterización de los electrocatalizadores obtenidos, se llevó a cabo por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Posteriormente, se llevó a cabo la preparación de las MEAs. Las tintas de catalizador se soportaron sobre membranas de Nafion XL (Dupont™, USA) mediante un proceso de sprayado con un sistema automático dosificador (Nordson). Las aleaciones amorfas se emplearon como catalizador anódico. En el cátodo se utilizó un catalizador comercial de platino/C. A continuación se sometieron a un proceso de hot-pressing a 120ºC bajo una presión de $50x10^5$ Pa durante 1,5 min. Finalmente, los ánodos de las MEAs se activaron en HF 48%. La actividad fue estudiada en una PEMFC con un área de 25 cm^2. Se obtuvieron las curvas de polarización y de potencia para las tres aleaciones distintas temperaturas (25, 40, 60 y 80ºC). Para los estudios de durabilidad, se realizaron ensayos durante largos tiempos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos muestran que las tres aleaciones amorfas dan lugar a una buena actividad catalítica en PEMFC, con potencias máximas comprendidas entre 3 y 6 W. La aleación con hierro es la mejor de las tres, en segundo lugar está la aleación en base rodio y en tercer lugar la que contiene paladio. El aumento de la temperatura mejora la actividad en todos los casos, puesto que se trata de un proceso endotérmico. En relación a los estudios iniciales de durabilidad, los resultados indican que la potencia másica aumenta inicialmente con el tiempo de ensayo, hasta un tiempo en el que permanece constante.

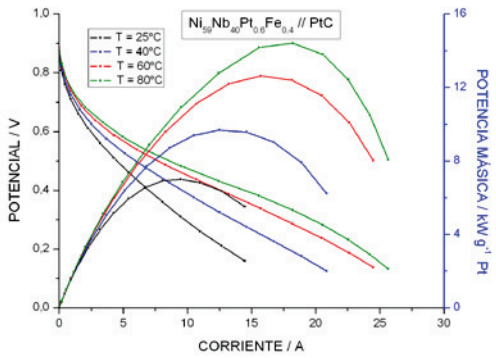


Fig. 1. Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia Másica vs Corriente para el catalizador $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Fe_{0.4}$ a temperaturas de 25ºC, 40ºC, 60ºC y 80ºC.

4. CONCLUSIONES

Las aleaciones amorfas estudiadas presentan buena actividad catalítica como ánodos para PEMFCs, siendo la aleación que contiene Pt-Fe la que da lugar al mejor resultado. Este resultado, es positivo puesto que la utilización del hierro como co-catalizador supondría un coste mucho menor que la de metales nobles. Los primero estudios de durabilidad, indican ausencia de desactivación y degradación apreciable de las MEAs.

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda económica al proyecto PES 11/30 y a la Universidad del País Vasco UPV/EHU por el Proyecto EHUA 15/12.

Bibliografía

[1] Ayaz Hassan, Valdecir Antonio Paganin, Edson Antonio Ticianelli. Electrocatalysis 6 (2015) 512–520.

[2] M. Aulice Scibioh and B. Viswanathan en *The Status of Catalysts in PEMFC Technology,* L. Guczi and A. Erdohelyi (Eds.), Catalysis for Alternative Energy Generation, New York 2012; 329-368.

[3] Durst, J.; Siebel, A.; Simon, C.; Hasche, F.; Herranz, J.; Gasteiger, H. A. Energy & Environmental Science 7 (2014) 2255-2260.

[4] P. P. Patel, M. K. Datta, O. I. Velikokhatnyi, Pr. Jampani, D. Hong, J. A. Poston, A. Manivannan, P.N. Kumta, J Mat Chem A 3 (2015) 14015-14032.

[5] N. Ruiz, A. R. Pierna, M. Sánchez, Int J Hydrogen Energy 39 (2014) 5319-5325.

[6] K. Mohanraju, L. Cindrella, RSC Adv., 2014, 4, 11939, Electrochim Acta 119 (2014) 192-205.

Electrooxidación de etanol sobre catalizadores de PtSn en medio ácido y alcalino

R. Rizo[1], D. Sebastián[2], Mª Jesús Lázaro[2], Elena Pastor[1]

[1] Unidad Departamental de Química Física, Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, Avda. Astrofísico Francisco Sánchez s/n, 38071 La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España
[2] Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, España

RESUMEN: *En este trabajo se han sintetizado catalizadores de Pt-Sn mediante el método de reducción con ácido fórmico (FAM), soportados sobre diferentes soportes carbonosos (nanofibras y negros de carbono), para estudiar su comportamiento en la reacción de oxidación de etanol (ROE). Los catalizadores de Pt-Sn/C fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante XRD, EDX, XPS y TEM. Se encontró una buena dispersión de las partículas en el soporte carbonoso, partículas con tamaños muy similares (4-5 nm) y la presencia de óxidos de estaño en todos los catalizadores. La inserción de Sn induce la formación de fases Pt_3Sn_1 y un mayor contenido en óxidos de ambos metales. La ROE fue estudiada en estos catalizadores en medio ácido y alcalino, mediante el empleo de Voltamperometría Cíclica y Cronoamperometría. Se encontró mayor densidad de corriente en medio alcalino que aumentaba con el contenido de Sn, siendo los materiales soportados en CNF los que presentaron mayor actividad catalítica hacia la REO.*

ABSTRACT: *Pt-Sn catalysts supported on different carbon supports (nanofibers and carbon blacks) were prepared applying the formic acid method (FAM) and employed for the study of the ethanol oxidation reaction (EOR). These materials were physicochemically characterized by XRD, EDX, XPS and TEM. Good particle dispersion onto the carbon support, similar particle sizes (around 4-5 nm) and the presence of tin oxides were observed in all cases. Sn insertion enhanced the formation of the Pt_3Sn_1 phase and favored the presence of higher oxidation states of both metals in the catalyst. EOR was studied at these materials both in acid and alkaline media, by cyclic voltammetry and chronoamperometry. Higher EOR current densities were obtained in alkaline media with the increase in the amount of Sn in the samples, being those materials supported on CNF the ones with the best catalytic activity toward the EOR.*

Palabras clave: *catalizadores de PtSn, nanofibras de carbono, negro de carbono, electrooxidación de etanol.*
Keywords: *PtSn catalysts, carbon nanofibers, carbon black, ethanol electrooxidation.*

1. INTRODUCCIÓN

El uso de hidrógeno como vector energético es la vía más simple y eficiente para obtener energía, pero la infraestructura necesaria para ello todavía está muy limitada, debido a los altos costes necesarios para su producción así como las dificultades en su almacenamiento.

Una buena alternativa al hidrógeno es el uso de moléculas orgánicas de cadena corta con contenido en este elemento (metanol, etanol, ácido fórmico, etc.) como combustible en pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC). El uso de etanol como combustible presenta ciertas ventajas: puede obtenerse directamente de la fermentación de biomasa en grandes cantidades, no es tóxico como lo es la molécula de metanol y presenta una alta densidad de energía. La actividad catalítica de Pt para la electrooxidación de hidrógeno es bastante satisfactoria pero, cuando la molécula implicada en la reacción de oxidación es el etanol (ROE), se necesitan altos sobrepotenciales para romper el enlace C-C, formando adsorbatos tipo C_2 junto al CO que producen un "envenenamiento" rápido de la superficie de Pt, lo que se traduce en bajas corrientes en esta reacción.

Los catalizadores de Pt-Sn están actualmente considerados como los mejores catalizadores binarios para la ROE. El aumento de la electroactividad con la adición de Sn ha sido asociada a dos efectos: el mecanismo bifuncional en el que el Sn proporciona especies de tipo OH a potenciales menores que el Pt, favoreciendo así la oxidación de intermediarios; y el efecto electrónico, que produce un cambio en el estado electrónico de los átomos de Pt en presencia de Sn, facilitando la ruptura del enlace Pt-CO y la oxidación de adsorbatos durante la ROE. Sin embargo, las corrientes obtenidas en medio ácido mediante el uso de catalizadores de Pt-Sn, aunque mayores que las obtenidas en catalizadores de Pt puro, son todavía demasiado bajas.

Por otro lado, los catalizadores basados en Pt muestran una mayor actividad y estabilidad para la

ROE en medio alcalino debido al mayor recubrimiento con OH_{ad} a bajos sobrepotenciales. No obstante, en medio alcalino el electrolito soporte es propenso a la carbonatación, tanto por el CO_2 generado durante la ROE como por el CO_2 atmosférico, el cual bloquea el electrodo reduciendo la eficiencia catalítica del mismo. Sin embargo, estos problemas se pueden reducir en gran medida utilizando membranas poliméricas alcalinas en sistemas tipo PEM.

Por último, el soporte carbonoso puede también jugar un importante papel en la electroactividad del catalizador en la ROE ([1],[2]), que también puede verse influenciada por su química superficial. Se ha comprobado que la presencia de grupos oxigenados en la superficie del carbón mejora la actividad catalítica del catalizador para la ROE y favorece el anclaje de las nanopartículas de metal ([3]). Por ello, se utilizó un negro de carbono (Vulcan XC-72R) funcionalizado con ácido nítrico y sulfúrico durante media hora a temperatura ambiente (NSTa0.5) [4]. Se hicieron estudios también empleando nanofibras de carbono (CNF) como soporte debido a sus interesantes propiedades estructurales, como su bajo contenido en microporos y su estructura altamente grafítica ([19]).

En este trabajo se prepararon catalizadores de Pt-Sn con diferentes relaciones atómicas, usando como soporte CNF, Vulcan XC-72R sin funcionalizar y funcionalizado, con el fin de estudiar su comportamiento en la ROE tanto en medio alcalino como en medio ácido y establecer el material que presenta mayor actividad catalítica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los catalizadores

Los catalizadores de Pt-Sn soportados sobre carbón se prepararon mediante la reducción del precursor metálico con ácido fórmico [5]. Se utilizaron las cantidades adecuadas de H_2PtCl_6 y $SnSO_4$ (Sigma-Aldrich) para obtener un 20 % de carga metálica nominal en todos los catalizadores.

2.3 Caracterización fisicoquímica

Para la caracterización fisicoquímica de los catalizadores se empleó la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), la Difracción de Rayos X (DRX), la Espectroscopía de Rayos X por Energía Dispersiva (EDX) y la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Los patrones de DRX de los catalizadores de Pt-Sn/C se obtuvieron con un difractómetro Panalytical X'Pert usando radiación Cu-K_α. Para los análisis de XPS se utilizó un espectrómetro VG-Microtech Mutilab 3000 spectrometer equipado con un analizador de electrones hemiesférico y una fuente de rayos X $MgAl_\alpha$. Las relaciones atómicas de Pt-Sn así como la carga de metal se determinaron con una sonda EDX acoplada a un microscopio electrónico de barrido (SEM) LEO Mod. 440.

2.4 Caracterización electroquímica

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos conectada a un analizador electroquímico (Autolab PGSTAT 302N). Se empleó un cilindro de carbón vítreo de alta área superficial como contraelectrodo y un electrodo reversible de hidrógeno (RHE) como referencia. Todos los potenciales se refirieron a este electrodo. La tinta del catalizador se preparó mediante dispersión de 2 mg del catalizador en 0,5 mL de agua ultrapura (Milipore) y 15 µL de Nafion (5 wt %) con ayuda del ultrasonidos. Una alícuota de la suspensión se pipeteó sobre un disco de carbón vítreo (7 mm) y se secó a temperatura ambiente bajo atmósfera de N_2. Como electrolito soporte se usó de una disolución acuosa de NaOH 0,1 M (99.99%, Merck) o H_2SO_4 0,5 M (Merck p.a.).

En primer lugar se desoxigenó el electrolito soporte con Ar (99.998%, Air Liquide) y a continuación se añadió etanol (Merck p.a.) hasta una concentración 1 M. Para llevar a cabo la caracterización electroquímica de los catalizadores se empleó las técnicas de Voltametría Cíclica (VC) y la Cronoamperometría. Las cronoamperometrías se realizaron a 0,50 V durante 600 s con el fin de estimar la actividad en estado estacionario de los catalizadores para la ROE a potenciales cercanos al de trabajo de una DEFC.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

La Tabla 1 recoge los resultados obtenidos a partir del uso de las técnicas XPS, XRD y EDX. Tanto el contenido total de metal como la relación atómica entre ambos metales fue similar a las cantidades nominales en todos los catalizadores de Pt-Sn/C. La relación atómica de Pt:Sn superficial se determinó también mediante XPS, mostrando valores similares a los obtenidos por EDX, lo que confirma que no existe una segregación significativa del metal en la superficie del catalizador.

Tabla 1. Composición y características estructurales obtenidas a partir de XPS (*), EDX (**) and XRD (***).

Catalizador	Soporte carbonoso	Relación atómica Pt:Sn *	Relación atómica Pt:Sn **	Contenido másico carbono* wt.%	Metal másico metal** wt. %	Tamaño cristalita*** (nm)	Parámetro de red*** (Å)
Pt-Sn 3:1/C	Vulcan XC-72R	72:28	76:24	75	18	3.1	3.953
	Vulcan NSTa0.5	68:32	74:26	73	18.5	3.8	3.957
	CNF	70:30	73:27	57	19	4.1	3.968
Pt-Sn 1:1/C	Vulcan XC-72R	42:58	46:54	80	18	3.1	3.962
	Vulcan NSTa0.5	42:58	45:55	74	19	2.8	3.976
	CNF	45:54	46:54	61	18	5.1	3.988
Pt-Sn 1:3/C	Vulcan XC-72R	30:70	27:73	83	17.5	3.6	3.976
	Vulcan NSTa0.5	17:83	24:76	73	18.5	3.8	3.992
	CNF	20:80	23:77	54	18	3.2	3.993

Independientemente del soporte carbonoso, los catalizadores mostraron un aumento del parámetro de red con la inserción de Sn con respecto al Pt puro (3,92 Å), lo que confirma que al menos parte de Sn se ha introducido en la red cristalina de Pt formando una aleación. Al aumentar la cantidad de Sn el valor del parámetro de red es más cercano a 4,001 Å, valor adscrito a fases de aleación intermetálica de tipo Pt_3Sn_1 (JPCDS 00-035-1360), especialmente en los catalizadores soportados sobre CNF, lo que revela que la formación de fases intermetálicas Pt_3Sn_1 está más favorecida en este soporte.

Por otra parte, el tamaño de partícula varía entre 3-5 nm, sin mostrar una influencia significativa del soporte carbonoso o de su funcionalización, así como de la composición de Pt:Sn.

A partir de los datos de XPS se pudo establecer que el Sn se encuentra mayoritariamente en su estado oxidado en todos los catalizadores (61-97%). Al aumentar la cantidad de Sn en el catalizador tanto este metal como el Pt tienden a oxidarse, lo que sugiere que el Sn promueve la oxidación de ambos metales en el catalizador. Otro aspecto interesante es que el contenido másico de C en las CNF es menor que en el negro de carbono, indicando que el metal está más expuesto a la superficie para Pt-Sn/CNF, lo cual podría favorecer una mayor densidad de sitios activos donde el etanol pueda reaccionar, y por lo tanto, se esperaría un mejor comportamiento en estos catalizadores.

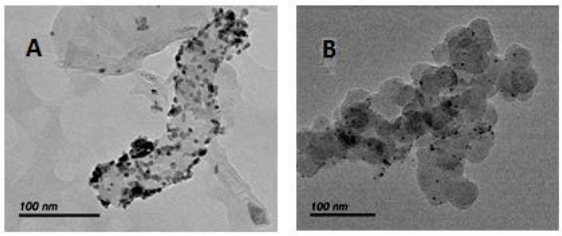


Fig. 1. Imágenes TEM para los catalizadores de Pt-Sn 3:1 soportados sobre CNF (A) y Vulcan NSTa0.5 (B).

La Fig. 1 muestra las imágenes TEM para el catalizador de Pt-Sn 3:1 soportado sobre CNF (Fig. 1A) y sobre Vulcan NSTa0.5 (Fig. 1B). Se puede observar que en ambos casos se consiguió una buena dispersión de las partículas metálicas.

3.2 Electrooxidación de etanol

La Fig. 2 muestra las perfiles voltamperométricos estables (tercer ciclo) para la reacción de oxidación de etanol en los catalizadores de Pt-Sn soportados en Vulcan XC-72R, Vulcan NSTa0.5 y CNF, tanto en medio ácido como en alcalino, a temperatura ambiente.

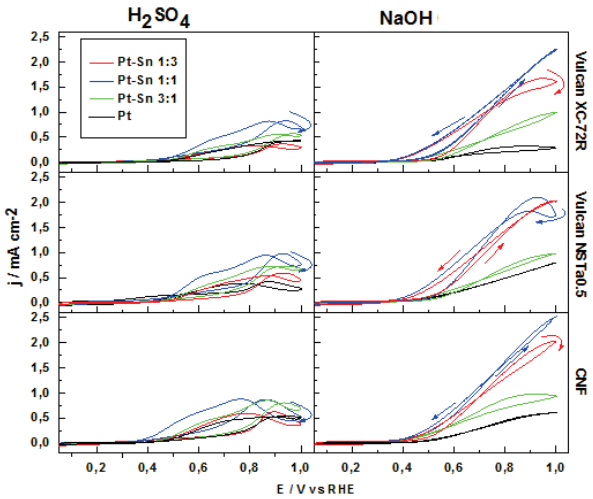


Fig. 2. VCs registrados en etanol 1 M a 20 mV/s y 20°C en H_2SO_4 0,5 M (izquierda) y NaOH 0,1 M (derecha).

Las densidades de corriente están normalizadas utilizando el área electroactiva de Pt, calculada a partir de la oxidación de una monocapa adsorbida de CO en los sitios activos de Pt. El electrodo de trabajo se introdujo en la disolución a 0,05 V vs RHE y se registró el voltamperograma cíclico hasta un potencial de 1,00 V vs RHE a 0,02 Vs^{-1}.

Se aprecia que en medio alcalino se alcanzan corrientes claramente mayores y la ROE comienza a menores potenciales que en medio ácido, lo cual confirma una mayor actividad de los catalizadores en este medio. También se aprecia que los catalizadores con relación de Pt:Sn 1:1 mostraron el mejor comportamiento electroquímico para la ROE, independientemente del soporte carbonoso empleado.

Las cronoamperometrías, en medio alcalino y en medio ácido para todos los catalizadores sintetizados durante la ROE (en etanol 1M) se recogen en la Fig. 3. Las curvas fueron registradas en un salto desde un potencial en el que no ocurre la oxidación de etanol (E_i = 0,05 V) hasta 0,50 V (potencial cercano al de trabajo de una pila de combustible) durante 600 s.

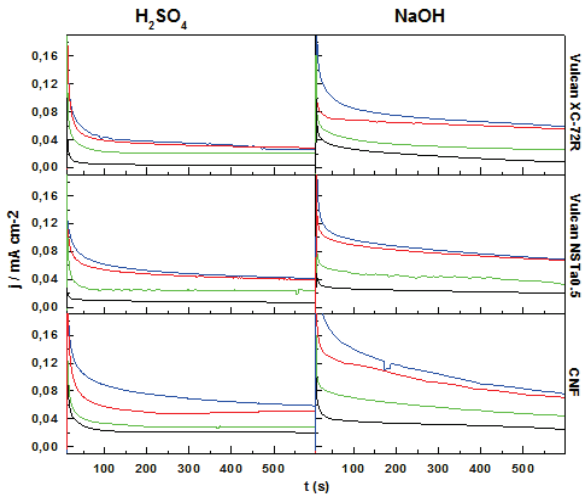


Fig. 3. Cronoamperometrías registradas a 0,50 V en una disolución de etanol 1 M en H_2SO_4 0,5 M (izquierda) o NaOH 0,1 M (derecha.). Pt-Sn 3:1 (verde), Pt-Sn 1:1 (azul), Pt-Sn 1:3 (rojo), Pt (negro).

El catalizador con relación atómica Pt:Sn 1:1 mostró las corrientes iniciales más altas durante la ROE, tanto en medio alcalino como en ácido, en concordancia con las voltamperometrías cíclicas. Sin embargo, las corrientes estacionarias fueron similares para el Pt-Sn 1:1 y el 1:3, ya que aunque el 1:1 tiene mayor contenido de Pt, éste tiende a "envenenarse" en mayor medida por los intermedios formados durante la ROE.

También se observa que, independientemente de la composición del catalizador o el electrolito de fondo utilizado, el orden de actividad para la ROE decrece según la secuencia: CNF > Vulcan NSTa0.5 > Vulcan XC-72R. Esta mayor actividad de los catalizadores soportados sobre CNF puede atribuirse a varios factores: la mayor conductividad eléctrica del CNF respecto al Vulcan; una mayor exposición de las partículas metálicas en la superficie del catalizador; un mayor contenido en fases de tipo Pt_3Sn_1; y un área de mesoporo más elevada que en el caso del Vulcan.

Por otra parte, los grupos oxigenados en la superficie generados tras la funcionalización del Vulcan promueven la ROE, ya que el Vulcan NSTa0.5 muestra una mayor actividad que el Vulcan sin funcionalizar.

En conclusión, las CNF constituyen el soporte con mejor comportamiento para la ROE y los catalizadores con relaciones atómicas de Pt-Sn 1:3 son los más activos, presentando la corriente estacionaria más alta con el contenido de Pt más bajo.

4. CONCLUSIONES

El método de reducción con ácido fórmico (FAM) permitió la preparación de catalizadores de Pt-Sn soportados sobre carbones con carga metálica y relaciones de Pt-Sn cercanas a las nominales, tamaño de partículas entorno a los 4-5 nm y buena dispersión de las mismas.

En estos materiales el Sn se encuentra mayoritariamente en su estado oxidado y su presencia favorece la oxidación de ambos metales. En general, la actividad de todos los catalizadores fue mayor en medio alcalino que en medio ácido.

La presencia de Sn en catalizadores de Pt favorece la respuesta electroquímica del catalizador para la ROE, obteniendo corrientes estacionarias similares para el Pt-Sn 1:1 y el 1:3, lo cual convierte a estos últimos en los mejores candidatos para pilas de combustible de alcohol directo, al contener menor cantidad de metal noble.

Por otro lado, el soporte carbonoso que presentó un mejor comportamiento fueron las CNF. Y la funcionalización de Vulcan, por su parte, permitió mejorar la actividad del catalizador para la ROE.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Fundación CajaCanarias (proyecto BIOGRAF) y al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) por el proyecto ENE2014-52158-C2-2-R (FEDER). R.R. agradece al MINECO la beca FPI.

Bibliografía

[1] J.C. Calderón, G. García, L. Calvillo, J.L. Rodríguez, M.J. Lázaro, E. Pastor, Appl. Catal. B Environ. 165 (2015) 676.

[2] V. Celorrio, J. Flórez-Montaño, R. Moliner, E. Pastor, M.J. Lázaro, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 5371.

[3] D. Sebastián, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, Carbon N. Y. 48 (2010) 4421.

[4] C. Alegre, M.E. Gálvez, E. Baquedano, E. Pastor, R. Moliner, M.J. Lázaro, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 7180.

[5] E.R. Gonzalez, T.E.A., A.L.N. Pinheiro and J. Perez, INPI-SP, Vol. 00321, Brazil, 1997

Nanodiscos de Ni sobre óxido de grafeno reducido con elevada actividad en medio alcalino para la evolución de hidrogeno y la oxidación de alcoholes

Jonathan Flórez-Montaño, José Luis Rodríguez, Elena Pastor

Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna, Av. Astrofísico Francisco Sánchez, Tenerife, España.

RESUMEN: *En este trabajo se prepararon nanodiscos de Ni soportados sobre óxido de gráfeno reducido (RGO) que fueron modificados con Mo y Pt para el estudio en medio alcalino de las reacciones de evolución de hidrógeno y oxidación de alcoholes, respectivamente. La estructura de los materiales obtenidos fue caracterizada por técnicas de rayos X y microscópicas. La espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) mostró que la evolución de hidrógeno (HER) ocurre a potenciales cercanos a 0 V vs electrodo de referencia de hidrógeno para los materiales que contienen NiMo, mientras que para los catalizadores de Ni o Mo tiene lugar a mayores sobrepotenciales (unos 150 mV más negativos). Los catalizadores de Ni@Pt/RGO obtenidos por reemplazo galvánico mostraron una estructura tipo "core-shell". El comienzo de la oxidación del metanol a potenciales más negativos y las mayores corrientes másicas se obtuvieron con los catalizadores con menor contenido de Pt. Las elevadas actividades de los nanodiscos de Ni/RGO modificados en medio alcalino los convierten en buenos candidatos para dispositivos de conversión y almacenamiento de energía tipo PEM con membranas alcalinas.*

ABSTRACT: *In this work Ni and $Ni_{2n-1}Mo$ nanodisks supported on graphene oxide (GO) were prepared and modified with Mo and Pt for the study in alkaline media of hydrogen evolution (HER) and alcohol oxidation reactions (MOR). Structure of synthesized materials was characterized by X-ray and microscopy techniques. Differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) showed that the onset for the HER occurs next to 0 V vs reference hydrogen electrode for NiMo materials, while Ni and Mo need higher overpotentials (a negative shift of 150 mV towards negative potentials was observed). Ni@Pt/RGO catalysts were obtained by galvanic replacement developing a core-shell structure. The onset for MOR at these materials was established at more negative potentials for the material with lower Pt content, which also presented the highest mass current densities. The high activities of modified Ni/RGO nanodisks in alkaline media confer these materials a good opportunity to be used as catalysts for PEM devices using alkaline membranes.*

Palabras clave: *óxido de grafeno reducido, nanodiscos de Ni, oxidación de metanol, evolución de hidrógeno.*
Keywords: *reduced graphene oxide, Ni nanodisks, methanol oxidation, hydrogen evolution.*

1. INTRODUCCIÓN

El gran incremento en el consumo de energía a nivel mundial ha provocado una fuerte dependencia de los combustibles fósiles [1,2]. Como consecuencia de este crecimiento, la emisión de gases que contribuyen al calentamiento global ha aumentado de forma insostenible. En este contexto, las fuentes renovables (como la energía fotovoltaica y la eólica), surgen como la mejor opción para suplir las necesidades de los diferentes sistemas que consumen energía. Sin embargo, a pesar de las ventajas medioambientales que presentan, generan energía de forma intermitente. Por ello, resulta necesario acoplar a esta producción sistemas de conversión y almacenamiento de energía, como los electrolizadores y las pilas de combustible, con los que se podría almacenar energía produciendo hidrógeno en los primeros, y utilizarlo para obtener electricidad en los segundos. Con el fin de conseguir que estos dispositivos sean competitivos en el mercado es necesario bajar costes, y por tanto, resulta imprescindible el desarrollo de catalizadores que exhiban mayor actividad y durabilidad con menores contenidos de Pt y que, en el caso de las pilas de combustibles de baja temperatura, sean más tolerantes al CO para mantener la eficiencia.

Con el desarrollo de membranas poliméricas alcalinas tipo PEM, la electrolisis alcalina se convierte en una alternativa interesante debido a que permite utilizar electrocatalizadores con metales no nobles, como los basados en Ni-Mo [3]. Estos materiales son estables en medio alcalino, presentan buena resistencia a la corrosión y exhiben una elevada actividad no sólo en la reacción de evolución de hidrógeno (HER), sino también en la oxidación de alcoholes cuando se combina con bajos contenidos de Pt o Pd, por lo que pueden utilizarse tanto en electrolizadores como pilas de combustible tipo PEM.

Recientemente, se ha utilizado el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO)

como soporte en la preparación de nanomateriales compuestos o nanocomposites de Ni. Este tipo de materiales ha mostrado buenas características morfológicas y distribución del metal, que al combinarlas con las excelentes propiedades conductoras del RGO, producen un incremento en la actividad catalítica hacia diferentes reacciones electroquímicas de interés. En este contexto, el presente trabajo se centra en la síntesis y caracterización de nanoestructuras de Ni para su utilización como materiales para el cátodo en electrolizadores (HER) o ánodo en pilas de combustible de baja temperatura (oxidación de metanol).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de nanodiscos de Ni

Siguiendo el método desarrollado por McKone et al [4] se obtuvo un catalizador de níquel con una carga metálica del 40 %. La síntesis de los catalizadores involucró la disolución de 0,150 g de GO y la cantidad apropiada de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (99% de Sigma-Aldrich) en 5 mL de agua Milli-Q y 3 mL de hidróxido de amonio al 20 % (Sigma-Aldrich). Después de varios minutos de agitación, se añadieron 45 mL de etilenglicol (Aldrich ReagentPlus). La mezcla se agitó durante varias horas. Posteriormente se calentó y se centrifugó. El precipitado obtenido fue lavado con acetona y agua y secado en un horno a 60 °C. Finalmente, para obtener el material reducido se realizó un tratamiento térmico (TT) a 450 ºC bajo atmósfera reductora (H_2:N_2 5:95, ambos de Air Liquide). El esquema de la síntesis se presenta en la figura 1.

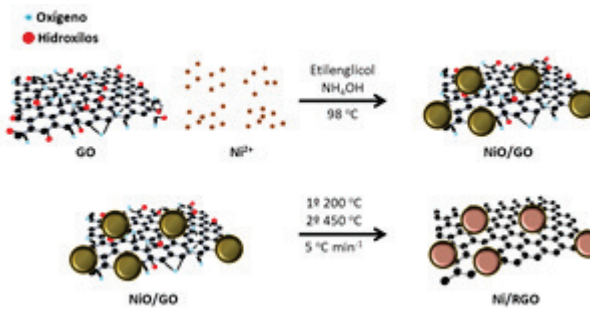


Fig. 1. Esquema de la síntesis de los catalizadores de Ni/RGO.

Los catalizadores para la HER se obtuvieron mediante el mismo procedimiento mencionado anteriormente pero agregando diferentes cantidades de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (99 % de Sigma-Aldrich) para obtener catalizadores con diferente contenido de Mo (Ni_xMo_{1-x}). Mientras que los catalizadores denominados Ni@Pt para la oxidación de alcoholes, se obtuvieron por reemplazo galvánico entre el Ni y el metal noble cuando se dispersa el catalizador de Ni/RGO en una disolución de baja concentración de la sal del Pt.

2.3. Caracterización de los catalizadores

La energía dispersiva de rayos-X (EDX) permitió determinar composición de los catalizadores y la carga metálica empleando un microscopio electrónico de barrido Oxford Instrument ISIS 300 acoplado a un Jeol JSM 5600LV. El análisis por difracción de rayos-X (DRX) utilizando un difractómetro X´Pert PRO (PANalytical), con radiación de Cu K_α (λ = 1,54050 Å), ayudó a establecer las fases cristalinas presentes en las muestras. El tamaño de partícula y la morfología fueron evaluadas con un microscopio de fuerza atómica (AFM) NanoScope V. Finalmente, mediante XPS se pudo elucidar los diferentes estados de oxidación utilizando un espectrómetro Escalab 250 equipado con un ánodo dual de Al-Mg, usando una radiación monocromática de Al K_α (hv = 1486,6 eV) con un tamaño de haz de 650 µm

2.4. Medidas electroquímicas

Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo con un potenciostato Autolab PGSTAT302 (Ecochimie). Se utilizó una celda convencional de tres electrodos usando una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo reversible de hidrogeno (RHE) como referencia. El electrodo de trabajo fue una barra de carbón vítreo de 5 mm de diámetro sobre la que se deposita el catalizador. Como electrolito de fondo se utilizó una disolución de NaOH 0,1 M, previamente desoxigenada con Ar (N50) antes de cada medida. La actividad hacia la HER fue determinada por voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 1,0 mV s^{-1}. El hidrógeno formado por reducción en la superficie electroactiva fue detectado simultáneamente a la corriente faradaica que lo produce, en un espectrómetro de masas QuadstarTM 422 (Pfeiffer-Vacumm Corp.) acoplado al sistema electroquímico descrito en trabajos anteriores [5]. En el caso de la oxidación de CO (N47) y metanol (Merck p.a.) las medidas se realizaron a 10 mV s^{-1} y una concentración de metanol 1,0 M.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Catalizadores basados en NiMo para la HER

3.1.1. Caracterización fisicoquímica

Los espectros de EDX de los catalizadores de Ni/RGO, Mo/RGO y NiMo/RGO confirman la

reducción del GO y la presencia de los metales involucrados en la síntesis después del tratamiento térmico a 450 °C. Estos resultados están resumidos en la Tabla 1 y muestran que el catalizador Mo/RGO no llega a alcanzar el contenido del 40 % en peso nominal, quedándose en un 10 %. Sin embargo, sí se alcanzaba el contenido en el Ni/RGO. En los catalizadores con distintas composiciones de Ni:Mo, se incrementa el contenido en Mo del material (por encima del 10 %), quedando éste determinado por la cantidad de Ni en las muestras.

Tabla 1. Composición de los nanodiscos de NiMo/RGO por EDX.

Catalizador	Composición % peso			
	Ni	Mo	C	O
Ni/RGO	42.0	--	50.7	
$Ni_{0.74}Mo_{0.26}$/RGO	22.0	12.7	55.8	9.5
$Ni_{0.67}Mo_{0.33}$/RGO	21.5	16.9	49.7	12.9
$Ni_{0.59}Mo_{0.41}$/RGO	8.5	9.8	71.3	10.5
Mo/RGO	--	9.6	82.6	9.4

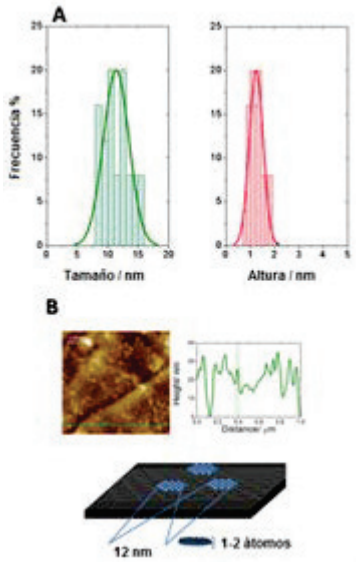


Fig. 2. (A) Histograma de la distribución del tamaño de las partículas de Ni a partir de las medidas de AFM. (B) Imagen de AFM y perfil de profundidad (arriba). Esquema de los nanodiscos de Ni/RGO a partir de las imágenes AFM.

La estructura y el tamaño de partícula se identificó utilizando microscopía AFM (Fig. 2). Se observó que para las muestras de Ni (sin Mo) aparecían nanodiscos de 1-2 nm de altura y alrededor de 12-13 nm de diámetro, valores que están de acuerdo con los obtenidos por XRD. Sin embargo, para los catalizadores que contienen Mo, el tamaño de los nanodiscos es algo mayor que los anteriores, alrededor de 20 nm, bastante diferentes de los obtenidos por DRX. Por tanto, los valores calculados mediante la ecuación de Scherrer sólo dan información del Ni y no de la estructura final de la nanoestructura de NiMo.

3.1.2. Actividad electrocatalítica hacia la HER y detección simultánea por DEMS Actividad electrocatalítica hacia la HER y detección simultánea por DEMS

La Fig. 3 presenta las curvas de polarización y la señal del masas registrada simultáneamente para la formación de H_2 (m/z = 2) en una disolución de NaOH 0,1 M. Se observa que el comienzo de la producción de H_2 ocurre a sobrepotenciales menores (potenciales más positivos) para los catalizadores que presentan mayor contenido de Mo ($Ni_{0,67}Mo_{0,33}$/RGO y $Ni_{0,59}Mo_{0,41}$/RGO), con potenciales de inicio muy cercanos a 0 V vs RHE. En el caso del Mo/RGO la corriente de reducción empieza a desarrollarse a un potencial similar, pero mediante DEMS se demuestra que estas corrientes no son debidas a la formación de hidrógeno, sino a la reducción de otras especies, posiblemente diferentes especies de Mo (V-VI).

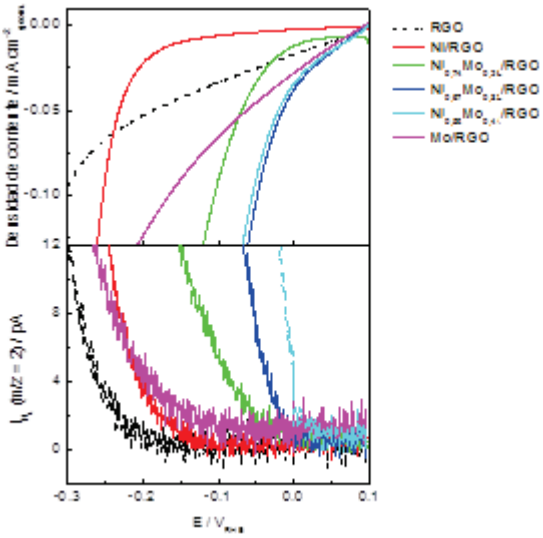


Fig. 3. Electroactividad hacia la HER de todos los catalizadores en NaOH 0,1 M; v = 1 mV s^{-1}. (Arriba) Corrientes faradaicas. (Abajo) Corrientes iónicas de masas para m/z = 2 correspondiente a la evolución de hidrógeno.

3.2. Catalizadores basados en Ni@Pt/RGO para la oxidación de alcoholes.

3.2.1 Caracterización fisicoquímica

En la Tabla 2 se recogen los valores correspondientes a la composición de los catalizadores de Ni:Pt sintetizados. Se observa claramente que los valores obtenidos se aproximan a los nominales. También se encontró que el contenido final de Ni y la carga metálica total en el catalizador disminuye con el incremento del Pt. Lo que indica que el Pt se deposita sólo sobre los nanodiscos de Ni y no sobre el RGO.

Tabla 2. Composición de los nanodiscos de Ni@Pt/RGO.

Catalizadores	Composición Nominal Ni:Pt	Composición EDX Ni:Pt
$Ni_{0.95}$@$Pt_{0.05}$/RGO	85:15	95:5
$Ni_{0.66}$@$Pt_{0.34}$/RGO	66:34	64:36
$Ni_{0.53}$@$Pt_{0.47}$/RGO	50:50	53:47

Los patrones de difracción de rayos X presentan un pico a 44.5 º asociado a la orientación (111) de la estructura cubica centrada en las caras en la cristalita de Ni. Este pico decrece con el incremento de la cantidad de Pt depositado por reemplazo galvánico. También se observa un pico menos intenso alrededor de 51.8 º asociado a la orientación (200). La presencia de los nanodiscos de Ni (111) permite un crecimiento progresivo de Pt sobre la superficie con esta misma orientación, lo que está de acuerdo con el pico que aparece a 40.2 º atribuido al Pt (111). La ausencia del pico en el Pt/RGO confirma que el Pt se deposita sobre el Ni. El análisis por XPS sugiere que el Pt depositado galvánicamente cubre el nanodisco de Ni, formando nanodiscos con un núcleo de Ni y una cubierta de Pt (estructura tipo "core-shell").

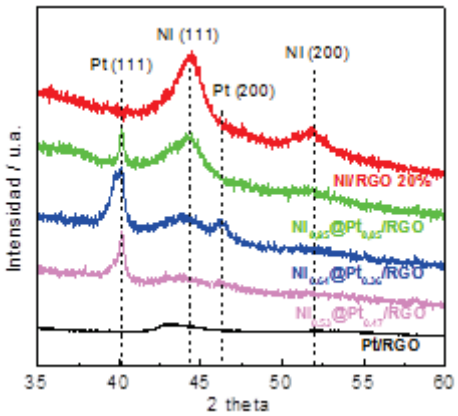


Fig 4. Difractogramas de rayos X de los catalizadores de Ni/RGO, Pt/RGO y Ni_x@Pt_{1-x}/RGO sintetizados.

3.2.1 Actividad hacia la oxidación de metanol

La Fig. 5 presenta los perfiles voltamperométricos en ausencia y presencia de metanol 1,0 M sobre los diferentes catalizadores de Ni@Pt en medio alcalino. Al comparar la actividad másica se observa que las corrientes más elevadas a potenciales menores se obtienen con el catalizador $Ni_{0.95}$@$Pt_{0.05}$/RGO que es el de menor contenido de Pt.

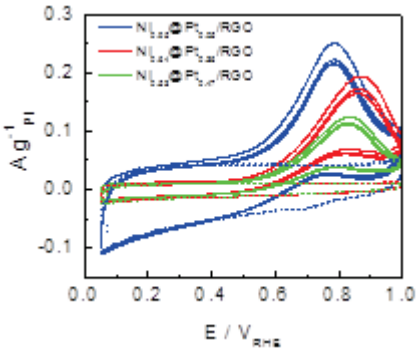


Fig. 5. Voltamperogramas cíclicos para la oxidación de metanol 1,0 M sobre diferentes catalizadores de Ni@Pt/RGO. Electrolito de fondo: NaOH 0,1 M. v = 10 mV s^{-1}.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se han sintetizado catalizadores basados en Ni soportados sobre RGO modificados con Mo y Pt. Para los catalizadores NiMo, la composición establecida por microanálisis de EDX mostró que el contenido final de Mo viene determinado por la cantidad de Ni en la muestra. La microscopía de AFM permitió establecer la formación de nanodiscos de Ni y NiMo con tamaños alrededor de 10-20 nm soportados sobre RGO. Estos materiales presentaron una elevada actividad hacia la reacción de evolución de hidrógeno.

Por otra parte, se prepararon catalizadores con estructura "core-shell" de Ni@Pt/RGO. Mediante el análisis por DRX se observó el predominio de la fase (111) de la estructura fcc en el Pt depositado. La voltamperometría cíclica muestra que la mayor actividad másica hacia la reacción de oxidación del metanol la presenta el $Ni_{0.95}$@$Pt_{0.05}$/RGO.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Fundación CajaCanarias (proyecto BIOGRAF) y al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) por el proyecto ENE2014-52158-C2-2-R (FEDER).

Bibliografía

[1] E. Antolini. J. Power Sources 170 (2007) 1-12.
[2] B. Braunchweig, D. Hibbitts, M. Neurock, A. Wieckowski. Catal.Today 202 (2013) 197-209.
[3] A. Damian, S. Omanovic, J. Power Source, 158 (2006) 464-476.
[4] J. R. McKone, B. F. Sadtler, C. A. Werlang, N. S. Lewis and H. B. Gray, ACS Catal. 3 (2013) 166−169.
[5] O. Guillen-Villafuerte, G. García, M. C. Arevalo, J. L. Rodríguez, E. Pastor. Electrochem. Commun. 63 (2016) 48-51.

Caracterización eléctrica de ensambles de membranas de Nafion® y electrodos de Platino-Molibdeno y Platino-Rutenio

Abel Garcia-Bernabé, José Antonio Maya Cornejo, Vicente Compañ Moreno

Dpto. Termodinámica Aplicada, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España

RESUMEN: *Seis ensambles Nafion®/electrodo han sido caracterizados respecto de su conductividad por dos métodos diferentes.1) Mediante ajuste por mínimos cuadrados de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica en la región de altas frecuencia. 2) A partir de los diagramas de Nyquist de la conductividad compleja. Los ensambles están formados por Nafion® y electrodo de tela de carbono con catalizadores de platino, platino-molibdeno y platino-rutenio a diferentes composiciones. Para comparación uno de los ensambles no tiene catalizador en el electrodo y la medida representa la conductividad de la membrana Nafion®. Los seis ensambles presentan una alta conductividad protónica, siendo en todos los casos esta menor que la conductividad medida para la membrana de Nafion®.*

ABSTRACT: *In this work has been characterized the conductivity of six Nafion®/electrode assemblies (MEAs) by mean of two different methods. 1) Least-squares fitting of the imaginary part of the dielectric permittivity in the region of high frequencies. 2) From Nyquist diagrams of the complex conductivity. The assemblies are formed of a Nafion® membrane and an electrode of carbon mesh with platinum, platinum-molybdenum and platinum-ruthenium as catalysts. To compare one of the assemblies has not catalyst into the electrode and the conductivity measured represent the value of the membrane alone. From our study we observe that all of MEAs have a high protonic conductivity, being in all cases lower than the conductivity of the Nafion® membrane.*

Palabras clave: *ensamble, Nafion®, catalizador, conductividad.*
Keywords: *assembly, Nafion®, catalyst, conductivity.*

1. INTRODUCCIÓN

El ensamble membrana/electrodos constituye la parte principal de una pila de combustible del tipo PEMFC y DMFC, ya que en el es donde se realizan las reacciones catalíticas permitiendo el paso de de combustible y oxidante, e impidiendo el paso de los electrones. En el cátodo la reacción debe ser catalizada por un metal de transición siendo el platino el más conveniente por su gran actividad catalítica a temperatura ambiente. El catalizador se incorpora en los electrodos de tal modo que pone en contacto los reactivos de la combustión provocando la reacción electroquímica. Uno de los principales inconvenientes del uso del platino es su elevado precio, haciendo aconsejable disminuir la cantidad de platino depositado en el electrodo. Con el fin de abaratar el coste del catalizador hemos combinado el platino con otros metales de transición como el molibdeno o el rutenio. El uso de estos metales de transición tiene además la ventaja de evitar el envenenamiento del catalizador por monóxido de carbono en el caso de pila de combustible de metanol [1].

En este trabajo, nosotros hemos estudiado la conductividad eléctrica del ensamble membrana/electrodos (MEAs). Los electrodos están formados de carbono con un mezcla catalítica platino/molibdeno y platino/rutenio. En la tabla siguiente se presentan los ensambles Nafion®/electrodos

Tabla 1. Características y composición de los ensambles de Nafion®.

ensamble	% Pt	M	% M	Espesor (µm)
EME1	0	-	-	104
EME2	100	-	-	220
EME 3	50	Mo	50	186
EME4	80	Mo	20	180
EME5	50	Ru	50	236
EME6	80	Ru	20	306

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las membranas de Nafion® se realizaron mediante una disolución de agua y propanol con un 5% de Nafion®. La disolución se calentó a 125ºC durante 90 minutos en una placa Petri. La separación de la membrana de Nafion® de la placa Petri se realizó con agua. La membrana se limpió utilizando disoluciones de peróxido de hidrógeno y ácido clorhídrico en caliente, y posteriores limpieza con agua caliente. El ensamblaje de la membrana de

Nafion® y los electrodos de carbón se realizó por presión.

La parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica fue determinada mediante espectroscopia de impedancias electroquímica utilizando el espectrómetro dieléctrico de banda ancha Novocontrol con una amplitud de 0.1 V a 30ºC, y con un rango de frecuencia de 10^{-1} a 3×10^{6} Hz.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros dieléctricos de los ensambles de Nafion® se muestran en la figura 1. Tanto la parte real, como la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica presentan un comportamiento decreciente con la frecuencia. Es de resaltar que a altas frecuencias la parte imaginaria muestra un comportamiento lineal en el espectro doblemente logarítmico con una pendiente cercana a la unidad, donde la contribución conductiva es predominante en la función dieléctrica.

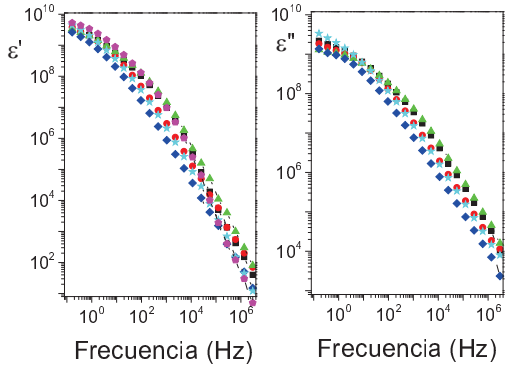


Fig. 1. Espectros dieléctricos de los ensambles de Nafion/electrodos a 30ºC.

Como es sabido, la parte imaginaria de la permitividad, (ε''), en la región de altas frecuencias puede expresarse como

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_{vac}\omega^{s}} \qquad (1)$$

donde ω la frecuencia angular, ε_{vac} la permitividad en el vacio (ε_{vac}=8,854187817×10^{-14} F/cm) y s es un exponente ($0.5>s\geq1$). En la figura 2 se muestra la parte imaginaria de EME2. Del ajuste por mínimos cuadrados se determina la ordenada en el origen, y a partir de dicho valor se calcula la conductividad-dc. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2 para los seis ensambles. Es de resaltar que los exponentes encontrados en los ajustes por mínimos cuadrados son próximos a la unidad.

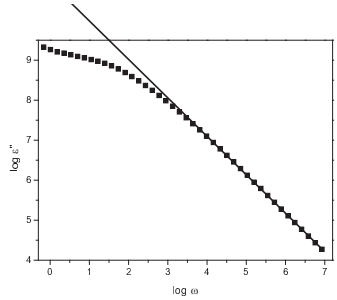


Fig. 2. Variación en escala doblemente logarítmica de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica frente a la frecuencia angular para el EME2. En dicha figura puede observarse la recta ajustada por mínimos cuadrados a altas frecuencias en función de la frecuencia angular que permite determinar la conductividad-dc, mediante la ec.(1).

Una forma alternativa de determinar la conductividad-dc es mediante la conductividad compleja que se determina a partir de la permitividad dieléctrica mediante la expresión siguiente.

$$\sigma^{*}(\omega) = i\omega\varepsilon_{vac}\varepsilon^{*}(\omega) \qquad (2)$$

En la figura 3 se muestra los diagramas de Nyquist de la conductividad compleja (σ'' vs σ'), donde la parte imaginaria aparece en el eje de ordenadas y la parte real en el eje de abscisas. Los diagramas de Nyquist presentan para todos los ensambles un arco que va desde 0 al valor de la conductividad-dc en el eje de abscisas. La conductividad-dc se determina por extrapolación del arco cuando el valor de la parte imaginaria tiende a cero $\sigma_{dc} = \sigma'(\sigma''=0)$. Los valores de la conductividad-dc obtenidos son mostrados en la tabla 2.

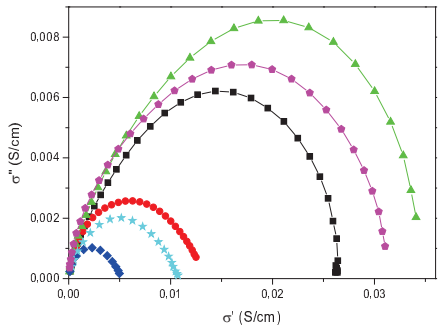


Fig. 3 Diagrama de Nyquist de los ensambles de Nafion a 30ºC. EME1 (cuadrado negro), EME2 (círculo rojo), EME3 (triángulo verde), EME4 (diamante, azul), EME5 (estrella cian) y EME6 (pentágono magenta).

Tabla 2. Conductividad-dc de las ensambles de Nafion a 30ºC.

Ensamble	σ_{dc} (S/cm) (ajuste)	σ_{dc} (S/cm) (Nyquist)
EME1	$3{,}8\times10^{-2}$	$2{,}6\times10^{-2}$
EME2	$7{,}8\times10^{-3}$	$1{,}3\times10^{-2}$
EME 3	$3{,}2\times10^{-2}$	$3{,}4\times10^{-2}$
EME4	$3{,}4\times10^{-3}$	$5{,}1\times10^{-3}$
EME5	$7{,}0\times10^{-3}$	$1{,}1\times10^{-2}$
EME6	$2{,}8\times10^{-2}$	$3{,}1\times10^{-2}$

4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la conductividad eléctrica de seis ensambles Nafion/electrodos con catalizadores de platino, platino-molibdeno y platino-rutenio siguiendo dos metodologías diferentes: 1) ajuste por mínimos cuadrados de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica a altas frecuencias y mediante el diagrama de Nyquist de la conductividad compleja. Los resultados de la conductividad-dc por ambos métodos son similares, dando valores 10^{-2} a 10^{-3} S/cm que nos permiten suponer que su aplicación en pilas de combustible de metanol directo puede ser interesante.

Agradecimientos

El estudiante de la Maestría en Ingeniería Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, D. José Antonio Maya Cornejo, ha llevado a cabo la preparación de los ensambles durante su estancia en el Departamento de Termodinámica Aplicada de la Universidad Politécnica de Valencia realizada bajo la ayuda recibida por una Beca del CONYCIT.

Bibliografía

[1] J. E. Hu, Z. Liu, B. W. Eichhorn, G. S. Jackson, International J. of Hydrogen Energy 37 (2012) 11268-11275.

Hidrofobización de contactos rejilla para pilas de combustible PEMFC "air breathing"

Julio J. Conde, M. Antonia Folgado, Paloma Ferreira Aparicio, Antonio M. Chaparro

Departamento de Energía, CIEMAT, Avda. Complutense 40, 28040 Madrid, España

RESUMEN: *Con objeto de preparar nuevos contactos colectores de corriente en pilas de combustible poliméricas de tipo "air breathing", diversas rejillas de níquel y acero recubierto con níquel han sido recubiertas con negro de carbón y teflón por medio de electropulverización. Las rejillas de Ni se han utilizado con variable tamaño de hilo y malla. Su hidrofobicidad ha sido medida por medio de la técnica de gota de agua adherida. Primeros resultados muestran un cierto aumento de la hidrofobicidad en las rejillas, variable en función de parámetros como el tamaño de malla y de hilo.*

ABSTRACT: *New current collector contacts have been prepared for polymer electrolyte fuel cells of 'air breathing' type. The contacts were made of grids of nickel and nickelply, covered by electrospray with a film of carbon black and Teflon. The grids have different wire and mesh sizes. The hydrophobicity change of the grids was measured by means of the sessile water drop. A certain increase in hydrophobicity is registered from most of grids, that depends on wire and mesh sizes.*

Palabras clave: *PEMFC, colector de corriente, rejilla, "air breathing", electropulverización*
Keywords: *PEMFC, current collector, grid, air breathing, electrospray*

1. INTRODUCCIÓN

Los colectores de corriente de una pila de combustible son la interfase para la conducción de la corriente eléctrica entre los electrodos de la pila y el circuito eléctrico externo. Así, la electricidad generada por la pila puede ser extraída y utilizada en una aplicación. Para un máximo aprovechamiento de la electricidad generada es necesario que esta extracción sea lo más eficiente posible, lo que requiere un contacto mínimamente resistivo. En la configuración estándar de una pila polimérica de tipo PEMFC, se utilizan dos contactos colectores de corriente situados a cada extremo del "stack", entre la placa bipolar más externa y la placa final. Dichos contactos están, por tanto, entre componentes sólidos, la placa bipolar y el circuito externo, y no suponen, en condiciones normales, una limitación importante para el rendimiento o la durabilidad de la pila, comparado con las limitaciones que suponen los electrodos y la membrana.

Por otro lado, para el caso de pilas de combustible de tipo "air breathing", en las que los electrodos deben permitir el intercambio de aire y agua con el entorno, se hace necesaria la utilización de contactos rejilla, situados directamente sobre la capa difusora del electrodo [1]. Dichos contactos, a diferencia de lo que sucede con los de las pilas convencionales, están sometidos a un entorno agresivo, por lo que requieren materiales con una suficiente estabilidad química y electroquímica. Unido a los otros requerimientos, es decir, baja resistencia de contacto y buena transferencia de agua y aire a su través, hace que estos componentes tengan que ser rejillas debidamente acondicionadas y tratadas para lograr las propiedades idóneas.

En esta comunicación se muestran resultados sobre recubrimientos de rejillas de níquel para ser aplicadas como contacto en pilas de combustible "air breathing".

2. PARTE EXPERIMENTAL

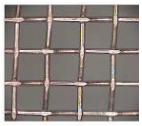
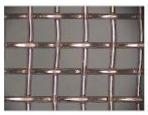
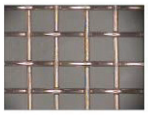
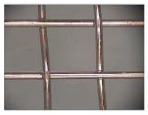
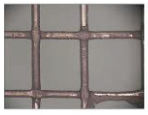
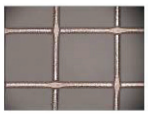
El estudio se ha llevado a cabo sobre un conjunto de 8 rejillas de níquel y acero recubierto de níquel ("Nickelply") (National Standard), con variable tamaño de malla, de hilo, y de tratamiento. (Tabla 1).

Para los recubrimientos se prepararon suspensiones de negro de carbón (Vulcan XC72R) y 20% en peso de Teflon (Aldrich, suspensión en agua al 60% en peso), en isopropanol (Panreac) como disolvente.

Los recubrimentos se llevaron a cabo por medio de electropulverización, siguiendo el método descrito en otro lugar [2].

Las medidas de hidrofobicidad se llevaron a cabo por medio del método de ángulo de contacto de la gota de agua adherida [3]. Para ello se deposita con micropipeta una gota de 25 µl de volumen de agua ultrapura (Millipore, 18 MOhm) y se mide el ángulo de contacto con la superficie. Las medidas se llevaron a cabo en condiciones ambientales (20 ^{o}C, 30%RH), tras 5 minutos al cabo de poner la gota.

Tabla 1. Características de las rejillas tratadas.

	Características	
	Malla 40x40 hilos por pulgada) Hilo .005x.005 pulgadas Material: nickel Remarks double cold bonded	
	Mesh 30x30 Wire .006x.006 Material: nickel Remarks cold bonded	
	Mesh 40x40 Wire .006x.006 Material: 20% nickelply Remarks as woven	
	Mesh 40x40 Wire .005x.005 Material: nickel Remarks as woven	
	Mesh 20x20 Wire .007x.007 Material: nickel Remarks as woven	
	Mesh 20x20 Wire .007x.007 Material: nickel Remarks cold bonded	
	Mesh 20x20 Wire .007x.007 Material: 12% nickelply Remarks as woven	
	Mesh 20x20 Wire .007x.007 Material: 12% nickelply Remarks cold bonded	

La morfología de los recubrimientos se observó por medio de microscopías óptica y FE-SEM (Hitachi SU-6600).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La morfología típica de los recubrimientos de carbono+teflón sobre las rejillas se muestra en la Fig. 1, comparando el recubrimiento por electropulverización, y el llevado a cabo por medio de impregnación por inmersión en la suspensión. Se observa que por electropulverización el recubrimiento es completo y rugoso, con una morfología dendrítica si se observa con la resolución de la imagen SEM.

Las medidas de hidrofobicidad por ángulo de contacto se llevaron a cabo sobre rejillas cubiertas y sin recubrir (Fig. 2). Sobre alguna de las rejillas la medida no fue posible por poca adherencia de la gota.

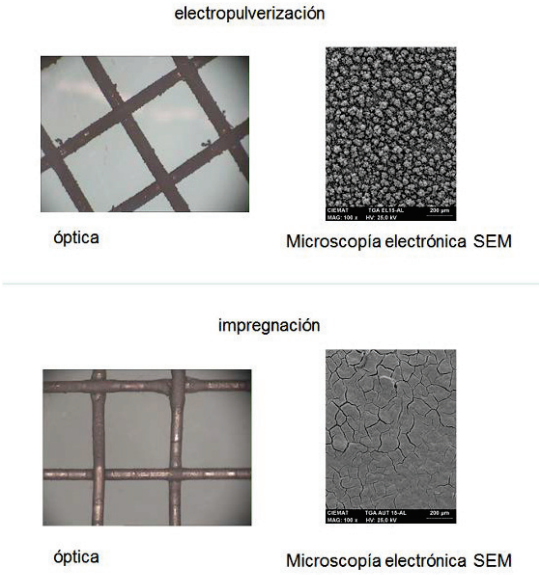


Fig. 1. Izqda. Imágenes ópticas de rejilla recubierta con C+teflón por electropulverización (arriba) y por impregnación (abajo). Dcha. Imágenes SEM de láminas depositadas por electropulverización (arriba) e impregnación (abajo).

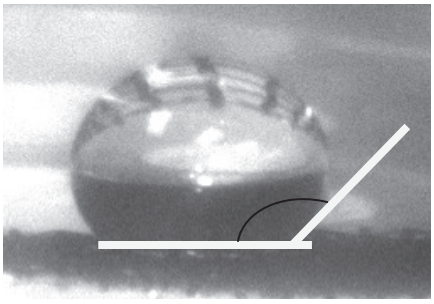


Fig. 2. Imagen óptica de gota de agua adherida sobre rejilla recubierta con carbono y teflón por electropulverización (nº 4), para medida de hidrofobicidad por ángulo de contacto.

Los resultados de las medidas de ángulo de contacto se muestran en la Fig. 3. Se observa que las rejillas modifican su grado de hidrofobicidad con el recubrimiento de carbono en diferente medida. En general, la hidrofobicidad aumenta con el recubrimiento en todas las rejillas, a excepción de 1 y 4. Ambas se caracterizan por tener un valor más alto de hilos por pulgada (40x40) y un tamaño fino de hilo (0.005x0.005). Para el resto de rejillas se observa un aumento variable. El mayor aumento de hidrofobicidad se registra en la rejilla 6, con menor cantidad de hilos por pulgada (20x20) e hilo grueso (0.007x0.007).

Estos resultados están siendo completados con nuevos recubrimientos en diferentes condiciones, así como pruebas de estabilidad y rendimiento en pila de combustible.

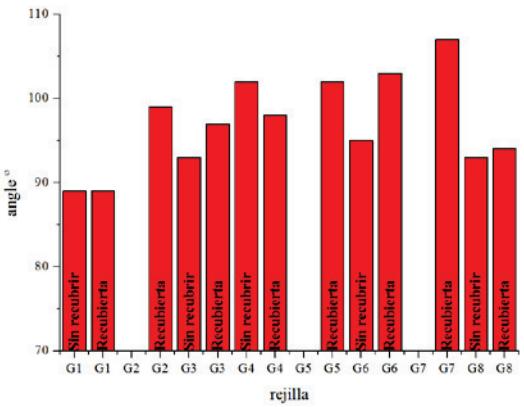


Fig. 3. Resultados de medidas de hidrofobicidad por ángulo de contacto en rejillas sin recubrir y recubiertas de una capa de C+teflón por electropulverización.

4. CONCLUSIONES

Se han llevado a cabo recubrimientos de rejillas de níquel y Nickelply con carbono+teflón con objeto de ser utilizadas como contactos en pilas de combustible PEM "air breathing". Se observa que el recubrimiento modifica la hidrofobicidad de las rejillas en diferente grado, que puede depender de la densidad de la malla y del tamaño de hilo. En general hay un aumento de la hidrofobicidad, sin embargo para determinadas rejillas la hidrofobicidad no se modifica o disminuye. No es posible, sin embargo, aún hacer una correlación precisa de los parámetros de la rejilla con el grado de hidrofobización, que requiere de un examen más exhaustivo. Medidas se están llevando a cabo para determinar la influencia de estos parámetros, y el funcionamiento de los contactos en pilas de combustible "air breathing".

Agradecimientos

Proyecto Electrofilm Mat2011-27151, del Ministerio de Economía y Competitividad de España.

Bibliografía

[1] P. Ferreira-Aparicio, A.M. Chaparro, *Influence of the gas diffusion cathode structure on the performance of an air-breathing proton exchange membrane fuel cell*, Int. J. Hydrogen Ener. 39 (2014) 3997.

[2] A.M. Chaparro, P. Ferreira-Aparicio, M.A. Folgado, A.J. Martín, L. Daza, *Catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells prepared by electrospray deposition on Nafion membrane*, J. Power Sources 196 (2011) 4200–4208.

[3] Y. Yuan, T. Randall Lee, Contact Angle and Wetting Properties, in: G. Bracco, B. Holst (Eds.), Surface Science Techniques, Springer Series in Surface Sciences 51, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013. M. F. Mathias, H. A. Gasteiger, en *Proceedings of the Proton Conducting Membrane Fuel Cells*, P. Hass (Editor), Salt Lake City (EEUU), 2005, 134-136.

Membranas basadas en [DMEDAH][TFO] soportado sobre nanofibras de PVDF y SPEEK como electrolitos para PEMFCs sin humidificación externa

M. Díaz[1], J. Pringle[2], A. Ortiz[1], M. Forsyth[2], I. Ortiz[1]

[1]Dpto. Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, Avenida de los Castros s/n, 39005 Santander, España
[2] Institute for Frontier Materials, Deakin University, 221 Burwood Highway, Burwood, Victoria, Australia

RESUMEN: *Las pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFCs) están adquiriendo mucho interés para la generación de energía debido a su alta eficiencia energética y bajo impacto ambiental. Sin embargo, es necesario desarrollar membranas con alta conductividad protónica capaces de trabajar a altas temperaturas sin necesidad de aportar humidificación externa. Los líquidos iónicos y los cristales plásticos iónicos orgánicos (OIPCs) son una alternativa prometedora puesto que presentan alta conductividad en condiciones anhidras, alta estabilidad térmica y química y presión de vapor despreciable. En este trabajo se han desarrollado membranas basadas en el cristal plástico prótico N-N- dimetiletileno diamonio triflato [DMEDAH][TFO] y los polímeros comerciales poli(éter éter cetona) sulfonada (SPEEK) y polifluoruro de vinilideno (PVDF) para PEMFCs. Las membranas se han caracterizado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y se ha determinado su rendimiento mediante curvas de polarización a 25 ºC sin aporte de humedad externo, demostrando la viabilidad de estos compuestos como electrolitos en pilas de combustible.*

ABSTRACT: *Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) are acquiring increasing interest as one of the most promising power technologies due to their high energetic efficiency and low environmental impact. However, it is necessary the development of membranes with high proton conductivity capable of working at high temperatures without external humidification. Ionic liquids and organic ionic plastic crystals (OIPCs) are a promising alternative because of their high conductivity even under anhydrous conditions, high thermal and chemical stability and negligible vapour pressure. In this work, membranes based on the protic plastic crystal N-N-Dimethylethylene Diammonium triflate [DMEDAH][TFO] and the polymers sulphonated poly(arylene ether ether ketone) (SPEEK) and poly(vinylidene fluoride) (PVDF) were developed for PEMFCs. Membranes were characterized by means of differential scanning calorimetry (DSC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and their performance was obtained through polarization curves at 25 ºC without external humidification, demonstrating the feasibility of these compounds as electrolytes in fuel cells.*

Palabras clave: *PEMFC, electrolito, OIPC, humidificación.*
Keywords: *PEMFC, electrolyte, OIPC, humidification.*

1. INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFCs) son una prometedora tecnología para la generación de energía debido a su alta eficiencia energética y bajo impacto ambiental. Este tipo de pilas utiliza como electrolito de transporte de protones un polímero sólido basado en ácido perfluorosulfónico, que es mecánica, térmica y químicamente estable y presenta valores de conductividad protónica muy elevados. Sin embargo, para asegurar un adecuado transporte protónico el polímero debe presentar un valor de hidratación óptimo [1].

Aunque en los últimos años se ha avanzado significativamente en el desarrollo de las PEMFCs aún es fundamental superar ciertos obstáculos técnicos y económicos para una verdadera implementación comercial de esta tecnología. Uno de los aspectos que debe ser mejorado es el desarrollo de una membrana conductora de protones con alta conductividad iónica incluso en condiciones anhidras puesto que la temperatura de trabajo no estaría limitada y se evitarían los sistemas auxiliares de control de la humedad simplificando el sistema experimental.

En los últimos años se han realizado numerosos estudios demostrando la viabilidad de los cristales plásticos iónicos orgánicos (OIPCs) como electrolitos sólidos en estos sistemas. Los OIPCs son una familia de electrolitos sólidos con aplicaciones electroquímicas. Su despreciable volatilidad y su alta estabilidad térmica y electroquímica hacen que sean electrolitos adecuados para aplicaciones como baterías y pilas de combustible. Presentan las ventajas de los líquidos iónicos (alta conductividad en condiciones anhidras) y las ventajas de los electrolitos sólidos [2].

Generalmente están formados por un catión orgánico y un anión inorgánico. Presentan varias

fases de transición sólido-sólido antes de fundirse asociadas con movimientos rotacionales y/o traslacionales de los iones. Estos movimientos permiten el paso de una estructura cristalina ordenada hacia una estructura más desordenada. La conductividad de estos materiales está influenciada por la presencia de defectos y/o vacantes en la estructura cristalina y al movimiento rotacional y traslacional de los iones. A estos materiales se les denomina plásticos orgánicos debido a que se pueden deformar fácilmente bajo estrés, lo cual es beneficioso para PEMFCs debido a que se puede mejorar el contacto en la triple zona de reacción [3].

Recientemente se han publicado numerosos trabajos sobre el uso de los OIPCs para pilas de combustible. Yoshizawa-Fujita [4] sintetizó colina dihidrogeno fosfato [$N_{1,1,1,2OH}$][DHP] y 1-butil-3-metilimidazolio dihidrogeno fosfato [C_4mim][DHP] para ser utilizado como un nuevo sólido conductor de protones. [C_4mim][DHP] mostró una fase de transición sólido-sólido a 23 ºC antes de fundirse a 119 ºC, mientras que [$N_{1,1,1,2OH}$][DHP] mostró dos transiciones sólido-sólido a 45 y 71 ºC antes de fundirse a 167 ºC. Estos materiales obtuvieron conductividades en la fase plástica cristalina de entre 1.0×10^{-6} a 1.0×10^{-3} S/cm para [$N_{1,1,1,2OH}$][DHP] y de entre 1.0×10^{-6} a 1.0×10^{-5} S/cm para [C_4mim][DHP]. [$N_{1,1,1,2OH}$][DHP] mostró conductividades mayores por lo que el grupo hidroxilo es más adecuado para el transporte protónico en fase sólida.

Una manera de mejorar la estabilidad mecánica de las membranas basadas en OIPCs es utilizando membranas de nanofibras poliméricas como soporte, puesto que su elevada porosidad permite que el OIPC se distribuya a lo largo de toda su estructura [5]. El electrospinning es una técnica muy prometedora para la síntesis de estas membranas debido a que requiere equipos simples y de bajo coste, permite un elevado control de parámetros como la morfología, composición y porosidad de las membranas y permite un escalado sencillo del proceso [6].

El objetivo de este trabajo es la síntesis de membranas basadas en el cristal plástico prótico N-N- dimetiletileno diamonio triflato [DMEDAH][TFO] y nanofibras de poli(éter éter cetona) sulfonada (SPEEK) y polifluoruro de vinilideno (PVDF) para PEMFCs sin humidificación externa. El cristal plástico, los polímeros y las membranas compuestas fueron caracterizados mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Además, en el caso de las membranas compuestas se analizó el rendimiento mediante curvas de polarización en el sistema de pila de combustible sin aporte de humedad externo.

Por otra parte, con el objetivo de aumentar la conductividad protónica del material, también se caracterizó el OIPC dopado con 5mol% ácido tríflico y 5 mol% base N-N-dimetiletileno diamonio. Para ver la influencia del dopaje se realizaron membranas basadas en PVDF y OIPC dopado con 5 mol% base y 5 mol% ácido y se compararon con las del OIPC puro.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El OIPC seleccionado fue N-N-dimetiletileno diamonio triflato ([DMEDAH][TfO]) debido a que es un OIPC prótico, es decir, contiene un protón móvil localizado en el catión lo cual favorece el intercambio protónico. Respecto a los polímeros, se seleccionaron membranas basadas en nanofibras de polifluoruro de vinilideno (PVDF) debido a su gran estabilidad mecánica y membranas de nanofibras de poli(éter éter cetona sulfonada) (SPEEK) debido a su conductividad iónica. En la figura 1 se muestran las estructuras químicas tanto del OIPC como de los polímeros utilizados.

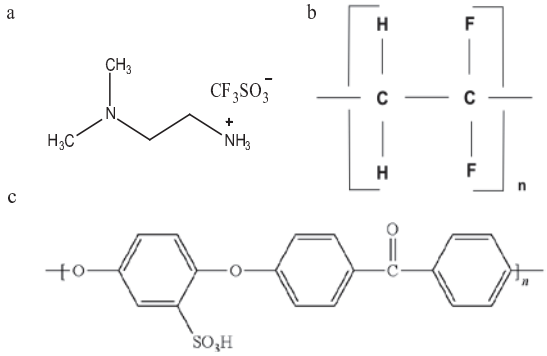


Fig 1. Estructuras químicas. a) [DMEDAH][TFO], b) PVDF, c) SPEEK

2.2. Síntesis de la membrana

Las membranas basadas en OIPC y polímero fueron realizadas mediante la técnica *melting-casting*. Para ello, se deposita 90 wt% del OIPC en la superficie de la membrana y se fundió en una placa caliente. La membrana compuesta se dejó durante 12 horas a vacío y 80 ºC. Posteriormente, se prensa a 1 MTons. Todo el proceso de síntesis y prensado de la membrana se realizó bajo atmósfera de argón debido al alto carácter higroscópico del OIPC y los reactivos fueron secados a vacío previamente a su uso.

2.3. DSC

Las transiciones de fase de los materiales estudiados fueron analizados mediante un calorímetro de barrido diferencial modelo Q 100 en un rango de temperatura de entre -95 y 120 °C con una velocidad de calentamiento de 5 ºC/min y de enfriamiento de -2 °C/min. Se realizaron dos ciclos consecutivos para cada muestra. Las transiciones de fase fueron determinadas a partir de los correspondientes picos obtenidos en el diagrama. Los resultados fueron analizados utilizando el programa TA instruments universal analysis 2000.

2.4. EIS

La conductividad iónica fue medida mediante espectroscopía de impedancia AC usando un analizador de respuesta (FRA, Solartron, 1296) software versión 3.2.0. Las impedancias fueron obtenidas mediante los espectros de impedancia compleja medidos entre 1 MHz y 1 Hz a temperaturas entre 30 y 50 °C. Todas las muestras se midieron utilizando electrodos de platino para evitar posibles fenómenos de corrosión. La resistencia y la conductividad de la membrana están relacionadas mediante la ecuación (1):

$$\sigma\,(S/cm) = \frac{L}{R * A} \qquad (1)$$

siendo L: espesor de la membrana, R: resistencia ejercida por membrana, A: área.

2.5. PEMFC

Para el ensamblado de la membrana con los electrodos se han utilizado capas difusoras que contienen el catalizador de Pt (Pt 0.5 mg/cm2, Baltic Fuel Cell GmbH).

La celda de combustible utilizada (quick CONNECT, Baltic Fuel Cells GmbH) de 5 cm2, contiene canales de grafito con forma de serpentín y está equipada con un pistón que asegura un correcto contacto entre los diferentes componentes de la celda.

El ánodo se alimenta con hidrógeno con un caudal de 10 ml/min, mientras el cátodo se alimenta con aire a un caudal de 30 ml/min. La presión de salida de los gases está fijada en 1.0 bar.

La determinación de las curvas de polarización I-V a 25 ºC se ha llevado a cabo a través de la carga externa (ZS H&H). Los experimentos se han realizado en condiciones anhidras.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 2 se puede observar la caracterización (DSC y conductividad) del OIPC y de las membranas compuestas:

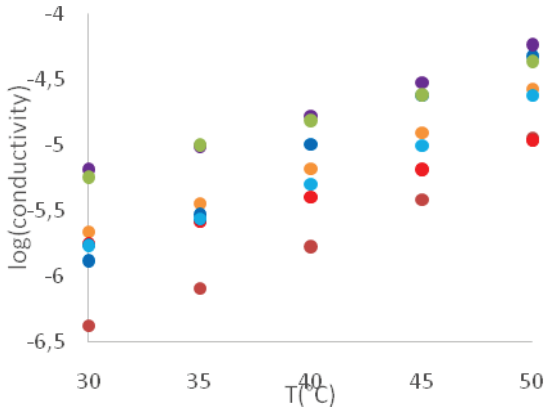


Fig 2. DSC y conductividad: • [DMEDAH][TFO], • PVDF/[DMEDAH][TFO], • SPEEK/[DMEDAH][TFO], • [DMEDAH][TFO] 5mol% acid, • [DMEDAH][TFO] 5 mol% base, • PVDF/[DMEDAH][TFO] 5mol% base, • PVDF/[DMEDAH][TFO] 5 mol% acid

Durante el ciclo de calentamiento del OIPC se puede observar el comportamiento plástico del material mediante una transición de fase sólido-sólido a 55 °C, seguido de su fusión en torno a 70 °C. En el caso de las membranas compuestas, se observa un segundo pico a 100 ºC correspondiente a la creación de una segunda fase debido a una nucleación entre el polímero y el OIPC. La adición de ácido y de base modifica el DSC del OIPC. Cuando se añade 5 mol% al OIPC el pico de transición de fase aumenta, mientras que disminuye si se añade base.

La muestra que presentó mayor conductividad fue [DMEDAH][TFO] dopado con 5 mol% ácido, alcanzando conductividades de 5.8 x 10^{-5} S/cm a 50 ºC. El OIPC dopado con base obtuvo conductividades ligeramente inferiores al OIPC puro.

Por otra parte, las membranas basadas en SPEEK obtuvieron mayores conductividades que las basadas en PVDF. La membrana basada en SPPEK/[DMEDAH][TFO] alcanzo 4.7 x 10^{-5} S/cm a 50 ºC, mientras que PVDF/[DMEDAH][TFO] alcanzó 1.1 x 10^{-5} S/cm a la misma temperatura. Esto es debido a que el SPEEK presenta grupos sulfónicos que contribuyen en la conductividad del polímero. Respecto a las membranas PVDF/OIPC dopado, se obtuvieron mayores conductividades que las membranas PVDF/OIPC puro, demostrando que la adición de ácido y base mejoran la conductividad iónica de las membranas. Cabe destacar que la membrana PVDF/OIPC 5mol% base obtuvo mayor

conductividad que PVDF/OIPC 5mol% ácido, a pesar que el OIPC ácido presentó mayor conductividad.

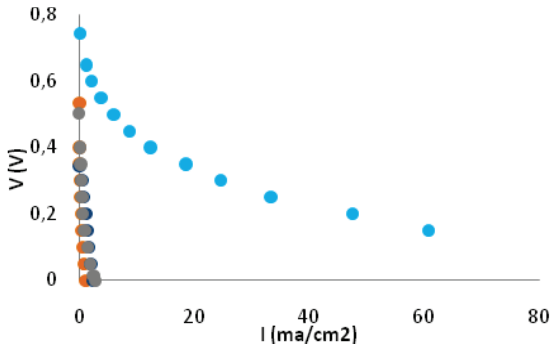


Fig 3. Curva de polarización a 25 ºC: ● PVDF/[DMEDAH][TFO], ● SPEEK/[DMEDAH][TFO], ● PVDF/[DMEDAH][TFO] 5mol% base, ● PVDF/[DMEDAH][TFO] 5 mol% acid

En la figura 3 se han representado las curvas de polarización a 25 ºC sin porte de agua externo. La membrana PVDF/[DMEDAH][TFO] dopada con 5mol% acido tríflico fue la que obtuvo mejor rendimiento, alcanzando densidades de corriente de aproximadamente 61 mA/cm^2 y densidades de potencia de 10 mW/cm^2. Cuando se sustituye el OIPC dopado con ácido por el OIPC dopado con base el rendimiento disminuye considerablemente, al igual que sucede en el caso de las membranas de PVDF y SPEEK con OIPC sin dopar.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se han desarrollado membranas basadas en cristales plásticos iónicos orgánicos (OIPCs) y polímeros para pilas de combustible de intercambio protónico en condiciones anhidras. Mediante calorimetría diferencial de barrido se confirmó el carácter plástico del OIPC. La conductividad de los electrolitos fue determinada mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), siendo el OIPC dopado con 5 mol% ácido tríflico el electrolito que mostró mayor conductividad, 5.8 x 10^{-5} S/cm a 50 ºC. La membrana PVDF/[DMEDAH][TFO] mostró el mejor rendimiento en la pila de combustible, alcanzando densidades de corriente de 61 mA/cm^2 a 25 ºC.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con el proyecto CTQ2012-31639 (MINECO, SPAIN-FEDER 2007-2013). Mariana Díaz agradece al Ministerio de Educación la beca FPU (AP2012-3721) y la ayuda para estancias breves FPU 2014.

Bibliografía

[1] M. Díaz, A. Ortiz, M. Isik, D. Mecerreyes, I. Ortiz, Inter. J. Hydro. Energy, 2015, 40 (34), 11294-11302.
[2] M. Díaz, A. Ortiz, I. Ortiz, J. Membr. Sci., 2014, 469, 379-396.
[3] J. M. Pringle, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15(5) , 1339-1351.
[4] M-Yoshizawa-Fujita, K. Fujita, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, Electrochem. Commun., 2007, 9 (5), 1202-1205.
[5] U. A. Rana, M. Forsyth, D. R. Macfarlane, J. M. Pringle, Electrochim. Acta, 2012, 84, 213-222.
[6] P. C. Howlett, F. Ponzio, J. Fang, T. Lin, N. Iranipour, J. Efthimiadis, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15(33) , 13784-13789.

Effects of cationic and anionic membranes on the behaviour of microbial fuel cells

Y. Asensio, C.M. Fernández-Marchante, J. Lobato, P. Cañizares, M.A. Rodrigo

Department of Chemical Engineering, University of Castilla-La Mancha, Enrique Costa building, Av. Camilo José Cela 12, 13071 Ciudad Real, Spain

RESUMEN: *Este trabajo estudia el efecto de tres tipos de membranas comerciales distintas, dos membranas catiónicas (Sterion® y Neosepta CMX) y una membrana aniónica (Neosepta AMX), sobre la eficiencia eléctrica y la capacidad de depuración de aguas residuales sintéticas en celdas de combustible microbiológicas (CCM). La influencia de ambos parámetros fueron evaluados en todos los casos con electrodos de fieltro de carbono con el mismo área superficial (7.06 cm^2) en el compartimento anódico y catódico. Se observó que en la CCM que operaba con la membrana catiónica Sterion® se favorecía la generación de energía (47.88 mA m^{-2}) y se incrementaba la densidad de potencia (268.4 mW m^{-2}) respecto a la membrana catiónica NeoseptaCMX y la membrana aniónica AMX. Por otro lado, el efecto del tiempo de retención hidráulico (TRH) se estudió en dos celdas que operaban con membrana catiónica Sterion® y se observó que a bajos TRH (3.16 d) se favorecía la generación de energía y el consumo de materia orgánica en comparación a altos TRH (6.32 d) como consecuencia de un menor ensuciamiento de las membranas..*

ABSTRACT: *The main aim of this work is to observe the effect of three different membranes, two cationic membranes (Sterion® and Neosepta CMX) and one anodic membrane (Neosepta AMX), in the electricity production and the depuration rate of synthetic wastewater by microbial fuel cells (MFC). The influence both parameters were evaluated in both cases with carbon felt electrodes (7.06 cm^2) in the anodic and cathodic chambers. It was observed that MFC with Sterion® membrane favoured the energy generation (47.88 mA m^{-2}), increased the obtained power density (268.4mW m^{-2}) with regard to the use of Neosepta CMX and Neosepta AMX membrane. On the other hand, two different hydraulic retention times (HRT) were tested in two different MFCs with Sterion membrane as separator. It was observed that at low HRT (3.16 d) energy generation and COD consume was favoured instead of high HRT (6.32 d) because of the lower fouling degree.*

Palabras clave: *Celdas de combustible microbiológicas (CCM), Tiempo de retención hidráulica (TRH), Membranas catiónicas, Membranas aniónicas, Fieltro de carbono.*
Keywords: *Microbial fuel cells (MFC), Hydraulic retention time (HRT), Cationic membranes, Anionic membranes, Carbon felt electrodes.*

1. INTRODUCTION

Nowadays, the concern about global warming effects and fossil fuel costs is being encouraging the search for alternative sources of energy. In this context, fuel cells offer a friendly environmental alternative. However, fuel cell technologies have some disadvantages. For example, most of them use platinum as catalyst, as it is expensive, the resources are limited, and it is easily poisoned by CO, which can be formed if the used fuel is not pure hydrogen [1].

Microbial fuel cells (MFC) are a promising innovation to already existing fuel cell types, because it offers an environmental sustainable solution by a simultaneous pollutant removal and energy production by the decomposition of biodegradable waste through specific bacteria [2].

Generally, MFC is a setup of two chambers consisting of an anode and cathode separated by a membrane. Organic matter in the anode chamber is oxidized anaerobically producing electrons and protons. At the cathode, oxygen is reduced using the electrons coming from the anode [3].

Many important factors have been known to affect achieving high power generation and costs on MFC such as membrane type and hydraulic retention time (HRT). Cationic and anionic exchange membranes (CEM and AEM respectively) have been extensively studied by different researchers. One of the most commonly used is Nafion as CEM, but nevertheless high internal resistances were observed [4]. Some researchers turn their eyes to AEMs to observe their capacity as separator in MFCs. The AEM is found to facilitate proton transfer by using phosphate or carbonate as the proton carrier and pH buffer [5]. Buffering the system, high power density (0.61 W·m^{-2}) was observed [6].

Akman *et. al* have evaluated the effect of HRT (2-0.5 d), and found that, the power density generation increased with decreasing HRT,

maximum value of 1313 mW/m^2 was obtained under these conditions [7]. Kim *et. al* evaluated different HRT and showed that lower HRT achieved more consistent power production (0.85 mW at 8.8 h, 1.01 mW at 4.4 h and 1.22 mW at 2.2 h) [8].

With this background, in this work, we have studied different commercial membranes, two cationic membranes (Sterion® and Neosepta CMX) and one anodic membrane (Neosepta AMX). In addition, two different HRT (3.16 d and 6.32 d) were tested in two MFCs using Sterion® membrane in both cases. All the experiments were performed to evaluate the dependence of these parameters in COD removal and power generation.

2. EXPERIMENTAL SET-UP

2.1. Microbial fuel cell set up

The set up used in this work consisted of a MFC with two chambers (4 cm^3 volume each one) separated by three different membranes. An anionic membrane (Neosepta AMX) and two cationic membranes (Neosepta CMX andSterion®), which has a high ionic conductivities and low electronic conductivities. Each MFC is formed by two HPL (high-pressure laminate) wood plates and two silicon plates to improve the mechanical properties and avoid liquid losses.

The electrode spacing between the anode and the cathode was minimized in order to reduce as much as possible the internal resistances (related to ohmic losses) of the system [9]. The two electrodes were connected by an external resistance (R_{ext}) of 120Ω; this low value was chosen to prevent activation losses and facilitate electron transfer during the acclimation period.

A fishery compressor that can provide a flow rate of 1.6 L·min^{-1} and a maximum pressure of 1.2 m of water-column was connected to the cathodic chamber to oxygenate the medium.

Carbon felt electrodes (Sigracell®GFA6EA) of 7.06 cm^{2}were used as anode and cathode material due to their large surface area, their high electrical conductivity, their chemical stability and low cost.

2.2. Characterization techniques.

A digital multimeter (Keithley 2000 multimeter) was connected to the system to continuously monitor the cell voltage.

pH, conductivity and dissolved oxygen were measured using a GLP222 Crison® pH-meter, a GLP 31 Crison® conductivity meter and a Oxi538 WTW® oxy-meter, respectively. Total suspended solids (TSS) were measured gravimetrically according to standard methods [10].

Polarization curves have been done in MFC varying the external resistance and measuring the output cell voltage.

2.3. Inoculum

Activated sludge from a wastewater treatment plant (Ciudad Real, Spain) was used as the inoculum for the anodic compartment; it was fed in semi-continuous mode. Activated sludge was introduce into the anodic compartment with raw wastewater in a 1:2 ratio during three days, after this period MFCs were fed with synthetic wastewater(Sodium acetate as fuel).

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. COD removal

3.1.1. Influence of membrane nature

Fig.1 shows the changes of COD in the anodic chambers. As expected, changes in the COD are comparable in all MFCs. The biological process is limited to the anodic compartment, and this compartment shows two clear periods: a first period where there is an increase of COD because of the semi continuous mode of operation (the input of COD is over the consumption reaction rate), and a second step were final constant values were reached (in this period, the system is stabilized). MFC with cationic membranes (Sterion® and Neosepta CMX) performs better than the anionic membrane (Neosepta AMX) in COD consumption. Final outstanding COD for Neosepta CMX was 1449 mgO_2 dm^{-3} and 2191 mg O_2 dm^{-3} for Sterion® membrane. Neosepta AMX shows a final outstanding COD of 2460 mg O_2 dm^{-3}.

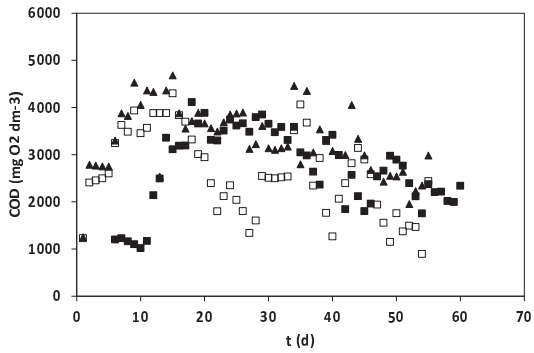


Fig. 1. COD consumption in the anodic compartment. Operationalconditions: $[COD]_0$= 5000 mg O_2 dm^{-3}, Carbonfelt as electrodematerial, HRT=3.16 d (■)Sterion membrane, (□) Neosepta CMX (▲), Neosepta AMX.

3.1.2. Influence of HRT

Fig.2 shows the final outstanding COD in two different MFCs with Sterion® membrane in both cases. Two different HRTs were evaluated to study the effect of this parameter. As can be observed, an improvement of 20% in the consume of organic matter has been achieved at low HRT (2191 mg O_2 dm^{-3}) compared to high HRT, due to the natural selection of highly active microorganisms under this condition. At low purge rates in the anodic compartment (corresponding to higher HRTs), growth of non-specific microorganisms is favored decreasing the COD removal efficiency of the system.

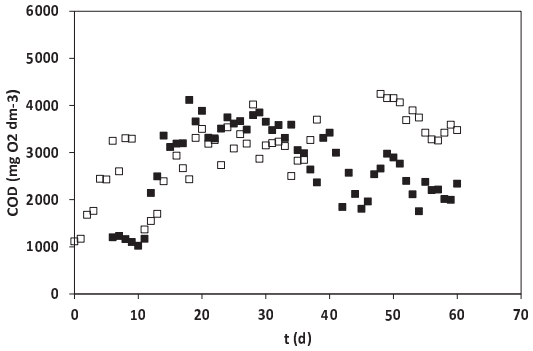


Fig. 2. COD consumption in the anodic compartment at two different HRT. Operational conditions: $[COD]_0$= 5000 mg O_2 dm^{-3}, Carbonfelt as electrode material, Sterion membrane (■) 3.16 d, (□) 6.32 d.

3.2. Current density generation

3.2.1. Influence of membrane nature

Fig. 3 shows the current density produced over two-month tests in MFCs equipped with different types of membranes. As seen, the membrane separator is one of main components of the MFC that significantly affect energy generation. As it can be seen, in all MFCs a final constant value of current density was achieved. MFC with Sterion® membrane performs better (826 mA m^{-2}) than Neosepta CMX and Neosepta AMX (204.5 and 74.86 mA m^{-2} respectively). The low values achieved with Neosepta CMX and Neosepta AMX is due to the low salt concentration range used. At low salt concentrations the membrane resistance significatively increases, decreasing the current generation efficiency [11].

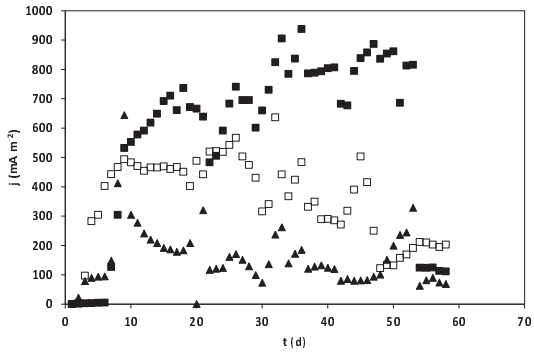


Fig. 3. Current densities profiles observed in MFC. Operational conditions: $[COD]_0$= 5000 mg O_2 dm^{-3} , Carbonfelt as electrodematerial. (■)Sterion membrane, (□)NeoseptaCMX , (▲) Neosepta AMX.

3.2.2. Influence of HRT

Fig. 4 shows the strong influence of the HRT in the energy generation. As it can be observed, at low HRT high current densities were achieved (826 $mA \cdot m^{-2}$), four times more than using high HRT. Decreasing the HRT leads to improve the current densities considerably, indicating that the energy generation was limited by the organic loading rate. In addition, at higher HRT in the anode chamber MFC can lead to a higher fouling of the membrane and hence to a worse performance of the system.

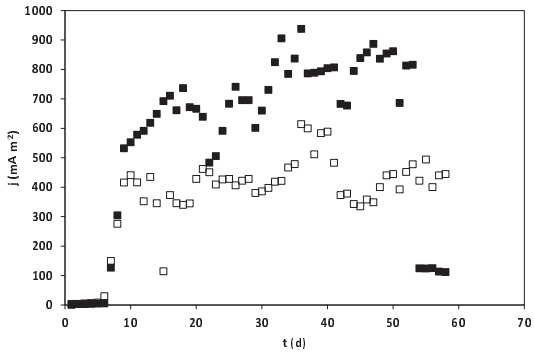


Fig. 4. Current densities profiles observed in MFC at two different HRT. Operational conditions: $[COD]_0$= 5000 mg O_2 dm^{-3}, Sterion membrane. (■) 3.16 d, (□) 6.32 d.

3.3. Polarization curves and power densities

Data corresponding to the different polarization curves obtained when the system was stabilized are shown in Fig. 5-6. Concerning the shape of the polarization curves there are not significant changes in the two first zones (activation and ohmic loses) but the changes are very significant in zone 3 due to concentration loses along the conditioning process of the mixed culture of microorganisms. On the other hand, as can be seen in the polarization curves where Neosepta CMX and Neosepta AMX were used, voltage drops heavily, because of high internal resistance of the MFCs.

On the other hand, MFC with Sterion® membrane shows much less internal resistance than the previous ones, and the shape of the polarization curve was not comparable to the previous ones. This difference could result in higher proton conduction in the Sterion® membrane in comparison with the other ionic exchange membranes [1].

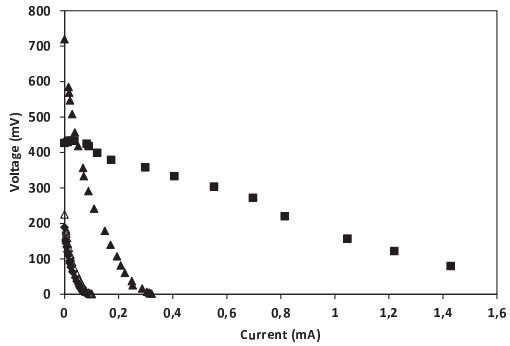


Fig. 5. Polarization curves at the steady state. Operational conditions: $[COD]_0$= 5000 mg O_2 dm^{-3}, Carbonfelt as electrodematerial. (■) HRT=3.16 d and Sterion membrane, (▲) HRT= 6.32 d and Stereon membrane, (Δ) Neosepta CMX and HRT= 3.16 d, (♦) Neosepta AMX and HRT= 6.32 d.

Two different HRT values were tested in a MFC with Sterion® membrane. It was obtained that low values of HRT achievehigh-energy generation (6 mA), three times higher than using high HRT values. At low HRT, a higher open circuit voltage (OCV) was achieve than in the case of high HRT, because of high HRT values inhibit the biolectrocatalytic activity of anodic microorganisms as commented before.

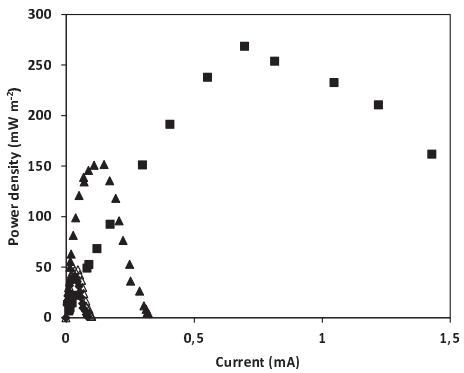


Fig. 6. Polarization curves at the steady state. Operational conditions: $[COD]_0$= 5000 mg O_2 dm^{-3}, Carbonfelt as electrodematerial. (■) HRT=3.16 d and Sterion membrane, (▲) HRT= 6.32 d and Stereon membrane, (Δ) Neosepta CMX and HRT= 3.16 d, (♦) Neosepta AMX and HRT= 6.32 d.

MFC with Sterion® PEM membrane at HRT of 3.16 d achieves the higher value of power density (268.4 $mW \cdot m^{-2}$) than in the case of HRT of 6.32 days (151.4 $mW \cdot m^{-2}$), because less fuel is available at higher HRT for microorganisms and, at the same time, growth of non-electrogenic bacteria is favoured. Power density is not favoured in MFCs with Neosepta CMX and Neosepta AMX membrane (47 and 20 $mW \cdot m^{-2}$), due to the high internal resistance in MFC with these membranes.

4. CONCLUSIONS

The results showed that membrane type and HRT play an important role on electricity generation performance in the semi continuously-fed MFC.

Sterion® membrane performed better than Neosepta CMX and Neosepta AMX membranes used in this study interms of energy generation. In addition, MFC at low HRT (3.16 d) performed better than at high HRT (6.32 d) in terms of electricity generationand wastewater treatment.

Acknowledgments

The authors thank Spanish government for the research Project CTQ2013-49748-EXP.

Bibliography

[1] J. Lobato, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, A. Fernández-Fragua, Chemical Engineering Science, 61 (2006) 4773-4782.
[2] M.A. Rodrigo, P. Cañizares, H. García, J.J. Linares, J. Lobato, Bioresource Technology, 100 (2009) 4704-4710.
[3] A. Gonzalez Del Campo, J.F. Perez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, F.J. Fernandez, J. Lobato, Fuel, 140 (2014) 209-216.
[4] A. Sotres, J. Díaz-Marcos, M. Guivernau, J. Illa, A. Magrí, F.X. Prenafeta-Boldú, A. Bonmatí, M. Viñas, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 90 (2015) 1497-1506.
[5] C.I. Torres, A.K. Marcus, B.E. Rittmann, Biotechnology and Bioengineering, 100 (2008) 872-881.
[6] R.K. Jung, S. Cheng, S.E. Oh, B.E. Logan, Environmental Science and Technology, 41 (2007) 1004-1009.
[7] D. Akman, K. Cirik, S. Ozdemir, B. Ozkaya, O. Cinar, Bioresource Technology, 149 (2013) 459-464.
[8] J.-Y. Nam, H.-W. Kim, K.-H. Lim, H.-S. Shin, Bioresource Technology, 101 (2010) S33-S37.
[9] B.E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, Environmental Science & Technology, 40 (2006) 5181-5192.
[10] M.A. Rodrigo, P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, C. Sáez, J.J. Linares, Journal of Power Sources, 169 (2007) 198-204.
[11] P. Długołecki, B. Anet, S.J. Metz, K. Nijmeijer, M. Wessling, Journal of Membrane Science, 346 (2010) 163-171.

Confiabilidad de un modelo de curva de polarización para la determinación del "crossover" del combustible en pilas de combustible de metanol directo

Miguel A. Raso[1], Ángela Soria[1], María V. Barragán[2], Teresa J. Leo[3], Óscar Santiago[3], Eleuterio Mora[3], Emilio Navarro[4]

[1]Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Plaza de Ciencias 2, 28040 Madrid, España
[2]Facultad de CC. Físicas, Universidad Complutense de Madrid, Plaza de Ciencias 1, 28040 Madrid, España
[3]Escuela Técnica Superior de Ingenieros Navales, Universidad Politécnica de Madrid, Av. Arco de la Victoria 4, 28040 Madrid, España

RESUMEN: *Se ha comprobado la fiabilidad de un modelo sencillo de curva de polarización para determinar el "crossover" del metanol a través de una membrana de Nafion® 117, comparando su resultado con medidas experimentales de emisiones de CO_2 a varias temperaturas en las corrientes de salida del ánodo y el cátodo de una pila de combustible de metanol directo (DMFC). Asimismo, a partir de la medida de la permeabilidad de la membrana al paso de metanol se ha determinado que cada protón que atraviesa la membrana de la pila en funcionamiento arrastra una sola molécula de metanol.*

ABSTRACT: *The reliability of a single polarization curve model to determine the "crossover" of methanol through a membrane of Nafion® 117 has established, by comparing its result with experimental measurements of CO_2 emissions in the output flows from anode and cathode of a direct methanol fuel cell (DMFC) at various temperatures. Also, from the measurement of methanol permeability through the Nafion membrane was determined that each proton crossing the membrane in running fuel cell drags one methanol molecule.*

Palabras clave: *Máximo de 5 palabras clave, separadas por comas: electrocatalizador, PEMFC, hidrógeno...*
Keywords: *The same keywords in English.*

1. INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible de metanol directo representan una tecnología prometedora para aplicaciones portátiles o estacionarias de baja potencia, debido a las ventajas de transporte y manejo proporcionadas por el uso de un combustible líquido, de alta densidad energética (5,54 kWh/kg), asequible y fácilmente accesible. [1]

Su uso en gran escala depende en este momento de la solución de dos problemas técnicos que reducen drásticamente su eficiencia, la cinética de la reacción de oxidación del metanol y la transferencia de combustible sin reaccionar del ánodo al cátodo a través de la membrana, conocida como "crossover" [1].

Esta transferencia se produce en las membranas poliméricas conductoras de protones tanto por difusión a través de sus poros como por electroósmosis, arrastre de las moléculas de metanol por los protones que atraviesan la membrana polimérica durante el funcionamiento de la pila de combustible.

El estudio del "crossover" del combustible es uno de los aspectos más delicados de tener en cuenta cuando se pretende llevar a cabo la modelización de un sistema de generación de energía del que forme parte una DMFC, especialmente durante el funcionamiento a baja potencia, que es cuando la importancia de dicho fenómeno en la reducción de la eficiencia eléctrica de la pila es máxima [2].

2. PARTE EXPERIMENTAL

A lo largo de este trabajo se han medido la curva de polarización de una DMFC de acuerdo con el procedimiento descrito en [3-4], a tres temperaturas, 30, 40 y 50°C. Se ha medido la permeabilidad del metanol a través de la membrana de Nafion ® según el procedimiento descrito en [5-6], usando un densímetro PARA-DMA-58, de cinco decimales de precisión, calibrado con disoluciones patrón de metanol agua con un contenido de metanol en peso entre el 0 y el 10%, y se ha utilizado un método gravimétrico para determinar el contenido en CO_2 en las corrientes de salida del ánodo y del cátodo [7-8], recogiéndolas sobre disoluciones saturadas de $Ca(OH)_2$ y controlando la estabilidad de la corriente eléctrica de funcionamiento con un galvanostato PAR273A conectado a un sistema de adquisición de datos. La densidad de corriente se ha establecido en 8 $mA \cdot cm^{-2}$ para evitar el paso de CO_2 del ánodo al cátodo [8], separando la contribución de las reacciones anódica y catódica a la cantidad de

carbonato precipitado, de manera que la contribución anódica sea equivalente a la densidad de corriente de la pila y la catódica al "crossover".

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.Medidas de permeabilidad del metanol.

Las medidas de permeabilidad de la membrana de Nafion 117 se realizaron determinando la variación de la densidad de una disolución acuosa de metanol inicialmente al 3% en peso por transferencia del soluto hacia un recipiente inicialmente lleno con agua destilada a través de la membrana. Se llevaron a cabo tres medidas, a 30, 40 y 50°C. La medida a 40°C resultó poco fiable.

En la Fig. 1 se puede ver la variación de concentración de la disolución con el tiempo a 50°C.

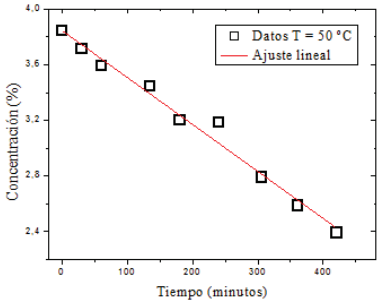


Fig. 1. Medida de la permeabilidad de la membrana de Nafion 117 al metanol.

3.2.Curvas de polarización.

Las curvas de polarización se han ajustado al modelo descrito en [9], dando los resultados que se aprecian en la Fig. 2.

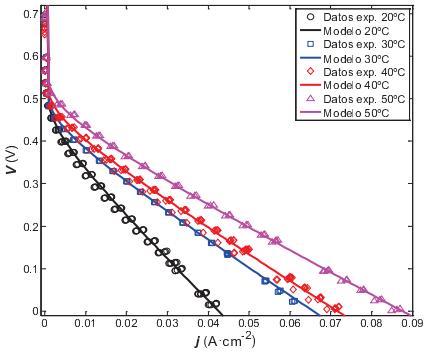


Fig. 2. Curvas de polarización ya ajustes del modelo a 20, 30, 40 y 50°C.

3.3.Determinación gravimétrica del "crossover".

Las medidas de peso de carbonato obtenidas por gravimetría en el cátodo se han corregido con un factor correspondiente a las medidas del ánodo, para compensar las pérdidas, y se han convertido en densidad de corriente equivalente empleando la siguiente ecuación [8]:

$$j_{cross} = \frac{W_{CaCO_3,catodo}}{W_{CaCO_3,anodo}} j_{cell} \qquad (1)$$

Los resultados de las medidas de permeabilidad, del "crossover" deducido del modelo de curva de polarización, ambas bajo la hipótesis de que todo el metanol que llega al cátodo reacciona, y del "crossover" determinado gravimétricamente se presentan en la Tabla 1 y en la Fig. 3, expresadas en forma de densidades de corriente equivalentes.

Tabla 1. Densidades de corriente equivalentes a la cantidad de metanol que atraviesa la membrana de acuerdo con las medidas de permeabilidad, curvas de polarización y determinación del CO_2 por gravimetría.

t (°C)	j_{perm} (mA/cm^2)	j_{modelo} (mA/cm^2)	j_{CO_2} (mA/cm^2)	$j_{modelo} - j_{perm}$	j_{modelo}/j_{CO_2}
30	47±6	57	39,3±0,8	10	1,45
40	44±16	69	45,7±0,8	–	1,50
50	68,7±0,8	80	52,7±0,8	11	1,52

Como se puede observar, la diferencia entre la densidad de corriente correspondiente al "crossover" según el modelo y la que correspondería a la permeabilidad es significativamente parecida a la densidad de corriente de la pila de combustible, de lo que se deduce que el coeficiente de arrastre electroosmótico para el metanol es muy cercano a la unidad, es decir, una molécula de metanol atraviesa la membrana debido al arrastre de los protones, variando poco en el intervalo de temperatura. Como el coeficiente de arrastre del agua es del orden de 2,5 en condiciones de encharcamiento [10], el valor del coeficiente para la mezcla metanol/agua sería 3,5, lo que coincide con el resultado de Dohle *et al.* [11], que predice un arrastre del coeficiente de arrastre de 4 para la mezcla metanol/agua a 85°C.

Por otra parte, se observa que la relación entre el valor de densidad de corriente de "crossover" determinado por las medidas gravimétricas y el predicho por el modelo es de 2/3 en las condiciones de trabajo, lo que implicaría que una molécula de metanol de cada 3 que llega al cátodo no reacciona con el oxígeno para producir CO_2, sino que es muy probable que el agua que contienen los poros de las capas catalítica y de difusión del cátodo impida la reacción del oxígeno con el metanol como ya se destaca en [11].

4.CONCLUSIONES

Tras medir la permeabilidad de la membrana de Nafion al paso del metanol, la producción de CO_2 en los electrodos de la pila de combustible y estimar el crossover a partir de la curva de polarización en una DMFC a tres temperaturas diferentes, se puede deducir que la predicción del "crossover" por medio de un modelo de curva de polarización es perfectamente válida para utilizarse en el diseño de nuevas DMFCs y "stacks".

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comunidad de Madrid, Fondo Social Europeo y Fondo Europeo de Desarrollo Regional su soporte de la investigación realizada a través del proyecto PILCONAER A21013/MAE-2975

Bibliografía

[1] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, J. Wiley and Sons, Chichester 2003, cap.6, pp.140-161.

[2] M. Eikerling, A. Kulikovsky, *Polymer Electrolyte Fuel Cells, Physical Principles of Materials and Operation,* CRC Press, Boca Raton 2015, pp. 324-329.

[3] T.J. Leo, M.A. Raso, E. Navarro, E. Sánchez de la Blanca, M. Villanueva, B. Moreno, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 11642–11648.

[4] T.J. Leo, E. Navarro, M.A. Raso, E. Sánchez de la Blanca, C. Redondo en *Resúmenes de las VI Jornadas de Ingeniería Termodinámica*, Córdoba (España) (2009).

[5] V.M. Barragan, C. Ruiz-Bauza, J.P.G. Villaluenga, B. Seoane, J. Power Sources 130 (2004) 22-29.

[6] M.P. Godino, V.M. Barragan, M.A. Izquierdo-Gil, J.P.G. Villaluenga, B. Seoane, C. Ruiz-Bauza, Chem. Eng. J., 152 (2009) 20-25.

[7] R.Jiang, D.Chu, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A69-A76.

[8] R. Jiang, D. Chu, en *Electrochemical Society Proceedings* 2003-30 (2005) 121-133.

[9] T.J. Leo, M.A. Raso, E. Navarro, E. Sánchez de la Blanca, J. Power Sources 196 (2011) 1178-1183.

[10] T.A. Zawodzinski Jr., T.E. Springer, F. Uribe, S. Gottesfeld, Solid State Ionics 60 (1993) 199-211.

[11] H. Dohle, J. Divisek, J. Mergel, H.F. Oetjen, C. Zingler, D. Stolten, J. Power Sources 105 (2002) 274-282.

Desarrollo y simulación de un modelo de pila de combustible para su uso en aplicaciones aisladas y de back-up

R. Canalejas, E. Albertín y F. Palacín

Fundación para el desarrollo de las nuevas tecnologías del Hidrógeno en Aragón. Parque tecnológico Walqa, Ctra. N-330A, km. 566, 22197 Cuarte, Huesca, España

RESUMEN: *Se ha desarrollado un modelo de balance de planta de una pila de combustible PEM para su uso en aplicaciones aisladas o con problemas de conectividad con la red eléctrica, mediante el uso de Matlab y a partir de ecuaciones analíticas y resultados experimentales. El objetivo del modelo era poder evaluar las características de operación de dicho balance de planta bajo condiciones distintas a las de laboratorio, para así poder extraer información sobre su rendimiento esperado. El modelo ha conseguido finalmente representar con éxito las características de dicho sistema experimental, y por tanto se han realizado múltiples simulaciones de su comportamiento para obtener las curvas de operación esperadas para distintos entornos. La información obtenida por el modelo y los resultados de la simulación se podrán implementar en el sistema real con el objetivo de optimizar su operación.*

ABSTRACT: *A model of the balance of plant of PEM fuel cell, for its use on back-up application sin places with grid connectivity problems, has been developed by using Matlab ® software and the use of analytic equations and experimental results. The target of this model was to reproduce the characteristic operation of said balance of plant, under different parameters than the ones set by the laboratory conditions, in order to obtain information about its expected efficiency. The model has been able to successfully reproduce the characteristics of the experimental system, and therefore multiple simulations have been carried out in order to obtain the operation curves for many different environments. The obtained information by the model and the simulation results can be implemented on the experimental system in order to optimize the operation.*

Palabras clave: *Simulación, Pila de Combustible, PEMFC, hidrógeno, Matlab, Thermolib*
Keywords: *Simulation, fuel cell, PEMFC, hydrogen, Matlab, Thermolib.*

1. INTRODUCCIÓN

El presente documento sirve como introducción al trabajo realizado en torno al desarrollo de un modelo numérico del balance de planta de una pila de combustible de membrana polimérica (Polymer Electrolyte Membrane, PEM por sus siglas en inglés). El modelo ha sido desarrollado como tarea del proyecto Flumaback [1], cuyo objetivo era el de diseñar y desarrollar dicho balance de planta para su uso como sistema de energía de respaldo (*back-up*) en países emergentes, donde se prevea que se produzcan largos apagones con mucha frecuencia. Uno de los principales objetivos del proyecto era la mejora en el rendimiento de operación del conjunto de los componentes de la pila de combustible.

Por esta razón, el principal objetivo del modelo desarrollado era el de ser capaz de representar con fiabilidad el comportamiento del sistema experimental, para así poder obtener información valiosa de la respuesta del sistema ante las duras condiciones externas que se espera que la pila de combustible tenga que soportar, y además, de ser capaz de calcular los parámetros óptimos de operación para cada situación.

2. DESARROLLO DEL MODELO

El trabajo se ha realizado usando Matlab para los principales propósitos de la simulación, en conjunto con el entorno de bloques Simulink. Como complemento a este caso particular, se ha hecho uso de la librería Thermolib [2], la cual ha provisto al modelo de la capacidad de calcular equilibrios termodinámicos y cambios en las propiedades de los fluidos presentes en el sistema de forma muy eficiente.

El balance de planta completo que ha sido desarrollado incluye los siguientes componentes:

- Un compresor de aire, así como un humidificador de membrana de flujo cruzado para incrementar el contenido en agua del aire entrante al stack, mediante el uso del aire húmedo y caliente proveniente de la salida de cátodo del sistema.
- Una bomba de recirculación de hidrógeno en la salida de ánodo del stack, con el objetivo de maximizar el aprovechamiento del combustible no utilizado en la reacción.
- Un sistema de refrigeración del calor generado en la reacción producida en el stack.

- Dos stacks de diferente capacidad que puedan servir al mismo balance de planta, cada uno compuesto por 44 o 75 celdas, con una capacidad productiva de 3 y 6 kW respectivamente.
- Otros componentes necesarios para el correcto funcionamiento del balance de planta, como por ejemplo mezcladores de gases, secadores de agua, tubería, etc.

Cada componente de dicho balance de planta bajo estudio se ha analizado y desarrollado por separado, siendo el principal objetivo la integración de todos estos componentes en un modelo único que sea capaz de representar el comportamiento del sistema experimental. Para la caracterización de estos componentes se ha tenido en cuenta el total de las ecuaciones analíticas que definen su funcionamiento. La implementación de dichas ecuaciones, en conjunto con las curvas de operación provistas por cada fabricante, ha hecho posible una representación fiel de los procesos ocurridos en el sistema.

El principal componente a considerar durante el modelado ha sido el stack de la pila de combustible, ya que la reacción de generación de energía eléctrica que se produce en su interior depende de una serie de factores que deben ser tenidos en cuenta para evaluar su impacto en el rendimiento global del sistema. Para su completa caracterización, ha sido necesario la representación del balance de masa de la reacción producida, es decir, el consumo de hidrógeno y oxígeno y la generación de agua, la generación total de energía (diferenciando entre energía térmica y eléctrica) y su distribución. El cálculo de la energía térmica producida se realiza a partir de la premisa de que toda energía generada que no sea eléctrica se libera en forma de calor. Dicho calor se distribuye entre varios mecanismos involucrados en su disipación, siendo estos el sistema de refrigeración del sistema (Q_{ref}), el calor disipado por convección natural al entorno (Q_{atm}) y el calor absorbido por los gases involucrados en la reacción (Q_{gas}). Dicho proceso viene representado por la ecuación 1.

$$C_{st} * M_{st} * \frac{dT_{st}}{dt} = (Q_{tot} - P_{st}) - (Q_{gas} + Q_{ref} + Q_{atm}$$

En la cual, T_{st} representa la temperatura final del stack y C_{st} y M_{st} el coeficiente de transferencia de calor en el stack y su masa térmica respectivamente. Para el cálculo del calor transferido a los gases y al refrigerante del sistema es necesario conocer su temperatura después de su paso por el stack, por lo que generalmente se realiza la asunción de que su temperatura final es la misma que la adquirida por el mismo, representado por la ecuación 2.

$$T_{stackout} = T_{gasout} = T_{refrigeranteout} \quad (2)$$

Para la simulación de la energía generada por la reacción, se ha considerado ciertas ecuaciones analíticas para su implementación, como por ejemplo la ley de Faraday para la corriente generada por el stack. Sin embargo, el cálculo del voltaje se ha realizado mediante la implementación de curvas experimentales de operación, que han ayudado a definir la influencia que ciertos parámetros tienen en la potencia generada. Algunos de estos parámetros tenidos en cuenta han sido el contenido en agua de la membrana del stack (definida por la humedad relativa del flujo de aire entrante), el ratio de aire en exceso entrante al stack, la altitud de operación del sistema y el estado de envejecimiento de la membrana, diferenciando entre dos estados distintos: principio de vida (Beginning of Life, BoL) o fin de vida (End of Life, EoL).

Al inicio de cada simulación el programa requiere que el usuario introduzca una serie de variables que definirán la operación a calcular. Los parámetros iniciales a introducir son los siguientes:

- Intensidad objetivo que producirá la pila de combustible.
- Propiedades del aire atmosférico (temperatura, presión y humedad relativa).
- Ratio de aire en exceso que se introducirá en el sistema.
- Estado de envejecimiento de la membrana del stack.
- Flujo de refrigerante introducido y su temperatura inicial.

Este conjunto de variables definirá todo los demás parámetros necesarios para la simulación, como por ejemplo los flujos másicos de aire e hidrógeno necesarios, y servirá de condiciones iniciales para los procesos de intercambio de calor y humedad que acontecen en el humidificador y en el stack de la pila de combustible.

De forma adicional, se ha implementado un sistema de control simulado en el modelo, siendo su propósito principal el cálculo automático de los parámetros de operación óptimos de los compresores del balance de planta, mediante el uso de bloques de control PID para determinar el voltaje de control necesario para dichos componentes.

Tras la integración del balance de planta completo, el modelo se ha validado contra datos experimentales para probar la fiabilidad de su comportamiento.

3. ESTUDIOS DE EFICIENCIA

El modelo desarrollado se ha probado en una selección de escenarios reales bajo los cuales se ha planteado el uso de la pila de combustible experimental. Dichos escenarios pertenecen a un análisis de nichos de mercado para la comercialización del balance de planta desarrollado. Al tratarse de una pila de combustible que sirva como sistema de energía de back-up, varios de estos posibles escenarios de comercialización tienen como característica común el de ser lugares con importantes problemas de conectividad a la red y condiciones atmosféricas muy diferentes a las de laboratorio. Dichas condiciones afectarán al funcionamiento del balance de planta, y a la potencia que éste produzca, en la medida en que afecten al aire atmosférico que es soplado por medio del compresor al stack del sistema, habiéndose previsto de antemano posibles problemas asociados a algunos de estos lugares de operación como una insuficiente humedad del aire o presiones atmosféricas demasiado bajas.

La simulación del funcionamiento del balance de planta bajo estas condiciones se ha realizado mediante el establecimiento de las mismas condiciones de temperatura, humedad relativa y altitud de operación (factor determinante de la presión atmosférica), y de este modo, se han observado los efectos que tienen tanto en la potencia generada por la pila de combustible como en la consumida por los elementos auxiliares del sistema.

Como resultado, se ha podido observar que la variación de la humedad atmosférica no tiene un efecto real en el funcionamiento del sistema a estudio, puesto que el humidificador instalado se encarga de aprovechar en toda ocasión el agua generada en la reacción electroquímica de la pila. De este modo, el aire entrante tiene en todo momento un contenido en agua lo suficientemente alto como para mantener hidratada la membrana del stack. Sin embargo, otros parámetros como la altitud de operación y el ratio de aire soplado al sistema en exceso sí que han sido probados como determinantes para el rendimiento de la operación.

Como ejemplo, se adjunta en la Figura 1 el efecto que la variación en la altura de operación tiene en la potencia total suministrada por el sistema para varias intensidades de operación, entendiéndose cómo tal la suministrada por la pila menos la consumida por los distintos compresores del sistema (que actúan de carga parasitaria). La caída en la potencia total suministrada se explica de forma simultánea por el mayor consumo de energía necesario por el compresor de aire (que tendrá que impulsar un flujo de aire de una menor densidad) y por el efecto que tendrá en la potencia generada por el stack un flujo de aire con una presión de entrada menor.

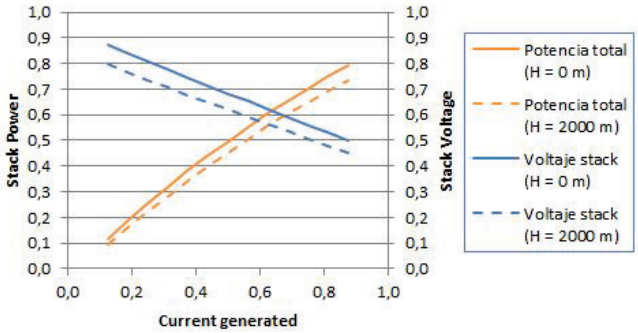


Fig. 1. Variación en la potencia total suministrada por el sistema y el voltaje generado por el stack en el caso de una operación simulada para dos alturas de operación distintas (variables expresadas en unidades adimensionales).

Del mismo modo, en la Figura 2 se muestra el efecto que la variación en el ratio de aire introducido en el sistema tiene en la potencia generada por un stack con una membrana en avanzado estado de envejecimiento. En este caso, se puede observar como la potencia perdida por un stack de estas características puede ser compensada por un incremento del ratio de aire introducido en exceso.

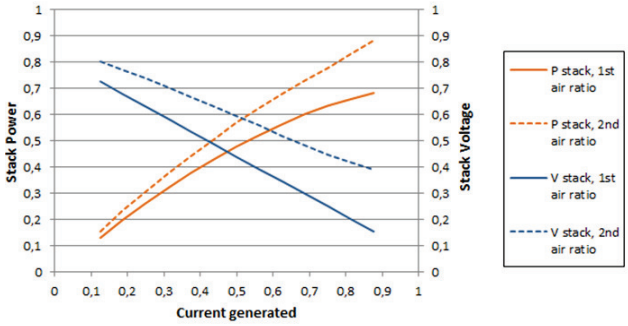


Fig. 2. Variación en la potencia y el voltaje generado por el stack para un sistema envejecido (EoL) para dos ratios de aire diferentes entrantes al sistema (variables expresadas en unidades no dimensionales).

4. CONCLUSIONES

Se han realizado simulaciones para probar una respuesta estable del modelo del sistema incluso bajo duras condiciones de operación. Se ha probado que los parámetros externos que tienen una mayor influencia en el voltaje y la potencia generada son la presión atmosférica y el estado de envejecimiento de la membrana. Al mismo tiempo, varios experimentos con distintos ratios de aire introducidos al sistema han ayudado a demostrar cómo se podría mejorar el rendimiento del sistema

en estas situaciones. Al mismo tiempo, el sistema dinámico de control implementado ha servido para el cálculo del punto óptimo de operación del sistema para cada uno de los casos bajo estudio, y su respuesta ha sido puesta a prueba para casos típicos de fallo de estos sistemas (fugas, bloqueos en las tuberías, etc.)

Agradecimientos

La investigación y el trabajo que ha conducido a estos resultados ha recibido financiación del Séptimo Programa Marco de la Unión Europea (FP7/2007-2013) por la Iniciativa Tecnológica Conjunta Fuel Cells and Hydrogen Joint Tecnhnology Initiative bajo el acuerdo nº 301782 del Proyecto Flumaback.

Referencias

[1] FluMaBack, Fluid Management component improvement for Back up fuel cell systems, Grant No. 301782
[2] Thermolib webpage, http://www.thermolib.de

Modelado y validación experimental de una monocelda de una pila de combustible tipo PEM y su aplicación para identificar condiciones de operación que garantizan máximas prestaciones

J. Antonio Salva[1], Alfredo Iranzo[1], Felipe Rosa[2], Elvira Tapia[1], José Guerra[2]

[1]AICIA, School of Engineering, Seville, Spain
[2]Thermal Engineering Group, Energy Engineering Department, School of Engineering. University of Seville, Spain

RESUMEN: *En el presente trabajo se desarrolla un modelo analítico y unidimensional de una monocelda de una pila de combustible tipo PEM con un área activa de 50 cm^2. El modelo desarrollado resuelve los principales fenómenos que se producen en la pila de combustible como son la electroquímica, el transporte de especies (gas y líquido) y la transferencia de calor. Además, el modelo ha sido validado experimentalmente con dos variables de forma simultánea para diferentes condiciones de operación de presión, temperatura, humedad relativa en ánodo y cátodo y estequiometría en ánodo y cátodo con el fin de garantizar la fiabilidad del mismo. Las variables utilizadas para validar el modelo desarrollado son la curva de polarización y la cantidad de agua acumulada en la membrana (MEA)+ capa difusora de gases (GDL), que ha podido medirse mediante la utilización de la tecnología de radiografía de neutrones. Por último, el modelo desarrollado y validado experimentalmente se ha utilizado con el objetivo de maximizar las prestaciones de la pila de combustible para cada punto de operación. En este sentido, se define una curva de polarización de máximas prestaciones donde las condiciones de operación varían de un punto de operación a otro de forma que se garantice máximas prestaciones.*

ABSTRACT: *This work presents a one dimensional analytical model developed for a 50 cm2 PEM fuel cell. The different coupled physical phenomena such as electrochemistry, mass transfer of hydrogen, oxygen and water (two phases) together with heat transfer have been solved simultaneously. The innovation of this work is that the model has been validated with two different variables simultaneously and quantitatively in order to ensure the accuracy of the results. The selected variables are the cell voltage and the water content within the membrane (MEA) and gas diffusion layers (GDL) experimentally measured by means of neutron radiography. Finally, the analytical model is used to predict the operating conditions that provide the maximum power output of the given PEM fuel cell for every value of current intensity. Thus, a maximum performance polarization curve is developed where the operating conditions are not fixed for every current intensity, but modified in order to provide the maximum possible power output for every value of current intensity.*

Palabras clave: *Modelado, PEM, optimización, validación experimental*
Keywords: *Modeling, PEM, optimization, experimental validation*

1. INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible tipo PEM se consideran que jugarán un papel fundamental en el futuro del sector energético debido a su alta densidad de potencia, baja temperatura de operación, bajo nivel de emisiones, diseño simple y rápida capacidad de respuesta [1]. Sin embargo, es necesario superar ciertas barreras tecnológicas para hacer la tecnología de pilas de combustible competitiva frente a los sistemas convencionales de generación de energía como son la reducción de coste, peso y volumen [2-3].

En este sentido, los modelos matemáticos y las simulaciones son fundamentales para mejorar el diseño de las pilas de combustible con el objetivo de identificar deficiencias en el diseño y maximizar las prestaciones de la misma. Para garantizar la calidad de los resultados de los modelos, es necesario comparar resultados experimentales con resultados del modelo. En el estado del arte de modelados de pilas de combustible existen varios trabajos donde el modelo ha sido validado experimentalmente frente a la curva de polarización [4-12]. La curva de polarización ofrece una información importante acerca de las prestaciones de la pila de combustible, sin embargo, no es suficiente para comprender los diferentes fenómenos que se producen en la pila de combustible [13]. Por este motivo, es aconsejable validar los modelos de pilas de combustible frente a más de un parámetro de forma simultánea. En este aspecto, hay autores que han validado de forma simultánea dos parámetros, aunque solo de forma cualitativa y no cuantitativa [14-16].

En el presente trabajo, se ha desarrollado un modelo analítico unidimensional para una pila de combustible tipo PEM de 50 cm^2 donde se han modelado los principales fenómenos como son la electroquímica, el transporte de especies (gas y líquida) y la transferencia de calor. El modelo

desarrollado se ha validado experimentalmente frente a dos parámetros de forma simultanea como son la curva de polarización la cantidad de agua acumulada en la GDL+MEA utilizando la tecnología de radiografía neutrones. Por último, el modelo se ha utilizado para identificar aquellas condiciones de operación que garantizan máximas prestaciones (máxima potencia) para cada punto de operación.

2. MODELO ANALÍTICO

Para el modelo de la pila de combustible tipo PEM se ha tenido en cuenta los principales fenómenos que se producen de forma acoplada en la pila de combustible como son la electroquímica, el transporte de especies (gas y líquido) y transferencia de calor. Para el modelado de la curva de polarización se ha utilizado la simplificación de Tafel para modelar la zona de pérdidas por activación, la ley de Ohm para modelar la zona de pérdidas óhmicas (donde se ha tenido en cuenta la resistencia de contacto entre la placa bipolar y la GDL). Las pérdidas por activación se han modelado acorde a M. Mench [17]. Para el transporte de especies gaseosas se ha utilizado mecanismo de difusión (Ley de Fick). Para el transporte del agua líquida, se ha modelado el mecanismo de presión capilar utilizando la función de Leverett [17]. Debido a que los diferentes medios que componen la pila de combustible son porosos, se ha utilizado la ley de Darcy y el coeficiente de difusión se ha modelado acorde a Zamel et al [18]. Para la transferencia de calor, se han considerado los mecanismos de conducción, convección y radiación. El desarrollo del modelo completo de la pila de combustible puede consultarse en el siguiente trabajo [19].

3. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL

Para validar el modelo experimentalmente, se ha realizado una serie de ensayos con una pila de combustible tipo PEM de 50 cm^2 de área activa. La placa monopolar utilizada es de grafito con configuración en serpentín (5 canales). La GDL utilizada es el modelo Sigracet 10 BC (SGL grupo). En cuanto a la membrana, se trata de Nafion 117 con una carga en catalizador de 0.6 mg Pt/cm^2 en cátodo y de 0.3 mg Pt/cm^2 en ánodo. En total se han realizado 11 ensayos donde se han modificado las condiciones de operación con el fin de caracterizar las prestaciones de la pila de combustible tipo PEM para diferentes condiciones de operación. Los 7 primeros ensayos se han realizado en las instalaciones del INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial) en Huelva. Estos ensayos se realizaron con el objetivo de obtener la curva de polarización completa. Los 4 últimos ensayos se realizaron en las instalaciones del PSI (Paul Scherrer Institut) en Suiza que dispone de la tecnología de radiografía de neutrones. En estos ensayos, la pila de combustible se operó con una intensidad de corriente constante de 10 A (bajo diferentes condiciones de operación) y se caracterizó tanto el voltaje de la monocelda como la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA. En la Tabla 1 se muestra los diferentes ensayos realizados.

Tabla 1. Condiciones de operación para cada test realizado

Test	T (ºC)	P (bar)	HR (%)	λ_c	I (A)
1	50	1	50	2	-
2	50	1	100	2	-
3	50	1	100	3.5	-
4	60	1	50	2	-
5	60	1	50	3.5	-
6	60	1	100	2	-
7	60	1	100	3.5	-
8	60	2	35	3.5	10
9	60	2	60	3.5	10
10	60	2	90	3.5	10
11	60	2	90	5	10

La comparación entre los resultados del modelo numérico y los resultados experimentales se muestran en la Fig 1 para los Test 8, 9 y 10. Se observa que el modelo reproduce correctamente la tendencia del voltaje de la monocelda y de la cantidad de agua acumulada en la GDL +MEA. En este caso, al aumentar la humedad relativa, aumenta tanto la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA como el voltaje de la monocelda. Para los casos mostrados en la Fig 1, el error cometido entre modelo y experimentación es inferior al 2 %.

En la Fig 2 se muestra la validación experimental de la curva de polarización completa del Test 3. Se observa como el modelo analítico reproduce correctamente los resultados experimentales, siendo el error medio cometido en este caso inferior a 1%.

La validación se ha realizado para totalidad de los ensayos descritos en la Tabla 1, siendo el error máximo cometido inferior al 2.5% tanto para el voltaje como para la cantidad agua acumulada en la GDL+MEA. La validación de cada uno de los ensayos puede consultarse en la siguiente publicación [19].

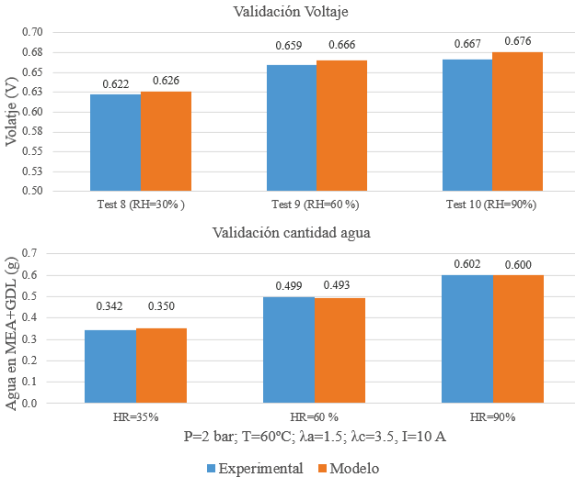


Fig. 1. Validación experimental del voltaje y de la cantidad de agua acumulada en GDL+MEA para los Test 8, 9 y 10

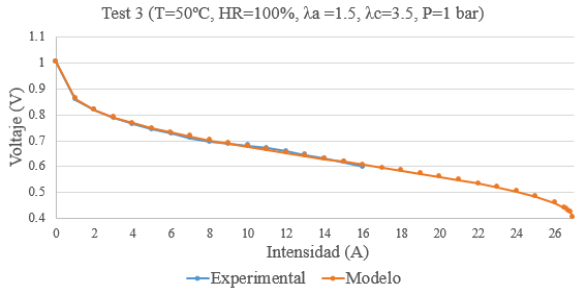


Fig. 2. Validación experimental de la curva de polarización para el Test 3

Por lo tanto, se concluye que se ha desarrollado un modelo analítico validado experimentalmente para dos variables de forma simultánea y para diferentes condiciones de operación.

4. APLICACIÓN DEL MODELO DESARROLLADO

El modelo analítico desarrollado puede utilizarse para optimizar las principales variables de operación con el fin de obtener las máximas prestaciones de la pila de combustible. Este resultado supone un valor muy elevado para el desarrollo, diseño y operación de pilas de combustible. En este aspecto, se ha realizado un análisis paramétrico en el que se han variado los diferentes parámetros de operación dentro de un rango típico de operación. En la Tabla 2 se muestra los valores utilizados para realizar el análisis paramétrico.

En total se han resuelto 9037 casos, variando la intensidad desde 1 hasta 29 A. De esta forma, se ha obtenido el mapa completo de operación de la pila de combustible tipo PEM. Las condiciones de operación con las que se han obtenido las máximas prestaciones para cada valor de intensidad se especifican en la Tabla 3.

Tabla 2. Valores utilizados para realizar el análisis paramétrico

Variables	Valores utilizados
λ_c	2, 3,4 y 5
λ_a	1.5, 3, 4 y 5
HR (%)	40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100
T (ºC)	50, 60, 70 y 75
P (bar)	1

Tabla 3. Condiciones de máximas prestaciones

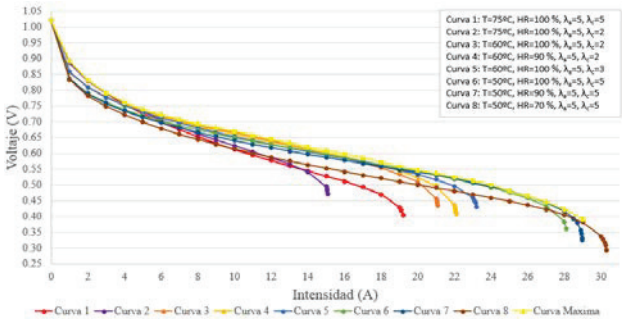
Curva	I (A)	λ_a	λ_c	HR (%)	T (ºC)
1	1-2	5	5	100	75
2	3-4	5	2	100	75
3	5-12	5	2	100	60
4	13-18	5	2	90	60
5	19	5	3	100	60
6	20	5	5	100	60
7	21-28	5	5	90	50
8	29	5	5	70	50

Se observa que la curva de máximas prestaciones se obtiene como una combinación de 8 curvas de polarización tradicionales. En la Fig 3 se observa cada una de las 8 curvas de polarización así como la curva de máximas prestaciones, la cual envuelve las 8 curvas de polarización.

Además, con el fin de verificar la fiabilidad de modelo desarrollado, las condiciones de operación obtenidas se han ensayado en las instalaciones del INTA. En la Fig 3 se observa como los resultados del modelo se ajustan de forma precisa a los resultados experimentales, en este caso el error es inferior al 1.5 %.

A la vista de los resultados obtenidos, se concluye que el modelo analítico predice correctamente las condiciones de operación con las que se garantiza máximas prestaciones de la pila de combustible.

En este sentido, se ha definido una curva de polarización de máximas prestaciones donde las condiciones de operación no son fijas y varían de un punto de operación a otro.



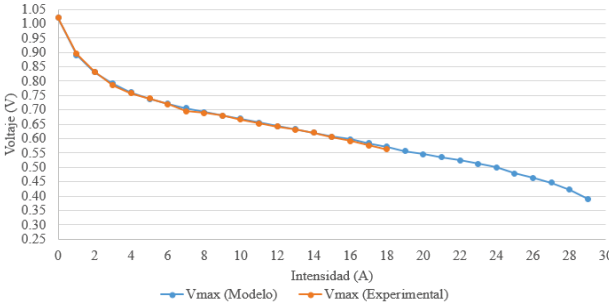


Fig. 3. Curva de polarización de máximas prestaciones y validación experimental

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha desarrollado un modelo analítico y unidimensional de una monocelda de una pila de combustible tipo PEM con un área activa de 50 cm^2 que ha sido validado experimentalmente con dos variables de forma simultánea (curva de polarización y cantidad de agua acumulada en GDL+MEA). Esta validación se ha realizado para diferentes condiciones de operación de temperatura, presión, humedad relativa y estequiometria en ánodo y cátodo con el objetivo de garantizar la calidad de los resultados. Los errores cometido entre experimentación y modelado son inferiores al 2.5 % para las dos variables validadas de forma simultánea.

Por último, el modelo analítico se ha utilizado con el objetivo de maximizar las prestaciones de la pila de combustible para cada punto de operación. Para la obtención de las condiciones máximas de voltaje se ha realizado un análisis paramétrico donde se han resuelto un total de 9037 casos, variando la intensidad desde 1 hasta 29 A. De esta forma, se ha obtenido el mapa completo de operación de la pila de combustible tipo PEM. Finalmente, se ha obtenido la curva de polarización de máximas prestaciones donde las condiciones de operación no son fijas y varían de un punto de operación a otro.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial).

Este trabajo se realizó en parte con el apoyo de la Comunidad Europea. Los autores agradecen el apoyo del Proyecto de Infraestructura de Investigación Europea ``H2FC European Infraestructure´´ y a su socio del PSI (Paul Sherrer Institut) el Dr. Pierre Boillat.

Bibliografía

[1] Mehta V, Smith CJ. J Power Sources 2003 114:32-53.
[2] O. J. Murphy, A. Cisar, and E. Clarke. Electrochim. Acta, vol. 43, no. 24, pp. 3829–3840, 1998.
[3] K. Jayakumar, S. Pandiyan, N. Rajalakshmi, and K. S. Dhathathreyan. J. Power Sources, vol. 161, no. 1, pp. 454–459, 2006.
[4] M. Abdollahzadeh, J. C. Pascoa, A. A. Ranjbar, Q. Esmaili. Energy 2014;68:478-494.
[5] A. Iranzo, M. Muñoz, F. Rosa, J. Pino. Int J Hydrogen Energy 2010: 35;11533-11550.
[6] A. Iranzo, M. Muñoz, J. Pino, F. Rosa. Int J Hydrogen Energy 2011: 36; 9123-9127.
[7] D.S. Falcão, V.B. Oliveira, C.M. Rangel, C. Pinho, A.M.F.R. Pinto. Chem. Eng. Sci 2009;64:2216-2225.
[8] C. Ziogou, S. Voutetakis, S. Papadopoulou, M.C. Georgiadis. Comput. Chem. Eng 2011:35;1886-1900.
[9] S. M. Sharifi, S. Rowshanzamir, M. H. Eikani. Energy 2010;35:1633-1646.
[10] Lei Xing, Xiaoteng Liu, Taiwo Alaje, Ravi Kumar, Mohamed Mamlouk, Keith Scott. Energy 2014;73:618-634.
[11] Stefano Cordiner, Simon Pietro Lanzani, Vincenzo Mulone. Int J Hydrogen Energy 2011;36:10366-10375.
[12] Tao-Feng Cao, Yu-Tong Mu, Jing Ding Lin, Ya-Ling He, Wen-Quan Tao. Int. J. Heat Mass Transfer 2015;87:544-556.
[13] Wang CY. Chem Rev 2004;104:4727-4765.
[14] J. G. Carton, V. Lawlor, A. G. Olabi, C. Hochenauer, G. Zauner. Energy 2012;39:63-73.
[15] Iranzo, A. Boillat P, Rosa F. Int J Hydrogen Energy 2014;39:7089-7099
[16] Clement Fink, Nicolas Fouquet. Electrochim Acta 2011;56:10820-10831.
[17] Matthew M. Mench. Fuel Cell Engines, 1st ed. John Wiley & Sons, Inc, United States, 2008.
[18] C. Chan, N. Zamel, X. Li, and J. Shen. Electrochim. Acta, vol. 65, no. 0, pp. 13–21, 2012
[19] J. Antonio Salva, A. Iranzo, F. Rosa and E. Tapia. Energy. In press.

Laboratorio de Testeo de Tecnología PEM en el Centro Nacional del Hidrógeno

G. Manjavacas, J. M. Olavarrieta

Centro Nacional del Hidrógeno, Unidad de Desarrollo y Validación de Sistemas, Prolongación Fernando el Santo s/n, 13500 Puertollano (Ciudad Real), España

RESUMEN: *La implantación del hidrógeno como vector energético conlleva la necesidad de establecer un marco normativo que comprenda un grupo de normas cuyo contenido tenga que ser cumplido por todos los equipos englobados en estas tecnologías. Por tanto, se hace necesaria la disponibilidad de instalaciones especializadas para caracterizar y certificar este tipo de dispositivos y garantizar así el cumplimiento de esos requisitos. El Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2) tiene como uno de sus objetivos convertirse en un centro de referencia en el mundo del hidrógeno y en una de las primeras entidades en España capaz de llevar a cabo ensayos dentro de la familia de normas UNE-EN ISO / IEC 62282 tomando como referencia los cláusulas de la norma UNE-EN ISO / IEC 17025. En este contexto, el Laboratorio de Testeo de Tecnología PEM dispone, como equipamiento principal, de dos bancos de ensayo para tecnología PEM (uno para stacks y otro para módulos/sistemas de pilas de combustible), una cámara climática visitable y un sistema electromécanico de vibraciones.*

ABSTRACT: *The progress of hydrogen as energy carrier results in a need to stablish a regulatory framework involving a group of standards whose content has to be fulfilled by the equipment based on hydrogen. Therefore, specialized facilities must be available to characterize and to certify these types of devices in order to guarantee that fulfilment. Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2) has as one of its aims becoming a reference centre in the hydrogen world and one of the first entities in Spain able to carry out tests according to UNE-EN ISO/IEC 62282 family of standards based on UNE-EN ISO/IEC 17025 requirements. For this purpose, the so called Testing PEM Laboratory have two different test stations for PEM technology (one for stacks and the second one for modules/systems), a walk-in environmental test chamber and a electrodynamic shaker system as main equipment.*

Palabras clave: *Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2), Pilas de combustible, Norma, Banco de ensayos, Ensayo.*
Keywords: *Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2), Fuel cells, Standard, Test Station, Testing.*

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo e implantación de las tecnologías del hidrógeno para que deriven en el término conocido como "*economía del hidrógeno*" debe llevar asociado el desarrollo de un marco normativo de referencia apropiado al que se ajusten los equipos de diferente tipología englobados en este campo. El objetivo es asegurar que esta clase de dispositivos cumplen una serie de requisitos en cuanto a seguridad y medio ambiente.

Tomando como referencia las pilas de combustible, han ido surgiendo en el ámbito internacional numerosas iniciativas para desarrollar procedimientos de ensayo armonizados para todos los fabricantes de estos equipos. Se puede considerar como el comienzo de este trabajo la Red de Excelencia Europea FCTESTNET "The Fuel Cell Testing and Standardisation Network" y el último, (hasta ahora) el Proyecto Stack Test / *Development of PEM Fuel-Cell Stack reference test procedures for industry* [1].

En este contexto, el Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2), con sede en Puertollano (Ciudad Real), siendo un centro de investigación y desarrollo, está orientado a impulsar la investigación científica y tecnológica en los aspectos relativos a las tecnologías del hidrógeno (www.cnh2.es). Para ello, el CNH2 pone al servicio de toda la comunidad científica, tecnológica y empresarial, tanto a nivel nacional como internacional, una serie de laboratorios e infraestructuras para el testeo y caracterización de los equipos de producción, almacenamiento y transformación de hidrógeno.

Uno de los laboratorios del CNH2, concretamente el *Laboratorio de Testeo de Tecnología PEM* está concebido para colaborar en el desarrollo de procedimientos de ensayos para equipos de tecnología de membrana polimérica (PEM) y cuenta con un equipamiento especializado (soluciones comerciales y desarrollos propios) que se ajusta a las necesidades detectadas como resultado de proyectos de investigación como los comentados anteriormente.

2. LABORATORIO DE TESTEO DE TECNOLOGÍA PEM

La actividad de este laboratorio se enmarca dentro de la tecnología PEM, tanto para electrolizadores como para pilas de combustible. Las diferentes actividades que realiza y servicios que ofrece el laboratorio son:

- Desarrollo y optimización de balances de planta (BoP´s) de pilas de combustible y electrolizadores.
- Caracterización y evaluación de prototipos y nuevos desarrollos estudiando la evolución de las diferentes variables de funcionamiento y optimizando sus valores.
- Realización de estudios de resistencia y degradación de estos equipos tanto a nivel de stack como a nivel de módulo y/o sistema.
- Colaboración a nivel internacional en el desarrollo de protocolos de ensayo armonizados.
- Ejecución de ensayos siguiendo los contenidos de la familia de norma UNE-EN 62282 con el objetivo final de convertir al laboratorio en una entidad acreditada bajo los requisitos de la norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 [2] y poder llevar a cabo la validación y certificación de stacks, módulos y sistemas de pila de combustible.

A lo largo de Enero de 2016 está previsto que concluyan los trabajos de adecuación del laboratorio en cuestión, habiendo fijado la primera mitad de 2016 para que el laboratorio esté completamente operativo.

3. EQUIPAMIENTO DEL LABORATORIO

Para la definición, dimensionamiento y diseño del equipamiento que conforma el laboratorio se han tomado como referencia las siguientes normas:

- UNE-EN 62282-2:2010 Tecnologías de pila de combustible. Parte 2: Módulos de pila de combustible.
- UNE-EN 62282-3-200:2012 Tecnologías de pila combustible. Parte 3-200: Sistemas estacionarios de generación de energía por pila de combustible. Métodos de ensayo del rendimiento.

Con dicho equipamiento se podrán llevar a cabo ensayos tanto a nivel de stack como a nivel de sistema de pila de combustible. En los siguientes apartados se diferencian los *equipos principales* correspondientes a los bancos de ensayos de diferentes potencias de los *equipos auxiliares*, siendo los más representativos de estos últimos una cámara climática visitable y un sistema de ensayo de vibración electrodinámica.

3.1. Equipos principales

Los bancos que se detallan a continuación son desarrollo propio del CNH2 habiendo sido diseñados por la Unidad de Desarrollo y Validación de Sistemas (UDVS).

3.1.1. Banco de ensayos de Stacks

Este banco de ensayos permite el testeo de stacks de pilas de combustible tipo PEM para una potencia comprendida entre 1-10 kW. Sus características principales son:

- Stacks de hasta 130 celdas.
- Rango de presión de operación de las muestras: 0-2 barg.
- Temperatura de operación de hasta 75 ºC.
- Carga electrónica para trabajar entre 0 -160 V.
- Rango de corriente de trabajo: 0-500 A.
- Sistema de humidificación de las corrientes gaseosas basado en membranas semipermeables.
- Gestión térmica y eléctrica configurable según las necesidades del ensayo y/o stack.

En la Fig. 1 se muestra el modelo 3D del banco de ensayos, incluyendo un detalle de los circuitos que componen la alimentación al cátodo del stack a ensayar. A día de hoy, este banco de ensayos se encuentra en fase de puesta en marcha y optimización.

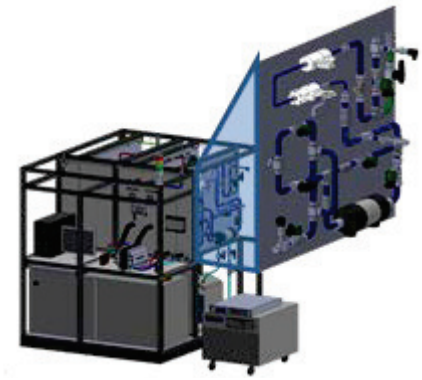


Fig. 1. Banco de ensayos para Stacks (1-10 kW).

3.1.2. Banco de ensayos de sistemas de pilas de combustible

La premisa de diseño de este banco de ensayos ha sido la de disponer de la flexibilidad necesaria para poder operar módulos y/o sistemas de pila de combustible de una potencia comprendida entre 10-30 kW. Al igual que en el caso anterior las características principales se enumeran a continuación:

- Se podrán ensayar módulos/sistemas de hasta 100 celdas.

- Rango de presión de operación de las muestras: 0-2 barg.
- Temperatura de operación de hasta 75 ºC.
- Carga electrónica para trabajar entre 0 -120 V.
- Rango de corriente de trabajo: 0-500 A.
- Gestión térmica y eléctrica configurable según las necesidades de la muestra a ensayar.

La Fig. 2 se corresponde con el modelo 3D del banco de ensayos de sistemas de pila de combustible. Actualmente, el banco se encuentra igualmente en la fase de puesta en marcha y optimización.

Fig. 2. Banco de ensayos para Sistemas (10-30 kW).

3.2. Equipos auxiliares

Para completar la caracterización del funcionamiento de los equipos de tecnología PEM englobados dentro de las tecnologías del hidrógeno, desde el nivel de stack hasta el de sistema, se debe estudiar también la respuesta de los mismos según las condiciones de trabajo ambientales.

De esta forma, y según están orientadas las normas disponibles a día de hoy, el laboratorio se ha equipado con una cámara climática visitable y un sistema de ensayo de vibración electrodinámica. En los siguientes apartados se presentan las características principales de los mismos.

3.2.1. Cámara climática visitable

El equipo seleccionado pertenece a la compañía *Angelantoni, modelo Wazzle Medium,* que permite realizar ensayos en condiciones programadas de temperatura y humedad, arranques en frío, ciclos de congelación y descongelación, envejecimiento acelerado, etc, es decir, funcionamiento en ambientes de condiciones extremas.

Las características principales del equipo son:

- Rango de temperatura de operación configurable entre -40 ºC hasta +80 ºC.
- Rango de humedad programable desde el 10% hasta el 95 %.
- El gradiente máximo de las rampas de calentamiento es de 3,8 ºC/min, mientras que en el caso de las rampas de enfriamiento es de 1,4 ºC/min.
- Las dimensiones interiores de la misma son (2360 x 3240 x 2800) mm.

Una imagen del equipo se muestra en la Fig.3

Fig. 3. Cámara climática visitable

3.2.2. Sistema de ensayo de vibración electrodinámica

En este caso el equipo seleccionado es el modelo *Eco Shaker EM220I de la compañía IMV Corporation* que permitirá estudiar la respuesta de dispositivos dentro de estas tecnologías bajo perfiles de vibración prefijados con el objetivo de optimizar la integridad estructural de los nuevos desarrollos.

Las características más importantes que definen a este equipo son:

- La fuerza máxima generada por el equipo es de 8 kN en modo seno o random.
- Rango de frecuencia configurable entre 0 Hz hasta 2200 Hz.
- En el modo seno la aceleración puede llegar hasta 127·g, mientras que en modo “random” hasta 89·g.
- La velocidad máxima y el desplazamiento máximo son respectivamente 2,2 m/s y 60 mm.
- Las dimensiones de la tabla deslizante para los ensayos en horizontal son de 630 x 630 mm.

Al igual que en el caso de la cámara climática, este equipo ya se encuentra instalado en el laboratorio mostrándose el modelo 3D del mismo en la Fig. 4.

Fig. 4. Sistema de ensayo de vibración electrodinámica

4. CONCLUSIONES

Con este trabajo se pretende presentar a la comunidad del hidrógeno una de las líneas en las que está trabajando el CNH2, concretamente el *Laboratorio de Testeo de Tecnología PEM*, siendo una de las principales actividades la realización de ensayos, si bien el alcance de trabajo del laboratorio y de la unidad UDVS se complementan con otras tareas relacionadas con la ingeniería de los equipos de tecnología PEM en diferentes etapas de la cadena del ciclo del hidrógeno.

Agradecimientos

La construcción y dotación de este laboratorio ha sido financiada conjuntamente por Fondos Europeos de Desarrollo Regional (FEDER) 2007-2013 incluidos en el "Programa operativo de I+D+i por y para el beneficio de las empresas-Fondo Tecnológico", el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha.

Bibliografía

[1] F. Micoud, S. Rosini, StackTest/WP5: International standard status report (D5.1), Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking, (2013). http://www.fch.europa.eu/sites/default/files/project_results_and_deliverables/D5.1_Internationalstandards_final_130320%20%28ID%202849664%29.pdf

[2] UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 Evaluación de la conformidad. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

Laboratorio de Ensayos de monoceldas y pequeños stacks de tecnología PEM del Centro Nacional del Hidrógeno

L. González-Rodríguez, E. Amores, N. Rojas, M. Sánchez-Molina, L. Rodríguez

Centro Nacional del Hidrógeno. Prolongación Fernando El Santo s/n, 13500 Puertollano (Ciudad Real), España

RESUMEN: *La tecnología PEM basa su principio de funcionamiento en el uso de membranas de intercambio protónico, que pueden utilizarse tanto para la producción de H_2 a través de electrolizadores (PEME) alimentados con energías renovables, como para su posterior transformación en electricidad y calor mediante el uso de pilas de combustible (PEMFC). Esta tecnología representa por lo tanto, una opción sostenible y no contaminante para almacenar energía y utilizarla en diferentes aplicaciones finales. Con este objetivo, el Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2) dispone del equipamiento necesario para la simulación, testeo y caracterización de monoceldas y stacks de hasta 500 W de tecnología PEM, que pone al servicio de toda la comunidad científico-tecnológica.*

ABSTRACT: *PEM technology is based on the use of proton exchange membranes. This technology can be used to produce hydrogen in electrolyzers (PEME) powered by renewable energy and also for its conversion into heat and electricity using fuel cells (PEMFC). So, PEM technology is a sustainable and environmental-friendly option to store energy and for later use in different applications. For this purpose, the Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2) has all the necessary equipment for simulation, testing and characterization of cells and stacks up to 500 W of PEM technology. These facilities are at the service of the whole scientific and technological community.*

Palabras clave: *Laboratorio de ensayos, PEMFC, electrólisis PEM, simulación, conductividad de membranas*
Keywords: *Test laboratory, PEMFC, PEM electrolysis, simulation, membranes conductivity*

1. INTRODUCCIÓN

Las membranas de intercambio protónico (*Proton Exchange Membrane*, PEM) han sido utilizadas con éxito para la producción y transformación de H_2 mediante electrolizadores (PEME) y pilas de combustible (PEMFC).

Por un lado, aunque la electrólisis alcalina sigue siendo la principal tecnología para producir hidrógeno vía electrolítica, la investigación en electrólisis PEM está siendo muy activa en los últimos años, ya que permite trabajar a mayores densidades de corriente, generando un H_2 libre de impurezas, que puede ser producido directamente a alta presión en la propia instalación [1, 2]. Sin embargo, los sistemas PEME presentan ciertas restricciones en cuanto a durabilidad y costes, que deben ser resueltos para lograr equipos más competitivos y de mayor capacidad de producción.

Por otro lado, las pilas de combustible PEM se utilizan habitualmente en aplicaciones portátiles, estacionarias y en el sector de la automoción. Sin embargo, para consolidarse en el mercado deben ser capaces de sustituir o coexistir con los sistemas convencionales de producción de energía eléctrica. Los principales retos de las PEMFC para producir energía eléctrica de manera competitiva, son por un lado, disponer de una red de distribución de hidrógeno de alta pureza a bajo coste, y por otro, disminuir el coste del kWe producido [1, 3].

Tanto en electrolizadores, como en pilas de combustible, los ensayos de durabilidad y de estrés acelerado, utilizando condiciones de operación orientadas al deterioro de los diferentes componentes de una celda PEM [4], constituyen herramientas de gran utilidad para conocer los modos de fallo y los mecanismos de degradación que se producen. Esta clase de ensayos, junto a la caracterización electroquímica y fluidodinámica de monoceldas y pequeños stacks PEM, permiten conocer su comportamiento y evaluar las mejoras introducidas.

El *Centro Nacional del Hidrógeno* (CNH2) cuenta con un laboratorio donde se realizan estos ensayos y se trabaja en cada uno de los retos anteriormente expuestos.

2. LABORATORIO DE ENSAYOS DE MONOCELDAS Y PEQUEÑOS STACK PEM

El *Laboratorio de Investigación y Escalado de Tecnología PEM* está estructurado en dos áreas de trabajo interrelacionadas: una dedicada a la fabricación y escalado de conjuntos membrana-electrodo (MEAs) y componentes, y otra, destinada a la realización de ensayos y a la caracterización electroquímica de monoceldas y pequeños stacks PEM, que es la que se presenta en este trabajo. Además, gracias a su integración con los equipos del *Laboratorio de Simulación*, se logran ampliar sus capacidades en fluidodinámica y simulación CFD.

2.1. Ensayos de conductividad longitudinal y transversal de membranas

La conductividad protónica longitudinal (*in-plane*) y transversal (*through-plane*) de una PEM depende fundamentalmente del tipo de ionómero, la humedad relativa y la temperatura. Determinar estos parámetros experimentalmente, en las condiciones reales de operación del dispositivo en cuestión, sin necesidad de fabricar el conjunto membrana-electrodo (MEA) representa un ahorro de recursos y de tiempo considerable.

Para ello el laboratorio dispone de una **celda BT-112** (Fig. 1a), con la que determinar la conductividad longitudinal de membranas. La celda se acopla a un banco de ensayos PEMFC que controla la temperatura de la celda y suministra el gas a la humedad y temperatura seleccionada. La resistencia de la membrana se determina con un **potenciostato-galvanostato con módulo FRA PGSTAT302N**. Asimismo, para medir la conductividad transversal de membranas se dispone de una **estación MST 740** (Fig. 1b) con un módulo **PSM1735+IAI**, que controla la humedad y la temperatura de la celda que contiene la membrana y permite determinar con precisión su conductividad.

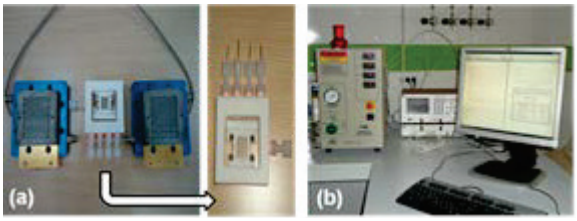


Fig. 1. Celda BT-112 (a) y estación MST740 con módulo PSM1735+IAI (b).

2.2. Ensayos de caracterización electroquímica, estrés acelerado y durabilidad

Para realizar los ensayos de caracterización electroquímica, durabilidad y estrés acelerado, el laboratorio dispone del siguiente equipamiento:

- *Monoceldas y stacks*: Se dispone de **cinco monoceldas PEMFC y dos stacks** (Fig. 2) con áreas activas de 5, 25 y 50 cm^2, con canales de distribución de flujo en serpentín simple y sistemas de cierre neumático (GreenLight, quickCONNECT) o por llave dinamométrica (Scribner, Electrochem). Además se dispone de **dos celdas PEME** (Fig. 5b) de 25 y 50 cm^2. Todas estas celdas permiten evaluar el funcionamiento de la MEA y sus componentes.
- *Escáner de presión*: Se dispone de un **escáner de papel de presión EPSON V37** (Fig. 3) para verificar el montaje correcto de los componentes de monoceldas y la presión ejercida sobre diferentes puntos de la MEA.

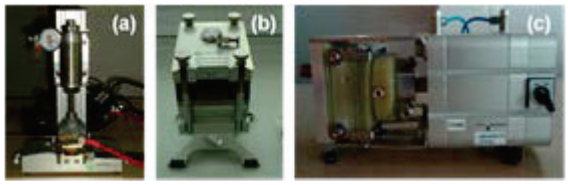


Fig. 2. Celda PT5 (a), celda PT50 (b) y celda quickCONNECT (c).

Fig. 3. Papel de presión (a) y escáner distribución de presiones (b).

- *Monocelda con tarjeta de densidad de corriente* (Fig.4): La monocelda de 25 cm^2 equipada con **tarjeta de densidad de corriente S++**, permite conocer la distribución de densidad de corriente en toda el área de la MEA.

Fig. 4. Monocelda con tarjeta de densidad de corriente S++.

- *Estación de ensayos PEME* (Fig. 5a): Se dispone de un banco de ensayos para electrolisis PEM que permite el testeo de celdas y stack de hasta 8 celdas, con potencia de 1800W y modos de operación a corriente y tensión constante. El banco de ensayos permite la monitorización de voltaje y temperatura de cada una de las celdas, permite trabajar a presión diferencial entre ánodo/cátodo y a presión de operación máxima de hasta 20 bar (Tabla 1).

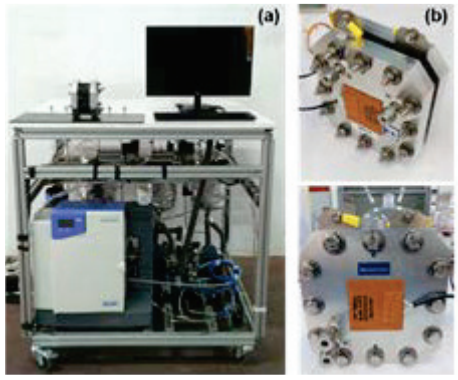


Fig. 5. Estación de ensayos PEME HIDROGENA (a) y celdas de ensayo 50 cm^2 de Electrochem (b).

Tabla 1. Principales características estaciones de ensayo PEM.

Estación	P (W)	I (A)	T (°C)	p_{abs} (bar)
850e	100	≤ 100	120	2
CNH2-150W	150	≤ 150	180	4
840	500	≤ 250	120	2
Hidrogena-1800W	1800	0-120	80	20

- *Estaciones de ensayos PEMFC* (Fig. 6): El laboratorio está dotado con tres estaciones o bancos de ensayos de diferentes potencias (ver Tabla 1). Las estaciones de ensayos **850e** y **840** de 100 W y 500 W respectivamente (Scribner), y la estación de 150 W diseñada y fabricada en el CNH2, permiten controlar la presión, la temperatura, la humedad relativa y los caudales de los gases y la temperatura de la pila, de cara a evaluar el funcionamiento de los dispositivos en diferentes condiciones de operación.

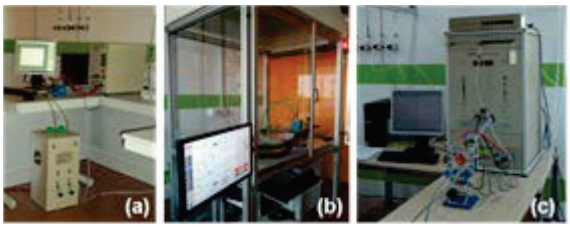


Fig. 6. Estaciones de ensayos PEMFC: 850e (a), banco de ensayos desarrollado en el CNH2 de 150W (b) y 840 (c).

2.3. Ensayos de corrosión

Las condiciones de temperatura, pH, humedad y atmosfera oxidante en que operan electrolizadores y pilas PEM, favorecen los procesos de corrosión en placas bipolares metálicas y electrodos y afectan a la eficiencia de los dispositivos y su durabilidad. Con el objetivo de evaluar el comportamiento de las placas bipolares metálicas y sus recubrimientos, los catalizadores y los soportes catalíticos se realizan análisis de corrosión en condiciones simuladas (ex situ). Para ello, se dispone de **celdas de corrosión** termostatizadas (Autolab), **electrodos de disco rotatorio** con celda termostatizada (Autolab) y **fuentes DC programables** (Keithley), para evaluar el comportamiento en condiciones simuladas de placas bipolares metálicas y sus recubrimientos, así como de otros componentes (Fig. 7).

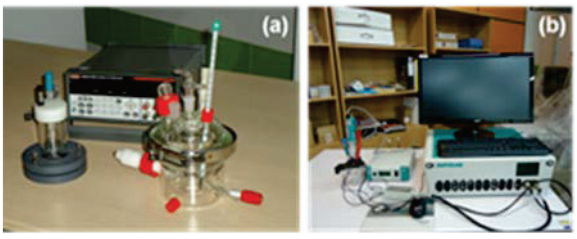


Fig. 7. Celdas de corrosión termostatizadas y fuente de alimentación DC programable (a) y electrodo de disco rotatorio, controlado por PGSTAT302N y celda termostatizada (b).

2.4. Ensayos de caracterización fluidodinámica

Los ensayos de caracterización fluidodinámica, comprenden todos aquellos estudios relacionados con los fenómenos de transporte de materia y energía, que se producen en electrolizadores y pilas de combustible PEM. Es bien conocido, que tanto la gestión térmica, como del agua y de los gases, tienen una clara influencia en parámetros como la eficiencia, la durabilidad o la potencia. Por este motivo, el CNH2 dispone de un *Laboratorio de Simulación*, donde se centralizan los diferentes equipos que permiten realizar esta clase de estudios, tanto a nivel de celdas como de stacks.

Para los ensayos de gestión térmica, se dispone de una **cámara termográfica de alta resolución FLIR® A655sc**, a través de la cual se pueden realizar estudios a nivel de celda, tanto para evaluar la distribución de temperaturas a lo largo de los canales de una celda PEM y analizar así la influencia que la geometría y el diseño de las placas bipolares tienen en la evacuación de calor (Fig. 8a), como para el estudio de puntos calientes en una MEA, que pueden producirse por roturas, mala gestión del flujo, humidificación deficiente, degradación o fallos durante su fabricación. A nivel de sistemas, la termografía permite conocer la distribución de temperaturas a lo largo de todo el stack (Fig. 8b), para analizar gradientes térmicos entre las diferentes celdas, de cara a evaluar la evolución de la temperatura en arranques/paradas o para diseñar sistemas de refrigeración externos.

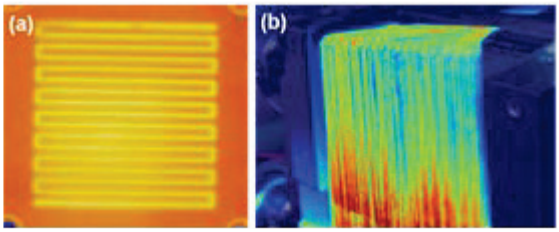


Fig. 8. Imágenes obtenidas mediante termografía infrarroja en el CNH2, donde se muestra la distribución de temperaturas en los canales de una celda PEME (a) y en un stack PEMFC (b).

Por otro lado, el CNH2 dispone de técnicas de visualización directa del flujo cuyo principio de funcionamiento se basa en observar mediante elementos ópticos el comportamiento de los fluidos que circulan por el interior de un equipo. Este hecho es especialmente interesante para el análisis y la caracterización de las mezclas bifásicas que se forman en el interior de electrolizadores y pilas de combustible (Fig. 9c). Para ello, se dispone de un **sistema PIV** (*Particle Image Velocimetry*) formado por una cámara CMOS de 1000 fps y un láser Nd:YAG (Fig. 9a), que integrado con un **sistema PLIF** (*Planar Laser-Induced Fluorescence*),

también permite medir las propiedades escalares de un flujo mediante el uso de trazadores fluorescentes.

En todos los casos, se requiere la presencia de una ventana o cámara transparente que permita visualizar el flujo que se pretende observar. Por este motivo, el CNH2 cuenta además, con **celdas transparentes** PEME y PEMFC de 25 cm^2 (Fig. 9b), con diferentes geometrías de canales de distribución de flujo, para estudiar su comportamiento frente a diferentes condiciones de operación.

Fig. 9. Equipamiento para la caracterización fluidodinámica mediante el uso de técnicas de visualización directa: sistema PIV/PLIF (a), celdas PEM con ventanas transparente y diferentes geometrías (b) y generación de H_2 en una celda de electrólisis (c).

Los estudios anteriores se complementan además, con una **cámara climática Fitoclima 300EP45** para monoceldas y pequeños stacks, con el objetivo de realizar ensayos sobre el efecto de las condiciones ambientales. Estos estudios son especialmente interesantes en PEMFC, destinadas a aplicaciones portátiles o automoción, donde la presencia de agua puede originar daños internos en periodos de temperaturas muy bajas. En este sentido, los ensayos de arranque en frío y los ciclos de congelación/descongelación resultan de vital importancia para estudiar la durabilidad de las celdas en su conjunto y en particular, de componentes como la MEA. No obstante, aún deben realizarse importantes esfuerzos de cara a normalizar y estandarizar esta clase de ensayos.

2.5. Simulación y validación experimental

Los modelos matemáticos son una excelente herramienta para estudiar los diferentes efectos, que a nivel térmico, electroquímico y fluidodinámico se producen en electrolizadores y pilas de combustible, evitando los costes asociados a la parte experimental.

Estos efectos son mutuamente dependientes entre sí, y a su vez dependen de la geometría de la celda, por lo que deben evaluarse al mismo tiempo para poder proponer mejoras que optimicen estos procesos. Con este objetivo, el CNH2 dispone de diferentes programas tipo CFD (*Computational Fluid Dynamics*) en su *Laboratorio de Simulación*, como **COMSOL Multiphysics®** o **ANSYS FLUENT** a través de los cuales se han desarrollado diferentes modelos a nivel de celda, tanto de electrolizadores [5], como de pilas de combustible. Estos modelos permiten evaluar los diferentes fenómenos involucrados y cómo influyen las condiciones de operación (Fig. 10).

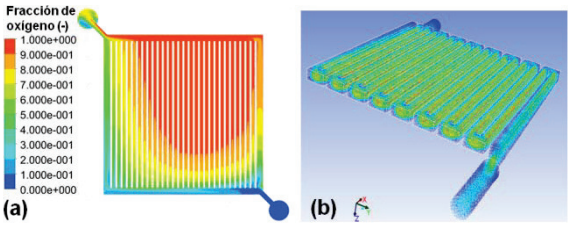


Fig. 10. Modelos desarrollados mediante software CFD en el CNH2: (a) fracción de oxígeno en una celda de electrólisis PEM y (b) perfil de velocidad en los canales de una celda PEMFC

3. CONCLUSIONES

El *Laboratorio de Investigación y Escalado de Tecnología PEM* está abierto a la colaboración con la comunidad científica-tecnológica y pone a su disposición, el equipamiento y las instalaciones para impulsar y optimizar esta tecnología. El equipamiento del laboratorio permite realizar, tanto en pilas de combustible como en electrolizadores, estudios de conductividad longitudinal y transversal de membranas, ensayos de estrés acelerado y de durabilidad, así como corrosión de componentes en condiciones simuladas de operación. Además, gracias al equipamiento del *Laboratorio de Simulación* estos ensayos se complementan con la caracterización térmica y fluidodinámica de celdas y pequeños stacks, y con el desarrollo de modelos matemáticos y su validación experimental.

Agradecimientos

El trabajo presentado ha sido realizado en el Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2), cuya financiación procede del *Ministerio de Economía y Competitividad* (MINECO), *Junta de Comunidades Castilla-La Mancha* (JCCM) y *Fondos Europeos de Desarrollo Regional* (FEDER).

Bibliografía

[1] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, Int J Hydrogen Energy 38 (2013) 4901-4934.
[2] J. Nie, Y. Chen, Int J Hydrogen Energy 35 (2010) 3183-3197.
[3] N. Guerrero, M. Cisneros, D. Gervasio, J. F. Pérez, Renewable and Sustainable Energy Reviews 52 (2015) 897-906.
[4] S. Zhang, X. Yuan, H. Wang, W. Mérida, H. Zhu, J. Shen, S. Wu, J. Zhang, Int J Hydrogen Energy 34 (2009) 388-404.
[5] E. Amores, en *Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible,* M. Daza and L. Daza (Editors), Barcelona (Spain), 2014, 276-279.

Influencia de la presencia de una capa microporosa en electrodos PPy/Pt

I. Carrillo[1], M.A. Raso[2], D. Chaforle[1], E. Mora[3], M.A. Garcia[4], E. Navarro[5], T.J. Leo[3]

[1]Dpto. Ingeniería Mecánica, Química y Diseño Industrial, ETS Ingeniería y Diseño Industrial-Universidad Politécnica de Madrid, Ronda de Valencia 3, 28012 Madrid, España
[2] Fac. CC. Químicas-Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense 18, 28040 Madrid, España
[3] ETSI Navales-Universidad Politécnica de Madrid, Av. Arco de la Victoria 4, 28040 Madrid, España
[4] Instituto de Ceramica y Vidrio-IMDEA Nanociencia. C/ Kelsen 5, Campus de la UAM, 28049 Madrid, España
[5] ETSI Aeronáuticos-Universidad Politécnica de Madrid, Pza. Cardenal Cisneros 3, 28040 Madrid, España

RESUMEN: *Las células de combustible de metanol directo han atraído el interés científico por su posibilidad de transformar la energía química del alcohol en electricidad, a través de reacciones electro-catalíticas. Uno de los problemas de estas pilas de combustible es el coste del platino que se usa como catalizador. Para intentar rebajar dicho coste se ha sugerido el uso de polímeros conductores como polipirrol (PPy), polianilina,... como un nuevo tipo de soporte catalítico [1,2]. En este trabajo se ha sintetizado PPy por cronoamperometría sobre capas de difusión de gases preparadas con y sin capa microporosa y sin catalizador añadido para su uso en PEMFC y especialmente para la fabricación de electrodos DMFC. Sobre estas películas delgadas se han depositado capas de Pt por evaporación electrónica. El comportamiento electroquímico de las distintas muestras sintetizadas ha sido estudiado por ciclovoltametría. Se ha determinado también el área de su superficie electroactiva*

ABSTRACT: *Direct methanol fuel cells have attracted the interest of the scientist due its possibility of transform the chemical energy of the alcohol into electricity, through electro-catalytic reactions. One of the problems of these fuel cell is the cost of the platinum which is used as a catalyst. In these sense conducting polymers such us polypyrrole, polyaniline, ... have suggested as a new type of catalytic support [1-3]. In these work, PPy materials were synthesized by cronoamperometry on different the un-catalyzed gas diffusion layers for PEMFC and especially for DMFC electrodes. On these films, thin Pt layers deposited by evaporation on carbon cloth with and without microporous layer. The electrochemical behaviour of the catalyst support and the electrodes has been studied by cyclovoltammetry. Their electrochemical active surface area has been also determined.*

Palabras clave: *electrocatalizador, PEMFC, hidrógeno, polímeros conductores, evaporación electrónica*
Keywords: *electrocatalyst, PEMFC, hydrogen, conducting polymers, e-beam evaporation*

1. INTRODUCCIÓN

La pila de combustible de metanol directo (DMFC) es una de fuentes de energía alternativas más prometedoras para el futuro próximo. Construcción simple, diseño compacto, alta densidad energética, baja temperatura de funcionamiento, combustible líquido fácil de operar y una eficiencia relativamente alta confieren una ventaja a las DMFC sobre otras fuentes [3-5].

Existen pocos catalizadores que se puedan utilizar para la electrooxidación del metanol generalmente, suelen ser metales nobles, que se utilizan con el fin de lograr una velocidad de reacción suficiente a bajas temperaturas.

El polipirrol, PPy, es uno de los polímeros conductores que más se ha empleado como soporte de catalizador y material de electrodo debido a sus propiedades: alta conductividad eléctrica, alta capacidad específica y la buena estabilidad química y térmica, respetuoso con el medio ambiente, alta actividad catalítica para la reacción de reducción del oxígeno y reacción del hidrógeno [4,5].

El objetivo de este trabajo es la evaporación electrónica de Pt [6] sobre dos telas de carbón consistentes en capas de difusión de gases preparadas con tratamiento hidrofóbico con capa microporosa o sin ella, sobre las que previamente se ha depositado electroquímicamente una capa de polipirrol. Se han caracterizado electroquímicamente y se ha determinado la superficie electroactiva.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las medidas electroquímicas han sido realizadas en un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT128N, METROHM, utilizando una celda de tres electrodos con un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag|AgCl. Todos los valores de potencial que aparezcan en el texto se refieren al electrodo de Ag|AgCl (3M KCl). Como electrodos de trabajo se han empleado dos telas de carbón no tejidas marca Freudenberg, con tratamiento hidrofóbico: H2315T10A y H2315I3C1, sin y con capa microporosa respectivamente.

El polipirrol (PPy) se ha sintetizado sobre cada tela de carbón a un potencial constante de 0.85 V, en una disolución de pirrol (Py) 0.1 M y HCl 0.5 M durante 1200 s. Las películas formadas se designan como HT10APPy y HI3C1PPy. Sobre estas películas se depositó Pt por evaporación electrónica desde un cilindro de Pt de 99.95% de pureza suministrado por Testbourne Ltd colocado en una funda de carbono en una cámara de vacío y usando un evaporador electrónico marca QUAD-EV-C de Mantis. Durante la deposición se mantuvo una presión de 10^{-6} torr y se determinó que la velocidad de evaporación fue de 0.5 nm $Pt \cdot min^{-1}$. Se prepararon dos depósitos, uno con 60 nm de Pt (0.129 $mg_{Pt} \cdot cm^{-2}$) sobre la película HI3C1PPy y otro con 110 nm de Pt (0.236 $mg_{Pt} \cdot cm^{-2}$) sobre HT10APPy, denominándolos HI3C1PPyPt60 y HT10APPyPt110, respectivamente.

Previo a cada caracterización electroquímica se purgó la celda con el electrolito con N_2 para eliminar el oxígeno disuelto. Para la caracterización electroquímica se han utilizado dos medios electroquímicos una disolución acuosa 0.5 M de H_2SO_4 y otra 0.5 M de H_2SO_4 y 1 M de metanol. Las muestras analizadas se han sometido a un barrido de potencial entre −0.3V y 1.2V a 0.01 $V \cdot s^{-1}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los primeros 20 s de la síntesis electroquímica de PPy en ambos soportes. A tiempos cortos, los transitorios $j-t_p$ muestran las regiones características descritas en [7-9]. La densidad de corriente alcanzada es mayor en HT10APPy, con una carga de electropolimerización, Q_p, de 1.068 $mC \cdot cm^{-2}$, mientras que su valor para HI3C1PPy fue de 0.753$mC \cdot cm^{-2}$. Esto indica que la masa de PPy depositada sobre H2315T10A fue mayor.

En la Figura 2 se observan los ciclovoltamogramas (CV) de las muestras estudiadas H2315I3C1, HI3C1PPy, HI3C1PPyPt60, H2315T10A, HT10APPy y HT10APPyPt110 en disolución acuosa 0.5M de H_2SO_4. Los soportes de carbón originales muestran baja actividad, sin que se observen picos de oxidación o reducción. Las muestras que contienen sólo PPy muestran una onda ancha de oxidación y su correspondiente de reducción debida al proceso de oxidación−reducción del polímero [2,10].

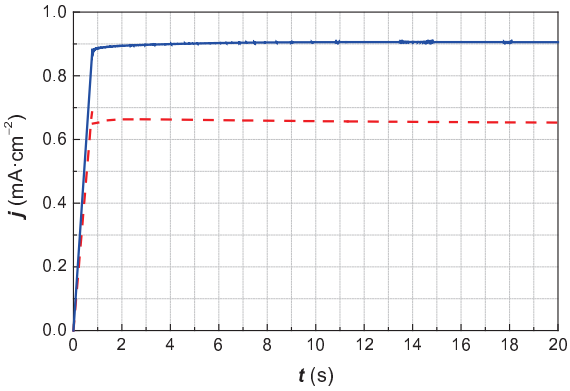


Fig. 1. Cronoamperogramas de los 20 primeros segundos de síntesis de las muestras HI3C1PPy (-- --) y HT10APPy (——).

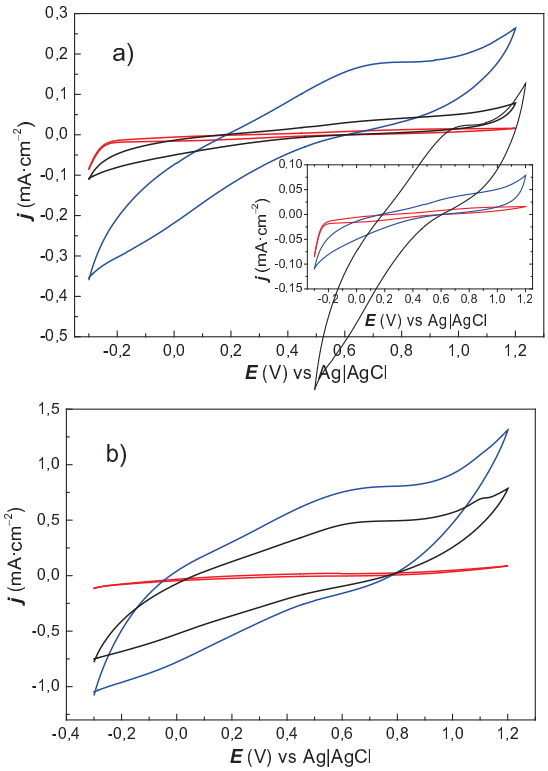


Fig. 2. CV de las muestras a) H2315I3C1 (—), HI3C1PPy (—) y HI3C1PPyPt60 (—); b) H2315T10A (—), HT10APPy (—) y HT10APPyPt110 (—) en H_2SO_4 0,5M.

Durante el barrido hacia potenciales positivos tiene lugar la adsorción de los aniones del electrolito. En el proceso inverso, el polímero se reduce y expulsa los contraiones incorporados durante la síntesis y los absorbidos del electrolito durante la oxidación. Las muestras HI3C1PPyPt60 y HT10APPyPt110 no presentan la curva característica de los CV del platino, no observándose una actividad electrocatalítica mejorada para el depósito de catalizador en el depósito compuesto. Este hecho puede atribuirse a una menor conductividad del soporte y, adicionalmente, a un bajo contenido de Pt o de

inserción del Pt en las partículas poliméricas, dejando pocos sitios activos para la reacción de electrooxidación del alcohol [2,10].

En la Tabla 1 se presentan las cargas totales de oxidación (Q_{ox}) y reducción (Q_{red}) medidas en los ciclovoltamogramas y la carga correspondiente a la superficie electroactiva (Q_{EAS}). El área de dicha supreficie electroactiva, S_{EAS}, se ha calculado para las muestras que contienen Pt. Se puede observar que tanto el proceso de oxidación como el de reducción aumentan significativamente tras la deposición del PPy, pero más en el soporte H2315T10A. Sin embargo, la evaporación del Pt produce un efecto diferente en ambos soportes, disminuyendo Q_{ox} en HI3C1PPyPt60 mientras que aumenta en HT10APPyPt110. Esto indica que la presencia de una capa microporosa en HI3C1PPyPt60 no favorece la electroactividad de la película depositada. El área S_{EAS} en HT10APPyPt110 es mayor, del orden de la obtenida por Xia [11] pero inferior a la obtenida por Zhao [1].

Tabla 1. Cargas de oxidación (Q_{ox}), reducción (Q_{red}) y la correspondiente a la superficie electroactiva, además del área de dicha superficie, en H_2SO_4 0,5 M.

	Q_{ox} (mC·cm^{-2})	Q_{red} (mC·cm^{-2})	Q_{EAS} (mC·cm^{-2})	S_{EAS} (cm^2·mg$_{Pt}^{-1}$)	Q_{red}/Q_{ox}
H2315I3C1	1,26	1,79	0,62		1,42
HI3C1PPy	19,5	19,9	8,67		1,02
HI3C1PPy Pt60	4,33	4,77	2,06	76	1,10
H2315T10A	1,50	5,64	1,41		1,25
HT10APPy	101,0	66,5	7,39		0,66
HT10APPy Pt110	58,3	47,9	21,1	426	0,82

La Figura 3 muestra el CV de las muestras estudiadas en H_2SO_4 0,5 M + MeOH 1 M. Las muestras HI3C1 muestran un comportamiento similar, independientemente de si incorporan o no Pt. El voltamograma característico del Pt en medio metanol no aparece en las medidas de estas muestras [11]. Se observan dos bandas anchas alrededor de 0,2 V y 0,8 V, debidas a la oxidación del metanol y del PPy, respectivamente.

Para los dos soportes se observa una caída de la electroactividad al depositar Pt sobre el PPy. Sin embargo, la ausencia de capa microporosa en las muestras HT10A hace que la muestra HT10APPyPt110 tenga una electroactividad mayor. En este caso, la onda a 0,6 V, que también aparece en la muestra HT10APPy se desplaza hacia 0,7 V debido a la oxidación del metanol y el dopado del PPy.

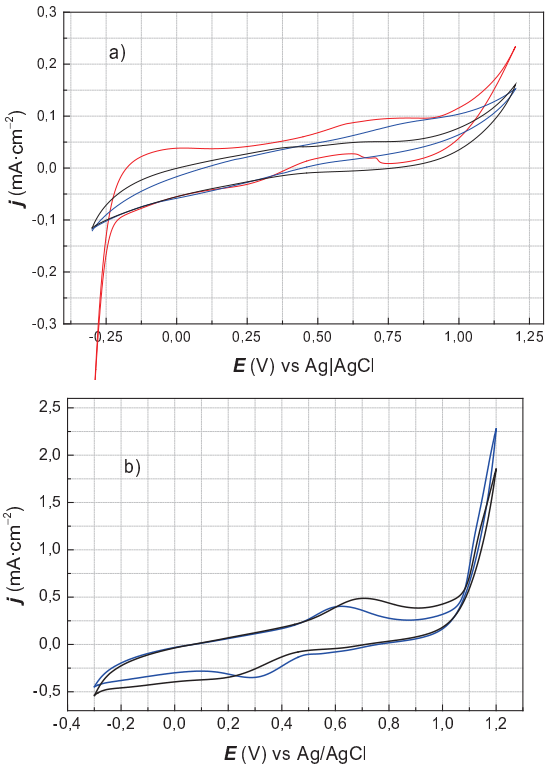


Fig. 3. CV de las muestras a) HI3C1 (—), HI3C1PPy (—) y HI3C1PPyPt60 (—); b) HT10A (—), HT10APPy (—) y HT10APPyPt110 (—) en H_2SO_4 0,5M + CH_3OH 1M.

4. CONCLUSIONES

La deposición electroquímica de PPy mejora las propiedades de la tela de carbón, aumentando el área de la superficie electroactiva, independientemente de la presencia o no de capa microporosa. Si bien, la capa microporosa dificulta la síntesis de PPy, pues con las mismas condiciones de síntesis se deposita menor cantidad.

La evaporación de Pt sobre las muestras con PPy disminuye la electroactividad. Sin embargo, la ausencia de capa microporosa en las muestras HT10A hace que la muestra HT10APPyPt110 tenga una electroactividad y superficie electroactiva mayor.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a la ayuda recibida por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través del Proyecto ENE2014-53734-C2-2-R

Bibliografía

[1] H. Zhao, L. Li, J. Yang, Y. Zhang, J. Power Sources 184 (2008) 375–380.

[2] F. López-García, G. Canché-Escamilla, A.L Ocampo-Flores, P. Roquero-Tejada, L.C. Ordoñez, Int. J. Electrochem. Soc. 8 (2013) 3794-3813.

[3] L. Li ,Y. Zhang, J. F. Drillet, R. Dittmeyer , K.M. Jüttner. Chemical Engineering Journal 133 (2007) 113–119.

[4] H. Wua, T. Yuana, Q.Huanga, H. Zhanga, Z. Zoua, J.Zhengb, H. Yanga. Electrochim. Acta 141 (2014) 1–5.

[5] A.M. Zainoodin , S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud. Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 4606–4621.

[6] M.A. Raso, I. carrillo, E. Mora, E. Navarro, M. A. García, T.J. Leo, Int. J. Hydrogen Energy, 39 (2014) 5301-5308.

[7] T.F.Otero, E.Angulo, J.Apply. Electrochem. 22 (1992) 369-375.

[8] F. Chao, M. Costa, C. Tian, Synth. Met., 53(1993)127-147.

[9] A.J. Downward, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 206 (1986) 139-145.

[10] K. Bouzek, K.K. Mangold, J. Jüttner, J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 501-507.

[11] Z. Xia, S. Wang, L. Jiang, H. Sun, G. Sun, J. Power Sources 256 (2008) 125–132.

Comportamiento electroquímico de grupos funcionales de fósforo presentes en materiales carbonosos

Ramiro Ruiz Rosas[1], Raúl Berenguer[2], José Rodríguez Mirasol[2], Tomás Cordero[2], Emilia Morallón[3], Diego Cazorla Amorós[1]

[1]Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales, Apartado 99, 03080 Alicante, España
[2]Universidad de Málaga, Andalucía Tech, Departamento de Ingeniería Química, 29071 Málaga, España
[3]Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Apartado 99, 03080 Alicante, España

RESUMEN: *En este trabajo se presenta un estudio detallado sobre los cambios que sufren los grupos funcionales de fósforo presentes en materiales carbonosos cuando son sometidos a distintas condiciones electroquímicas. Mediante el uso de las técnicas de desorción a temperatura programada y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X ha sido posible recopilar evidencias experimentales que demuestran la actividad electroquímica de los grupos fosfato y fosfonatos. Estos resultados parecen apoyar que los carbones dopados con fósforo poseen pseudocapacidad, así como demuestran la posibilidad de modificar de forma selectiva los grupos funcionales de fósforo encontrados en la superficie de este tipo de materiales.*

ABSTRACT: *This work presents a study concerning the chemical changes of phosphorus groups found over carbon materials when they are treated under different electrochemical conditions. Detailed analyses of the surface chemistry of these materials using TPD and XPS provide experimental evidences about the electrochemical activity of phosphates and phosphonates groups. These findings support some claims about the pseudocapacitance of P-containing carbons, and they also be show the possibility for tailoring the phosphorus-containing groups on the surface of these materials.*

Palabras clave: *fósforo, electroactividad, materiales carbonosos, química superficial*
Keywords: *phosphorus, electroactivity, carbon materials, surface chemistry*

1. INTRODUCCIÓN

El fósforo es uno de los heteroátomos que puede encontrarse en la superficie de los materiales carbonosos. Estos grupos funcionales dotan a estos materiales de diversas propiedades, destacando entre ellas su actividad como inhibidor en las reacciones de oxidación [1], así como su notoria acidez, capaz de catalizar reacciones de deshidratación [2]. En el ámbito del almacenamiento y producción de energía, los grupos de fósforo han sido identificados como inhibidores de la electro-oxidación de los materiales carbonosos [3], lo cual es de relevancia en el diseño de electrodos para pilas de combustible, como promotores de la pseudocapacidad en condensadores [4], así como posibles catalizadores de las reacciones de reducción de oxígeno [5] y de almacenamiento electroquímico de hidrógeno [6].

El dopado con fósforo de materiales carbonosos mediante post-tratamientos es costoso, siendo más habitual recurrir a la preparación del material carbonoso en presencia de reactivos que presenten fósforo en su composición. Un método de producción muy sencillo consiste en la activación de residuos biomásicos empleando como agente químico ácido fosfórico. Esta ruta de preparación permite obtener carbones activados con un considerable desarrollo poroso a la vez que introduce grupos funcionales de fósforo, principalmente fosfatos y fosfonatos, en la superficie del carbón activado.

Este trabajo tiene por objeto estudiar los cambios inducidos en los grupos funcionales de fósforo presentes en carbones activados cuando estos son sometidos a distintos tratamientos electroquímicos en electrolito ácido (1M H_2SO_4). Para tal fin, tanto la estabilidad térmica como el estado de oxidación de estos grupos funcionales han sido analizados al finalizar estos tratamientos. l

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de carbones activados

El precursor empleado en la preparación de los carbones activados ha sido hueso de aceituna suministrado por Olivarera y Frutera San Isidro (Periana, Málaga). Los carbones que contienen fósforo se prepararon mediante activación química con ácido fósforico de concentración 85% en peso (Aldrich) en una relación másica de ácido fosfórico a hueso de aceituna de 3 a 1. La etapa de impregnación inicial se llevó a cabo a 60ºC durante 24 horas, tras los cuales la mezcla fue activada mediante tratamiento térmico a 500ºC durante 2 horas en atmósfera inerte (30 mL/min por gramo de

hueso). Tras una etapa de lavado con agua caliente a 60ºC y secado a 110ºC durante una noche, se obtuvo el carbón activado HA3500. Un posterior tratamiento térmico a este carbón a 900 ºC durante 2 horas en flujo de nitrógeno produjo el carbón activado HA3500-T. Por último, el hueso de aceituna también fue carbonizado a 500 ºC a modo de blanco para identificar la desorción térmica de los grupos funcionales de fósforo (carbonizado HA500) y fue activado físicamente con CO_2 en dos etapas, una de carbonización a 800 ºC durante 2 horas en atmósfera inerte, seguida de la activación, del carbonizado obtenido, en atmósfera de CO_2 a 800 ºC durante 6 horas, alcanzándose un grado de quemado del 60 % del carbonizado de partida, obteniéndose el carbón activado y libre de fósforo HAG800, que es empleado a modo de blanco en este trabajo.

2.2. Caracterización fisicoquímica.

La química superficial de los materiales se caracterizó mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) en un equipo 5700C (Physical Electronics) con ánodo de magnesio (1253.6 eV), y mediante desorción a temperatura programada (DTP), la cual se realizó en una termobalanza SDT-600Q (TA instruments) acoplada a espectrómetro de masas (Thermostar, Balzers, GCD 300 T3), el cual se usó para registrar la desorción de diversos gases durante los experimentos termogravimétricos.

Las propiedades texturales de los materiales se caracterizaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196ºC en un equipo ASAP2020 (Micromeritics) tras desgasificación a vacío a 150 ºC durante 8 horas.

2.3. Caracterización electroquímica

Los materiales se caracterizaron utilizando celdas electroquímicas de tres electrodos y H_2SO_4 1M como electrolito. Los carbones activados se mezclaron con negro de acetileno como promotor de conductividad y teflón como aglomerante (proporción 90:5,5).

El electrodo de trabajo se preparó cortando un trozo circular de la mezcla anterior (8mg/cm^2 de carga superficial) y adhiriéndola a una malla de acero inoxidable. Como contraelectrodo se empleó un hilo de platino, mientras que como referencia se empleó un electrodo comercial de Ag/AgCl/KCl (3M).

Los materiales se caracterizaron mediante Voltametría Cíclica (VC) a 1mV/s. Se llevaron a cabo tratamientos electroquímicos consistentes en barridos lineales voltamétricos a 1 mV/s seguidos de un tratamiento potenciostático de 1 hora a distintos valores de potencial constante, comprendidos entre -0,45 y 0,8 V. Para -0,2 y 0,8 V, se optó por hacer un experimento adicional donde se continuó con otro tratamiento potenciostático de 1 hora cambiando el potencial, es decir, a 0.8 y -0.2 V, respectivamente, con objeto de verificar la reversibilidad de los procesos redox asociados a los grupos de fósforo.

Las medidas de VC se realizaron en un potenciostato modelo EG & G (Princenton Applied Research), mientras que los tratamientos electroquímicos se llevaron a cabo en un potenciostato Autolab PGSTAT302 (Metrohm).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización fisicoquímica

La **Tabla 1** muestra las propiedades texturales y la composición superficial de los carbones activos utilizados. Todos los materiales presentan un considerable desarrollo de su porosidad, con una superficie específica cercana a los 1500 m^2/g, que en el caso del carbón activado sometido a tratamiento térmico es menor por el encogimiento de la porosidad. Los carbones activados preparados con ácido fosfórico presentan una concentración en torno al 2.5% en peso de fósforo, determinado por XPS. Estos grupos funcionales se encuentran en forma de C_3PO, CPO_3 y $COPO_3$, curvas verde, azul y roja, respectivamente, en la deconvolución presentada en la Figura 1. La cantidad de especies más reducidas es mayor en HA3500-T. Además, los tres carbones presentan un contenido similar de grupos funcionales que descomponen como CO_2 y CO durante DTP, siendo mayor la desorción de CO para el carbón activado HA3500.

Tabla 1. Área superficial BET y datos de composición superficial de los carbones activos.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	P_{XPS} (m.%)	$CO_{2,DTP}$ (µmol/g)	CO_{DTP} (µmol/g)
HAG800	1625	-	500	1390
HA3500	1495	2,5	340	1810
HA3500-T	1265	2,8	230	1330

Un análisis comparativo de los DTPs de CO de carbones con y sin fósforo (Figura 2) permitió identificar que los grupos de fósforo descomponen térmicamente de forma muy homogénea dando lugar a picos estrechos e intensos con máximos a 750 y 850 ºC para los carbones HA3500 y HA350-T, proponiéndose que el primer máximo puede corresponder a la descomposición térmica de fosfatos y el segundo máximo a la descomposición térmica de fosfonatos, formados en el carbón HA3500-T a partir de los fosfatos por reducción térmica.

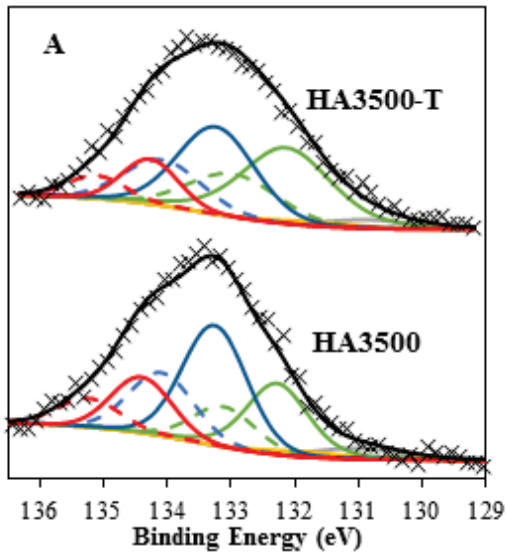


Fig. 1. Deconvolución de la región P2p de XPS de los carbones activados ricos en fósforo.

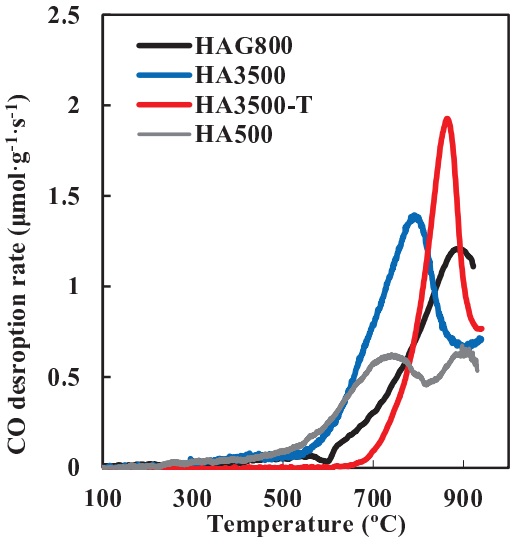


Fig. 2. Perfiles de velocidad de desorción de CO a temperatura programada de los carbones activados y el carbonizado HA500.

La capacidad gravimétrica de los tres carbones activados se determinó por voltametría cíclica a 1 mV/s, Figura 3. El área encerrada bajo la curva es similar para los carbones HAG800 y HA3500-T, siendo menor y de comportamiento más resistivo (inclinación del voltagrama) en HA3500 debido a una menor conductividad eléctrica del material. Es destacable la similar capacidad de HAG800 y HA3500-T (215 y 210 F/g respectivamente) pese a las diferencias en área específica de estas muestras. El mayor valor de capacidad superficial para HA3500-T (166 mF/m^2 frente a 132 mF/m^2 de HAG800) no puede explicarse en base a la cantidad de grupos oxigenados electroactivos (que desorben en forma de CO [7]), que es similar en ambas muestras, Tabla 1, lo que apunta al posible efecto beneficioso de los grupos de fósforo presentes en HA3500-T.

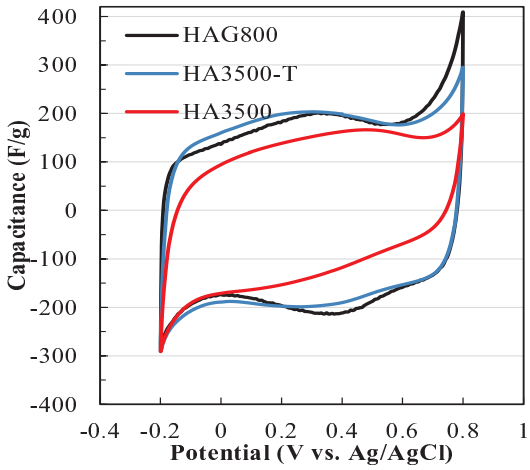


Fig. 3. Voltagrama cíclico (segundo ciclo) de los carbones activados en el intervalo de potencial de -0,2 a 0,8 V. 1M H_2SO_4. v = 1mV/s.

La Figura 4 presenta los perfiles DTP de CO de HA3500-T tras ser sometido a distintas tratamientos potenciostáticos durante 1 hora. Inicialmente, los grupos de fósforo más oxidados son hidrolizados cuando el electrodo se mantiene durante 3 días en una disolución de ácido sulfúrico (OCP, curva negra). El tratamiento en condiciones oxidativas (0.8 V, curva roja) incrementa notablemente el estado de oxidación de los grupos de fósforo (incremento en la cantidad de CO desorbida), generando dos curvas de desorción solapadas con máximos a 780 y 860 ºC, que concuerdan con los máximos de desorción observados para fosfatos y fosfonatos en la Figura 3. Los tratamientos en condiciones reductoras (-0,2 y -0,45 V, curvas naranja y verde) son capaces de eliminar parte de los grupos funcionales oxigenados, haciéndose más evidente el máximo de desorción a 860 ºC asociado a los grupos fosfonatos cuando el tratamiento se realiza al menor potencial (-0,45 V). Finalmente, cuando el carbón es sometido a tratamientos consecutivos de oxidación y reducción (0,8 y -0,2V, curva azul), puede apreciarse la reducción de los grupos fosfatos (generados a 0,8 V) a fosfonatos.

La reversibilidad de estos procesos se comprobó sometiendo el carbón HA3500, rico en fosfatos, a los mismos tratamientos y analizando la región P2p del espectro XPS, Figura 5. Se comprueba que el tratamiento de reducción seguido de oxidación (curva roja) genera un pico en el XPS con contribución a energías de ligadura mayores, demostrando el mayor estado de oxidación del fósforo en este tratamiento. Por el contrario, un tratamiento de oxidación seguido de uno de reducción (curva azul) produce un espectro XPS

similar al presentado por el fósforo en el carbón activado en condiciones de circuito abierto.

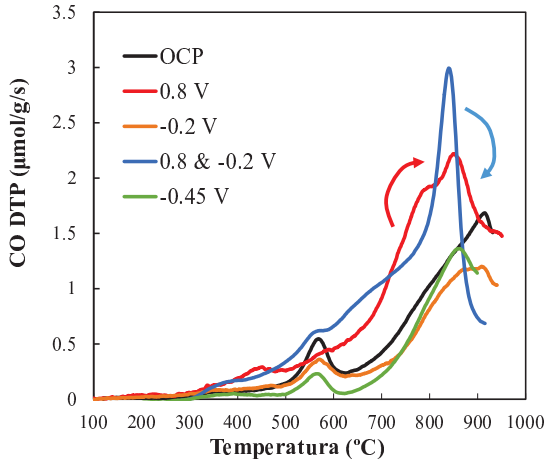


Fig. 4. Perfiles de velocidad de desorción de CO a temperatura programada del carbón activado HA3500-T tras someterse a tratamientos potenciostáticos a distintos potenciales.

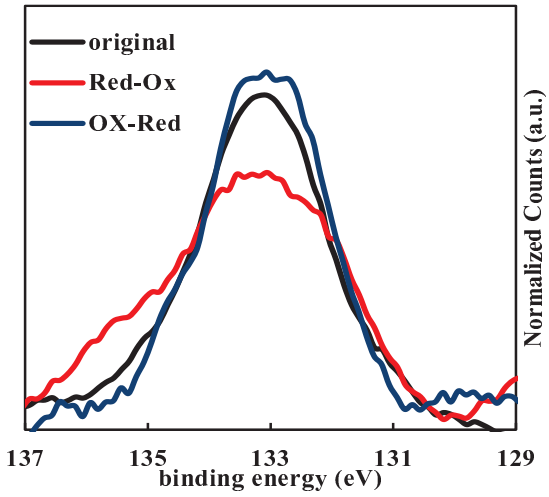


Fig. 5. región P2p del espectro XPS del carbón activado HA3500 tras ser sometido a condiciones de circuito abierto (curva negra) y a tratamientos potenciostatícos secuenciales a -0,2 V seguido de 0,8 V (curva roja) y a 0,8 seguido de -0,2 V (curva azul).

4. CONCLUSIONES

Se ha comprobado que los grupos funcionales de fósforo presentes en la superficie de los carbones activados presentan transformaciones redox reversibles. Estas transformaciones puede ser el origen de la mayor capacidad superficial de estos carbones gracias a contribuciones pseudocapacitivas. Gracias a su actividad redox, es posible modular el estado de oxidación de estos grupos funcionales, lo cual posibilita usar tratamientos electroquímicos para modificar controladamente las propiedades superficiales de los materiales carbonosos con grupos de fósforo.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del MINECO (proyecto CTQ2015-66080-R, MAT2013-42007-P, JCI-2012-12664, IJCI-2014-20012) y de la Junta de Andalucía (P09-FQM-5156R).

Bibliografía

[1] J.M. Rosas, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons, Carbon. 50 (2012) 1523–1537.

[2] J. Bedia, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts, Journal of Catalysis. 271 (2010) 33–42.

[3] R. Berenguer, R. Ruiz-Rosas, A. Gallardo, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, H. Nishihara, et al., Enhanced electro-oxidation resistance of carbon electrodes induced by phosphorus surface groups, Carbon. 95 (2015) 681–689.

[4] D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, G.Q. Lu, N.K.A.C. Kodiweera, P.E. Stallworth, S. Greenbaum, et al., Effect of surface phosphorus functionalities of activated carbons containing oxygen and nitrogen on electrochemical capacitance, Carbon. 47 (2009) 1576–1584.

[5] Z.-W. Liu, F. Peng, H.-J. Wang, H. Yu, W.-X. Zheng, J. Yang, Phosphorus-Doped Graphite Layers with High Electrocatalytic Activity for the O2 Reduction in an Alkaline Medium, Angewandte Chemie International Edition. 50 (2011) 3257–3261.

[6] C.C. Huang, T. Sun, D. Hulicova-Jurcakova Wide electrochemical window of supercapacitors from coffee bean-derived phosphorus-rich carbons. ChemSusChem 6 (2013) 2330-2339.

[7] MJ. Bleda-Martínez, JA Maciá-Agulló, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials, Carbon. 43 (2005) 2677–2684.

Aplicación de aerogeles de carbón dopados con S y sus composites con óxido de grafito como catalizadores en la reducción de oxígeno

Mykola Seredych[1], Krisztina László[2], Enrique Rodríguez-Castellón[3], Teresa J. Bandosz[1]

[1]The City College of New York and The Graduate Center of CUNY, Department of Chemistry, 160 Convent Avenue, New York, NY 10031, USA
[2]Department of Physical Chemistry and Materials Science, Budapest University of Technology and Economics, Budapest 1521, Hungary
[3]Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, España

RESUMEN: *Aerogeles derivados de resorcinol-formaldehido se modificaron mediante tratamiento con H_2S a 650 y 800 ºC para ser posteriormente usados como catalizadores en reacciones de reducción de oxígeno (ORR) en medio alcalino. El número de transferencia de electrones fue cercano a 4e- en el caso del material tratado a mayor temperatura y su potencial de inicio se desplazó a un valor más positivo, mostrando una excelente tolerancia a la permeabilidad de metanol. El tratamiento dio lugar a un dopaje con azufre en forma de compuestos tiofénicos térmicamente estables que aumentan la hidrofobicidad de la superficie. Este azufre genera carga positiva en los átomos de carbono que son los sitios de reacción. La hidrofobicidad del azufre aumenta la retirada de O_2 del electrolito y su adsorción en la superficie. La micro/mesoporosidad específica contribuye a una alta dispersión de los heteroátomos de azufre en la superficie a la accesibilidad de los sitios superficiales al electrolito y por tanto, al oxígeno disuelto en agua. El composite del areogel de carbón y óxido de grafito (GO) se sintetizó usando un método de auto-ensamblaje basado en fuerzas dispersivas*

ABSTRACT: *Resorcinol-formaldehyde-based carbon aerogels were modified by treatment with H_2S at 650 and 800 °C and used as catalysts for oxygen reduction reactions (ORR) in alkaline medium. On the material treated at high temperature the number of electron transfer was close to 4ē and the onset potential for ORR is shifted to a more positive value. An excellent tolerance to methanol crossover was also detected. The treatment resulted in a sulfur doping in the form of thermally stable thiophenic compounds, which increased the surface hydrophobicity. This sulfur leads to the positive charge on the carbon atoms, which are the reaction sites. Hydrophobicity of the surface enhances the withdrawal of O_2 from the electrolyte and its adsorption on the surface. The specific micro/mesoporosity contributes to a high dispersion of sulfur heteroatoms on the surface and to the accessibility of the surface sites to the electrolyte and thus to oxygen dissolved in water. Composite of carbon aerogel and graphite oxide (GO) was synthesized using a self-assembly method based on dispersive forces.*

Palabras clave: *Reacción de reducción de oxígeno, composites de aerogel de carbón/GO, porosidad, interacciones específicas.*

Keywords: *Oxygen reduction reaction, Carbon aerogel/GO composites, porosity, surface, specific interactions*

1. INTRODUCCIÓN

Los electrodos basados en Pt/carbón que se usan en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) son caros y muestran una baja tolerancia a la permeabilidad del combustible [1,2]. Esto implica la búsqueda de catalizadores basados en metales no nobles, o incluso mejor, de catalizadores no metálicos [3,4]. Ejemplos recientes de los últimos son los materiales carbonosos como óxido de grafeno, grafeno y carbones nanoporosos dopados con heteroátomos [4,5]. Los heteroátomos proveen sitios activos en los que se favorece la reducción del oxígeno. Resultados recientes indican que el dopaje con S puede dar lugar a catalizadores eficientes en la reducción de oxígeno [5,6]. En grafeno dopado con S el número de transferencia de electrones fue de 3,82e$^-$ y la densidad de corriente cinética alcanzada 9,34 mA/cm^2 a -0,30 V vs. Ag/AgCl (0,68 V vs. RHE) [7]. La actividad catalítica observada se explicó considerando los cambios en las propiedades electrónicas de la matriz de carbón, en el espín y la densidad de carga, y en defectos relacionados con la polaridad y el mayor tamaño del S. Hemos demostrado recientemente que la hidrofobicidad inducida por el S en los compuestos tiofénicos es importante para retirar oxígeno del electrolito y su adsorción en la superficie [8].

Como continuación a trabajos previos donde los aerogeles dopados con S se probaron como catalizadores eficientes en ORR [9], lo que aquí se presenta está enfocado en la evaluación de la capacidad de los composites aerogel de carbón/óxido de grafito obtenidos por métodos de auto-ensamblaje. Los nuevos materiales obtenidos se caracterizarán en profundidad para tratar de

relacionar su actividad catalítica en ORR con las propiedades superficiales. Así mismo, se comparará su comportamiento catalítico con un catalizador comercial Pt/C.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los composites consisten en 50:50 p/p de óxido de grafito:aerogel de carbón o aerogel de carbón dopado con S. El primero se obtuvo por el método de Hummers [10] y el dopado se preparó tal como se describió previamente [9]. El aerogel de carbón se obtuvo a partir de resorcinol-formaldehido. Primero el GO se dispersa en agua con ayuda de ultrasonido y se añade después el aerogel de carbón a la suspensión de GO. La mezcla se trata en ultrasonido una hora y se dejó en agitación una noche. Después se filtra la suspensión y se seca a 120 ºC. Este composite se denominará CA-GO. Los composites dopados con S se denominarán CA1-GO y CA2-GO. El dopaje con S se llevó a cabo calentando el aerogel inicial, CA, at 650 ºC (CA1) o a 800 ºC (CA2) en H_2S tres horas (1000 ppm de H_2S en N_2, 150 mL/min).

Las medidas electroquímicas ORR se llevaron a cabo en una disolución 0.1 M de KOH usando uan celda de tres electrodos con Ag/AgCl/KCl (3 M) como electrodo de referencia. La cronoampe-rometría y el test de estabilidad de 1300 ciclos se llevaron a cabo con un VersaSTAT MC (AMETEK, Princeton Applied Research) con uan velocidad de barrido de 5 mV/s (voltametría cíclica, CV). El electrodo de trabajo se prepare mezclando el material activo con PVDF y un carbón negro en N-metil-2-pirrolidona (NMP). Se usó un electrodo de Ti recubierto de la mezcla anterior. Los voltamogramas se obtuvieron en KOH (0,1 M) con un 757 VA Computrace (Metrohm) a varias velocidades de rotación (0-2000 rpm). Las medidas de voltametría cíclica se realizaron saturando el electrolito con O_2 o N_2 en un intervalo de potencial de 0,19 a -0,8 V vs. Ag/AgCl (1,17 V ta 0,18 V vs. RHE) con barrido de 5 mV/s. El electrodo de trabajo se preparó dispersando 5 mg del catalizador en 1 ml de agua y 0.5 ml de una disolución acuosa al 1% en peso de Nafion. Alrededor de 5 µl de la mezcla se embebió (tres veces) en el electrodo de carbón vítreo (Metrohm, Suiza, 2 mm de diámetro) y se secó a 50 ºC. El potencial se registró desde 0,19 hasta -0,8 V vs. Ag/AgCl (1,17 V a 0,18 V vs. RHE) con un barrido de 5 mV/s. Después de cada barrido, se saturó el electrolito con aire (fuente de O_2) durante 20 min. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

El análisis textural se estudió con un equipo ASAP 2020 (Micromeritics). Las muestras se desgasificaron a 120 °C (10^{-4} Torr), y la superficie específica se calculó mediante la ecuación BET. El volumen de poros y la distribución del tamaño de poros se calcularon usando el método 2D-NLDFT (www.NLDFT.com).

La conductividad DC se midió usando pellets con una composición consistente en 90% en peso de los materiales carbonosos y 10% en peso de politetrafluoroetileno como aglomerante. El espesor de los pellets se midió con un micrómetro de muelle. Las medidas de conductividad se llevaron a cabo con un multímetro Keithley 2400.

El análisis termogravimétrico acoplado a espectroscopía de masas se llevó a cabo con TG con una termobalanza TA (SDT Q 600) y un espectrómetro de masas OMNI Star™. La smuestrasv se calentaron hasta 1000 °C (10 °C/min) en un flujo de He(100 mL/min).

Los análisis por XPS se realizaron con un espectrómetro Physical Electronics PHI 5700 con radiación Mg K_α no monocromática (300 W, 15 kV, 1253,6 eV) usando un software PHI ACCESS ESCA-V6.F para el análisis de datos.

Las valoraciones potenciométricas se realizaron con un titulador automático 888 Titrando (Metrohm). Las muestras se dispersaron (0,05 g) en $NaNO_3$ (25 mL, 0,01 M) a 25 ºC y saturando con N_2. Las muestras se acidificaron con HCl, y los datos experimentales se transformaron en curvas enlace con protones, donde *Q* representa la cantidad total de sitios protonados. La siguiente ecuación relaciona *Q con la distribución de* pK_a :

$$Q(pH) = \int_{-\infty}^{\infty} q(pH, pK_a)\, f(pK_a)\, dpK_a$$

Los cambios de la hidrofilia de la superficie se determinaron midiendo la afinidad para adsorber agua. Para ello, las muestras se secaron a 120 ºC hasta masa constante y se colocaron en un recipiente cerrado a presión de vapor de agua constante a temperatura ambiente. Transcurridas 24 horas se hicieron los análisis térmicos. La pérdida de peso en nitrógeno 30 y 120 °C se asume como un equivalente de la cantidad de agua adsorbida en la superficie.

El estudio por HRTEM se llevó a cabo con un microscopio JEOL 2100 LaB6 operando 200 kV. Los análisis se realizaron después de de dispersar las muestras en etanol.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los primeros ciclos de CV de todos los materiales muestran claros saltos rédox relacionados con cambios químicos causados por el potencial aplicado. Estos cambios son más pronunciados en el caso del CA1-GO donde los saltos de reducción son más anchos, pero en un segundo ciclo los saltos no aparecen y la química de la superficie se estabiliza, lo que se atribuye a la reducción de especies situadas

en la superficie. Al comparar los CV con y sin O_2, la reacción de reducción sucede a un potencial entre 0,86 V and 0,72 V vs. RHE con el máximo a 0,78 V. En el caso de los composites se desplaza a valores más positivos (0,63 V vs. RHE). Además las muestras presentan capacidades específicas altas, siendo los valores par alas muestras CA2-Go, CA-GO y CA2-GO 74, 53 y 48 F/g, respectivamente. Mientras que, los valores para los aerogeles de carbón, CA1 y CA2, fueron 16 y 25 F/g, respectivamente.

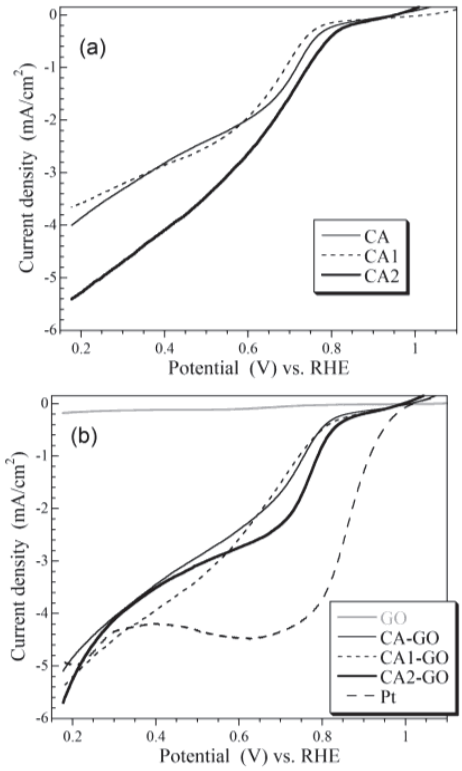


Fig. 1. Vontamogramas LSV de los carbones vítreos modificados RDE en KOH 0.1 M saturado de aire a 2000 rpm y 5 mV/s para los aerogeles de carbón iniciales (a) y GO y composites de aerogel de carbón/GO comparados con Pt 20% en peso en Vulcan XC72 (b).

Las diferencias en el potencial de inicio para ORR se aprecian en la Figura 2. Su despalzameinto a valores más positive es muy marcado en el caso de for CA2-GO; siendo los valores estimados a partir de las LSV 0,773, 0,819, 0,821 y 0,829 V vs. RHE para GO, CA-GO, CA1-GO and CA2-GO, respectivamente. Estos desplazamientos son mucho más positivos que los encontrados en los aerogeles de carbón y de los dopados con S. La adición de GO mejora de manera significativa las prestaciones del catalizador.

En la Figura 2a se aprecia el número de electrones transferidos (*n*). El composite que contiene aerogel de carbón modificado con H_2S a 850 °C (CA2-GO) muestra una mejora significativa con valores de *n* cercanos a $4e^-$ a un potencial de 0,18 V vs. RHE. Curiosamente, la densidad de corriente cinética para CA2-GO no sigue la tendencia y es el más alto a 0,68 V vs. RHE alcanzando valores de 6,0 mA/cm^2 (Fig. 2b).

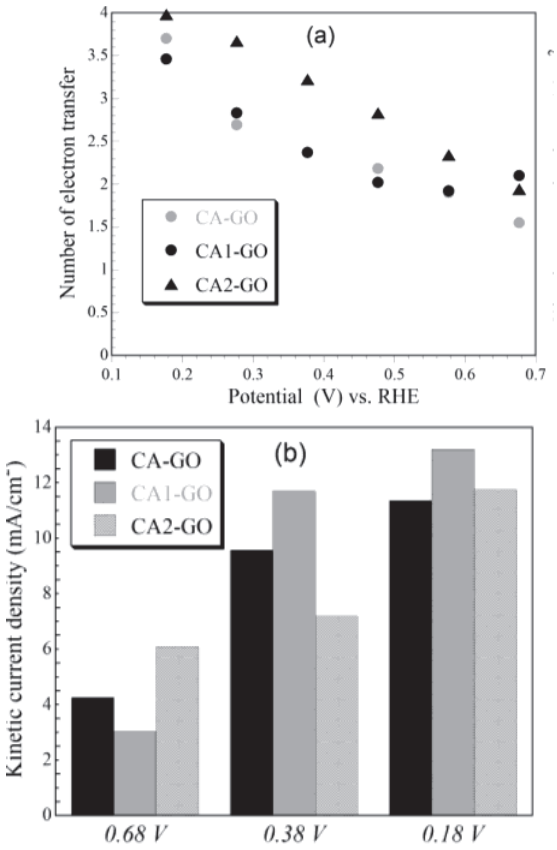


Fig. 2. (a) Número de electrones transferidos versus el potencial y (b) densidad de corriente cinética de los materiales estudiados.

La estabilidad de los catalizadores al paso del metanol se muestra en la Figura 3a, donde la adición de pulsos de 200 µL no produce cambios en la densidad de corriente catódica. Esta tolerancia es mejor que la observada con el catalizador comercial Pt/C (20 wt% Vulcan Pt/C). El estudio de la estabilidad a largo plazo de los catalizadores después de aplicar 1300 ciclos muestra que CA2-GO presenta una menor estabilidad inicial en comparación con CA1-GO (Una bajada del 84 % después de los primeros 200 ciclos), pero luego durante el ciclado, el sistema se estabiliza. Por otro lado, las curvas de estabilidad de CA1-GO muestran dos pasos. Después de 400 y 1000 ciclos la densidad de corriente cinética desciende al 95 y 75% de su valor inicial, respectivamente. Las curvas de CV registradas tras estabilización saturando el electrolito con O_2 y después de 1300 ciclos a 0,73 V vs. RHE de ORR indican que este descenso en la estabilidad a largo plazo está relacionado con una disminución de la pseudocapacidad.

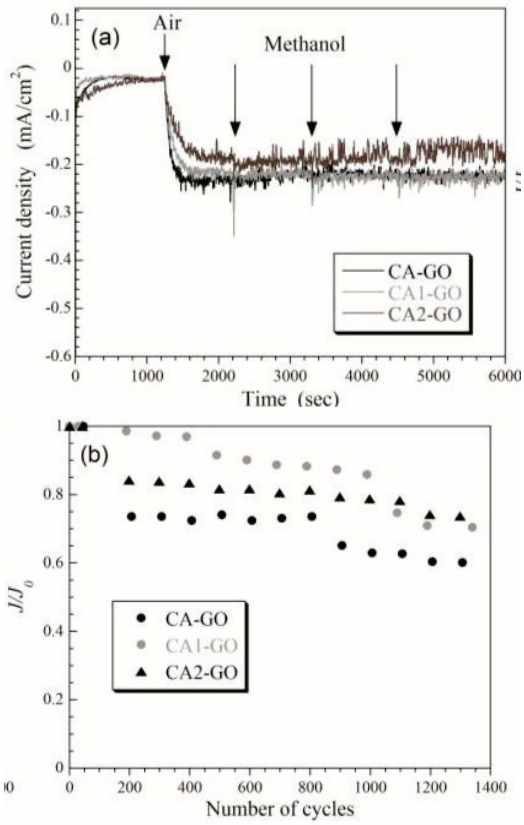


Fig. 3. (a) Respuesta cronoamperométrica ante la presencia de metanol y (b) test de estabilidad y cronoamperometría a 0,73 V vs. RHE.

La química de la superficie se estudió con detalle mediante XPS donde se aprecia que en la superficie de los composites catalíticamente actives el azufre está principalmente en forma de grupos tioféncos reducidos, que pueden localizarse en poros pequeños, y que contribuyen activamente en la reacción de reducción del oxígeno.

4. CONCLUSIONES

Los resultados presentados en esta comunicación explican la reactividad en fase sólida entre las dos fases de los composites óxido de grafito-aerogel de carbón. La fuerte oxidación del aerogel de carbón da lugar a la presencia de ácidos "libres" en la superficie. Los grupos ácidos se eliminan cuando estos materiales se aplican en catálisis. El azufre, proveniente bien del GO o del aerogel de carbón, se estabiliza de manera predominante como especies de azufre reducidas. Los compuestos tiofénicos ubicados en poros pequeños crean centros para la reducción del oxígeno. Además. Su hidroboficidad aumenta la eficiencia en la adsorción de oxígeno en los sitios superficiales. Ese oxígeno se suministra a los poros pequeños mediante el desarrollo de un sistema de transporte hidrofílico creando un ambiente favorable a las interacciones con el electrolito.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Mr. Balázs por la síntesis de los aerogeles. Se agradece la financiación de los proyectos P12-RNM-1565 (Junta de Andalucía) y fondos FEDER, y a Fondo Nacional Húngaro OTKA K109558.

Bibliografía

[1] B.C.H Steele, A. Heinzel, Nature 414 (2001) 345.
[2] V.R Stamenkovic, B. Fowler, B.S. Mun, G. Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, N.M. Markovic, Science 315 (2007) 493.
[3] C.O. Ania, M. Seredych, E. Rodríguez-Castellón, T.J. Bandosz, Appl. Catal. B: Environ. 163 (2015) 424.
[4] M. Seredych, E. Rodriguez-Castellon, T.J. Bandosz, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 20164-20176.
[5] M. Seredych, T.J. Bandosz, Carbon 66 (2014) 227.
[6] S. Yang, L. Zhi, K. Tang, X. Feng, J. Maier, K. Mullen, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 3634.
[7] Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen, S. Huang, ACS Nano 6 (2012) 205.
[8] M. Seredych, M. Biggs, T.J. Bandosz, Micropor. Mesopor. Mater. 221 (2016) 137.
[9] M. Seredych, K. László, T.J. Bandosz, ChemCatChem 7 (2015) 2924.
[10] W.S Hummers, R.E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 1339.

Medidas de distribución de agua en una pila de combustible de tipo PEMFC

M. Antonia Folgado, Paloma Ferreira Aparicio, Antonio M. Chaparro

Departamento de Energía, CIEMAT, Av. Complutense 40, 28040 Madrid, España

RESUMEN: *Se ha medido la distribución de la emisión de agua en una pila monocelda de tipo PEMFC. Para ello, se han montado monoceldas y operado con gases secos en condiciones estándar. Se ha recogido el agua emitida por ánodo y cátodo en función de la densidad de corriente y la temperatura. Se observa una distribución variable del agua recogida con fuerte dependencia con la corriente demandada y menor con la temperatura, en el rango medido aquí de 40 a 50 °C. La densidad de corriente da lugar a un aumento de la proporción de agua en el cátodo. También se observa un aumento importante de la resistencia interna a bajas demandas de corriente, causada por la alimentación con gases secos, cuya influencia en las medidas se discute.*

ABSTRACT: *Water emission distribution in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). Single cells have been assembled and operated with dry gases under standard conditions. The water amount recovered from the anode and the cathode is measured and compared under different current loads and cell temperatures. It is shown a strong dependence by current density but not with temperature, in the range 40 to 50 °C. Current density increases the amount of water recovered in the cathode. It is also registered a increase in the internal resistance of the cell at low current densities, caused by the operation with dry gases, which influence on water distribution must be discussed.*

Palabras clave: *PEMFC, gestión de agua, coeficiente de transporte*
Keywords: *PEMFC, water management, transport coefficient*

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas que limita el rendimiento de las pilas de combustible es la gestión del agua producida en el cátodo por la reacción de reducción de oxígeno. El agua producida actúa en principio humedeciendo la membrana y los electrodos lo que aumenta su conductividad iónica necesaria para su buen funcionamiento. Sin embargo, la cantidad óptima de agua es rápidamente superada en los primeros momentos de operación, y el exceso tiene que ser eliminado ya que produciría el encharcamiento de los electrodos y, con ello, el fallo de la pila. Durante su operación con gases secos, el agua formada en el cátodo fluye en parte hacia la parte trasera del electrodo y se elimina por el canal de la placa catódica. Otra parte de dicha agua difunde a través de la membrana hacia el ánodo. En este caso, en condiciones estacionarias de humidificación, se elimina por la placa anódica. La proporción de agua eliminada en cada uno de los electrodos es función de los parámetros de operación (corriente, temperatura, presiones), y de los parámetros estructurales del ánodo y cátodo.

Conocer la forma en que la pila gestiona y elimina el agua es del máximo interés porque la eliminación de agua es la causa principal que limita su rendimiento cuando funciona a altas densidades de corriente. En estos casos, el agua se acumula en los canales de las placas y en los electrodos impidiendo el acceso de oxígeno a la capa de catalizador. En determinado tipo de pilas, como las 'air-breathing', en las que el cátodo reacciona con aire ambiente de forma completamente pasiva, la eliminación del agua es aún más limitante, ya que tiene que llevarse a cabo por medio de fuerzas "pasivas" (difusión) sin la ayuda del flujo de gas que hay en las pilas convencionales cerradas.

La mejora del rendimiento de la pila depende por tanto de un buen conocimiento de la gestión de agua, de forma que puedan implementarse mecanismos y estructuras adecuados que mejoren su velocidad de transporte y eliminación.

En esta comunicación se ha medido la distribución de agua en una pila de combustible polimérica monocelda. Para ello, se ha operado la pila en condiciones estándar, con alimentación seca de gases, con objeto de recoger en el exterior el agua generada por la pila. Las medidas se han llevado a cabo en función de la densidad de corriente que pasa por la pila.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las medidas de recogida de agua se han llevado a cabo en una monocelda montada con electrodos de difusión de gas comerciales (Pemeas, LT120EWALTSI, 0.25 mg/cm^{-2}, catalizador Pt/C 30 wt%), y membrana de Nafion (NR-212, 51 µm de espesor). La monocelda se instaló en un banco de ensayos que permite el control de la demanda de corriente, temperatura de la celda, caudales,

temperatura y humidificación de los gases, y presión aguas abajo de la celda. El banco de ensayos consta además de unos depósitos enfriados mediante placas Peltier en las líneas de salida del cátodo y ánodo, que permite recoger el agua de salida con una eficiencia superior al 95%. Para las medidas de agua producida, las líneas del banco de ensayos se secan con un caudal de N_2 (40 ml·min^{-1}), y posteriormente se alimenta la celda con los gases secos. La resistencia interna de la celda medida a 1kHz (Miliohmeter, Agilent) es monitorizada durante este tiempo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El rendimiento de la monocelda en condiciones estándar de operación se muestra en la Fig. 1 a tres temperaturas. Estas curvas fueron tomadas después de un tiempo suficiente para la estabilización de los parámetros de la pila, siguiendo el procedimiento estándar para operación de monoceldas.

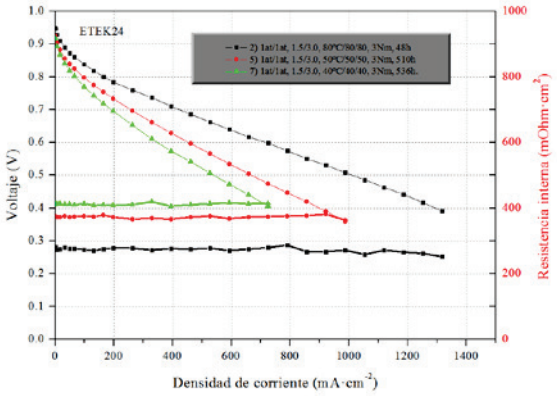


Fig. 1. Curvas de polarización y resistencia interna de una monocelda PEMFC operada a tres temperaturas (80, 50 y 40ºC), 100%RH, H_2/O_2 con estequiometría 1,5/3, 1bar$_g$.

Como es de esperar, el aumento de temperatura da lugar a una mejora de las prestaciones de la pila gracias a la disminución de la resistencia interna y mejora de las condiciones cinéticas y de transporte de materia.

Durante la operación en continuo de la pila se llevaron a cabo medidas de recogida de agua emitida por el ánodo y cátodo. Para ello, las líneas de la estación se secan y la pila se alimenta con gases secos, de forma que toda el agua emitida es producida por la misma. La Fig. 2 muestra los resultados obtenidos a dos temperaturas de la pila, y en función de la demanda de corriente.

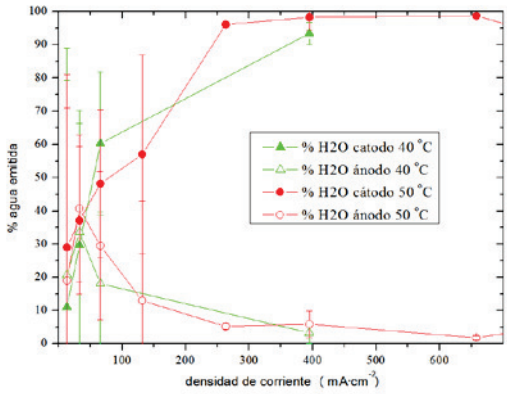


Fig. 2. Porcentaje de agua recogida en cátodo (símbolo lleno) y ánodo (símbolo vacío), a 40 ºC (triángulos) y 50 ºC (círculos). Medidas hechas durante alimentación de la monocelda con gases secos H_2/O_2 estequiometría 1,5/3 y 0 bar$_g$.

Los resultados indican que la proporción de agua emitida por cada electrodo es variable. A densidades de corriente alta, por encima de 300 mA·cm^{-2}, la proporción de agua emitida por el cátodo supera el 95% del agua producida, tanto a 40 como a 50ºC. A densidades de corriente inferiores, sube la proporción de agua emitida por el ánodo, que se igual a la del cátodo por debajo de 50 mA/cm^{-2} aproximadamente (el error de la medida a estas densidades de corriente es más alto).

La proporción de agua emitida por el ánodo es también llamada **coeficiente de transporte de agua** (α), y equivale a la relación entre el agua que cruza a través de la membrana y el agua total producida en el cátodo. Este parámetro ha sido objeto de estudio en distintas condiciones de operación, como se recoge en [1]. Su valor depende de distintos parámetros de la celda y de operación, incluyendo las propiedades de los electrodos y membrana, temperatura, humidificación de los gases, estequiometría, y presión, así como la corriente demandada. La disminución observada con la densidad de corriente en Fig. 2 coincide con lo observado por otros autores con el mismo tipo de membrana [2,3].

Un parámetro a tener en cuenta en relación con los datos de Fig. 2 es la alimentación con gases secos. Si bien esta condición permite medir únicamente el agua producida por la pila en el cátodo, excluyendo agua de entrada con gases humidificados, lo que da una medida precisa del coeficiente de transporte, sin embargo la operación de la pila con gases secos produce un cambio en su estado de humidificación con la demanda de corriente. Esto hace que las medidas a distintas densidades de corriente se toman en distintos estados de humidificación de la membrana. Este hecho se comprueba experimentalmente por la medida de la resistencia interna de la pila, como se muestra en la Fig. 3.

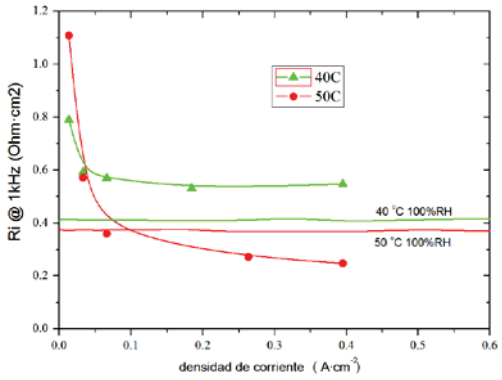


Fig. 3. Resistencia interna medida a 1kHz en función de la densidad de corriente demandada, a dos temperaturas. Medidas hechas durante alimentación de la monocelda con gases secos H_2/O_2 estequiometría 1,5/3 y 0 bar_g. Se indican la resistencia interna de la celda a cada temperatura y 100% de humidificación.

Se observa que si bien la membrana tiene un buen grado de humidificación a corrientes superiores a 0.2 $A \cdot cm^{-2}$, que se manifiesta por una resistencia interna invariable con la densidad de corriente, sin embargo a corrientes inferiores se produce una aumento significativo de la resistencia interna. Este aumento es consecuencia de la alimentación con gases secos.

Teniendo en cuenta, sin embargo, que la difusión de agua a través de la membrana mejora con su grado de humidificación [4], el aumento resistivo observado en Fig. 3 debería corresponder con una disminución del agua recogida en el ánodo. Esto, sin embargo no se produce (Fig. 2), por lo que concluimos que la influencia del cambio de resistencia interna observada en Fig. 3 no es determinante para la distribución del agua efluente entre los electrodos.

A bajas demandas de corriente el aumento del transporte de agua a través de la membrana puede deberse, por otro lado, a un mayor gradiente de concentración causado por la alimentación con gases secos.

4. CONCLUSIONES

Se observa que para una pila alimentada con flujo de gases secos, la distribución de agua muestra una influencia muy importante con la corriente demandada. A bajas corrientes tiene lugar el establecimiento de un importante gradiente de concentración que aumenta el flujo de agua a través de la membrana, y, con ello, el agua recogida en el ánodo.

Agradecimientos

Proyecto Electrofilm Mat2011-27151, del Ministerio de Economía y Competitividad de España.

Bibliografía

[1] T. Colinart, A. Chenu, S. Didierjean, O. Lottin, S. Besse. J. Power Sources 190 (2009) 230-240.

[2] F.N. Büchi, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc. 144 (8) (1997) 2767–2772.

[3] H.K. Atiyeh, K. Karan, B. Peppley, A. Phoenix, E. Hlliop, J. Pharoah, J. Power Sources 170 (1) (2007) 111–121.

[4] Q. Duana, H. Wanga, J. Benziger. J. Membrane Sci. 392– 393 (2012) 88– 94.

Empirical model of the internal resistance of a PEM fuel cell

J. J. Giner-Sanz[1], E. M. Ortega[1], V. Pérez-Herranz[1]

[1]IEC group, Depto. Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politécnica de Valencia
Camino de Vera S/N, 46022 Valencia, Spain

RESUMEN: *La resistencia interna es un parámetro clave para la caracterización del funcionamiento de celdas de combustible de tipo PEM, puesto que determina la sobretensión óhmica de la celda. Este parámetro engloba tres componentes: la resistencia electrónica al flujo de electrones por los conductores electrónicos de la celda (i.e. Electrodos y colectores de corriente); la resistencia de contacto entre conductores; y la resistencia iónica al paso de protones a través de los conductores iónicos de la celda (i.e. Membrana PEM). La componente iónica es en general varios órdenes de magnitud superior a las otras componentes; por lo que, en la mayoría de casos la resistencia interna de la celda coincide con la resistencia iónica de su membrana. La resistencia de la membrana depende de propiedades geométricas de la membrana y de su resistividad. Springer y sus colaboradores propusieron un modelo empírico para la resistividad de una membrana Nafion® 117: según dicho modelo, la resistividad de una membrana Nafion® depende de la temperatura y del contenido en agua de la membrana. A su vez, el contenido en humedad de la membrana depende de las condiciones de operación de la celda (temperatura de operación y humedades de los gases de alimentación) y de la corriente de polarización de la celda. El objetivo del presente trabajo es la obtención de un modelo empírico que consiga modelar el efecto de la intensidad de polarización sobre la resistencia interna de una celda de combustible de tipo PEM. Para ello, en primer lugar, se midió experimentalmente la resistencia interna de una celda de combustible de tipo PEM comercial a diferentes intensidades de operación. Dicha resistencia interna se obtuvo a partir del corte con el eje real para altas frecuencias de los espectros de impedancias de la celda, medidos a diferentes corrientes DC. En este trabajo se propone un modelo empírico, basado en el modelo de Springer y sus colaboradores. Dicho modelo es capaz de ajustar satisfactoriamente los datos experimentales obtenidos. La gran ventaja del modelo propuesto es que a pesar de ser un modelo empírico (y por lo tanto, sencillo de emplear), todos sus parámetros tienen un sentido físico bien determinado*

ABSTRACT: *The internal resistance is a key parameter for the performance characterization of a PEM fuel cell, since it determines the ohmic overvoltage of the cell. This parameter encompasses three contributions: the electronic resistance to the electron flow due to the electronic conductors of the cell (i.e. Electrodes and collector plates); the contact resistance between conductors; and the ionic resistance to the protonic flow due to the ionic conductors of the cell (i.e. PEM membrane). In general, the ionic component is several orders of magnitude larger than the other contributions; therefore, in most cases, the internal resistance of the cell is equal to the ionic resistance of its membrane. The membrane resistance depends on the geometric parameters of the membrane and on its resistivity. Springer and co-workers proposed an empirical model for Nafion® 117 resistivity: according to this model, Nafion® resistivity depends on temperature and on the water content of the membrane. In turn, the water content of the membrane depends on the operation conditions of the fuel cells (operation temperature and inlet humidities) and on the polarization current at which the cell is operated. This work's goal is to obtain an empirical model able to simulate the effect of the polarization current on the internal resistance of a PEM fuel cell. In order to achieve this, firstly, the internal resistance of a commercial PEM fuel cell was experimentally measured for different DC currents. The internal resistance was obtained from the high frequency intercept of the impedance spectra measured at different DC currents. In this work, an empirical model based on Springer and co-workers' model is proposed. The obtained model is able to successfully reproduce the trends obtained experimentally. The great advantage of the proposed method is that despite that it is an empirical model (thus, a simple-to-use model), all the model parameters have a well defined physical meaning.*

Palabras clave: *Celdas de combustible tipo PEM, resistencia interna, modelado empírico, contenido en humedad de la membrana, espectroscopia de impedancias electroquímicas.*
Keywords: *PEM fuel cells, internal resistance, empirical modelling, membrane water content, electrochemical impedance spectroscopy.*

1. INTRODUCTION

Fuel cells (FCs) are electrochemical devices that transform the energy of a fuel oxidation reaction directly into electricity. PEM fuel cells (PEMFCs) have attracted a great attention in recent years due to their high power density, compactness, light weight and low cost, that makes them very promising alternatives for power generation devices for automotive, portable and distributed applications [1]. The internal resistance is a key parameter to characterize the performance of a PEMFC [2], since it determines the ohmic losses within the PEMFC according to Ohm's law:

$$\eta_{Ohmic} = I \cdot R_{int} \quad (1)$$

Where η_{Ohmic} denotes the ohmic overvoltage; I stands for the current delivered by the PEMFC; and R_{int} corresponds with the internal resistance of the PEMFC.

The internal resistance of a PEMFC depends mainly on the operation conditions (operation temperature and inlet humidities) and on the polarization current at which the fuel cell is operated [1]. The goal of this work is to obtain an empirical model able to simulate the effect of the polarization current on the internal resistance of a PEMFC.

2. MODEL

The internal resistance has three major contributions: firstly, the electronic resistance due to the resistance to electron movement in the electronic conductors (graphite electrodes and collector plates); secondly, the contact resistance between conductors; and finally, the ionic resistance due to the resistance to proton flow in the ionic conductor (PEM membrane).

$$R_{int} = R_{electronic} + R_{contact} + R_{ionic} \quad (2)$$

In the general case, the ionic resistance of the PEM membrane is several orders of magnitude higher than the other two ohmic contributions [3]; therefore, the following approximation can be considered:

$$R_{int} \approx R_{ionic} = R_{PEM} \quad (3)$$

The resistance of the PEM membrane is given by the following expression:

$$R_{PEM} = \frac{r_{PEM} \cdot l_{PEM}}{A_{PEM}} \quad (4)$$

Where A_{PEM} denotes the membrane active area; l_{PEM} stands for the thickness of the membrane; and r_{PEM} is the resistivity of the PEM membrane to the proton flow. This parameter depends on the type and characteristics of the PEM membrane, on the temperature and on the level of hydration of the membrane (water content of the membrane) [4]. Nowadays, Nafion® 117 is one of the most used membranes in PEMFCs [1]. It consists in a perfluorinated membrane from Dupont® [2]. Springer and co-workers developed an experimental model for Nafion® 117 resistivity as a function of temperature and water content [5]:

$$r_{PEM} = \frac{181.6}{\left(\lambda_{H_2O/SO_3^-} - 0.634\right) \cdot e^{4.18 \cdot \left(\frac{T-303.15}{T}\right)}} \quad (5)$$

Where T denotes the temperature in K; and λ_{H_2O/SO_3^-} stands for the effective water content of the membrane. Replacing equations (4) and (5) in (3), the following expression is obtained:

$$R_{int} = \frac{181.6}{\left(\lambda_{H_2O/SO_3^-} - 0.634\right) \cdot e^{4.18 \cdot \left(\frac{T-303.15}{T}\right)}} \cdot \frac{l_{PEM}}{A_{PEM}} \quad (6)$$

Equation (6) expresses the internal resistance of the PEMFC as a function of known geometrical properties of the membrane (area and thickness), temperature and the mean effective water content of the membrane.

3. METHODOLOGY AND EXPERIMENTAL WORK

First, the internal resistance of an individual cell of a commercial PEMFC stack was experimentally determined for different operation currents. In order to achieve this, the electrochemical impedance spectra of the individual cell were measured at different polarization currents in the same operation conditions (given in table 1). The internal resistance of the cell corresponds with the high frequency intersect of the impedance spectrum with the horizontal axis [6]: thus, the internal resistance of the cell for each operation current was determined from the high frequency intersect of the experimentally measured impedance spectrum for that operation current with the real axis.

The water content of the membrane for each polarization current was calculated using equation (6): Where l_{PEM} and A_{PEM} are known constants (geometrical parameters of the cell); and T is also known since it corresponds with the operation temperature of the cell. Thus, the water content of the membrane for each current was calculated using the corresponding internal resistance measured experimentally and the above expression.

Table 1. Operation parameters

Parameter	Value
Operation temperature	30°C
Hydrogen humidity	2.247 g_{H_2O}/g_{H_2}
Air humidity	0.0160 g_{H_2O}/g_{air}

4. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the electrochemical impedance spectra measured experimentally for different polarization currents. Figure 2 shows the detail of the high frequency intercept of the spectra with the real axis. A clear trend can be observed in the high frequency intercept: the high frequency intercept with the real axis shifts to lower values when the polarization current increases. As explained before, the internal resistance of the cell is given by this high frequency intercept. Therefore, figure 2 shows that the internal resistance of the cell decreases when the DC current at which the cell is operated increases.

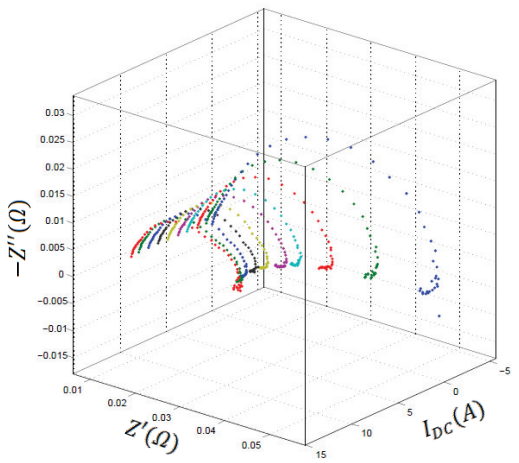


Fig. 1. Experimental electrochemical impedance spectra for different polarization currents.

Using the internal resistance obtained from figure 2, and equation (6), the water content parameter, λ_{H_2O/SO_3^-}, was calculated for each DC current. The obtained results are shown in figure 3. It can be observed that an increase in the operation current causes an increase in the water content of the membrane. This is consistent with the observations done in figure 2: a larger water content of the membrane leads to lower membrane resistance, according to equation (6).

Therefore, an increase in the DC current causes an increase in the water content of the membrane. This is due to the generation of higher amounts of water in the cathodic compartment when operating at higher DC currents. Moreover, a saturation process is observed in the water content curve: a given increase in the DC current causes a larger increase in the water content parameter for low DC currents in comparison to high DC currents. The water content parameter reaches a saturation value: further increases in the DC current do not increase the water content anymore. This is due to the saturation of the membrane: after a certain amount of produced water (fixed by the DC current), the membrane does not take more water; and therefore, the water content of the membrane does not increase further.

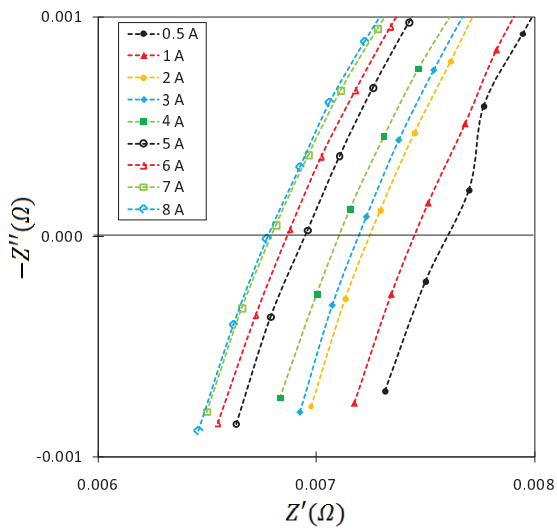


Fig. 2. High frequency intercept with the real axis.

The following model was proposed for the evolution of the water content as a function of the current:

$$\lambda_{H_2O/SO_3^-}(I) = A + (S - A) \cdot (1 - e^{-\kappa \cdot I}) \qquad (7)$$

Where A denotes the open circuit water content of the membrane (when no current is flowing); S stands for the saturation water content of the membrane; and κ corresponds with the characteristic current parameter, which quantifies the magnitude of the effect of the operation current on the water content of the membrane. The values of the parameters A, S and κ were determined by fitting expression (7) to the experimental data. It can be seen in figure 3 that the proposed model successfully fits the experimental data. Similar fitting goodness was achieved for a large variety of operation conditions. Table 2 gives the values of the model parameters obtained from fitting the experimental data to equation (7). The fitting goodness parameter is high enough in order to

consider that the proposed model successfully explains the experimental trend.

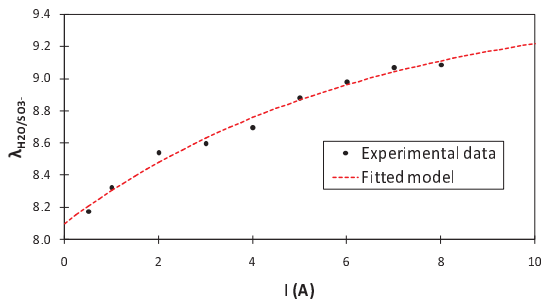


Fig. 3. Water content of the membrane versus DC current.

Table 2. Model parameter values obtained from fitting the experimental water content versus current curve

Model parameter	Fitted value
A	8.099
S	9.511
κ	0.157 A^{-1}
R^2	98.61%

Using the proposed empirical model with the model parameters given in table 2, the internal resistance evolution with the DC current was simulated. The simulation results are shown in figure 4. It can be observed that the simulated model successfully reproduces the experimental data.

In this work, the results for only one set of operation conditions (given in table 1) are presented. Similar results were obtained for a large set of operation conditions: in all cases, the proposed empirical model was able to reproduce the experimental trends.

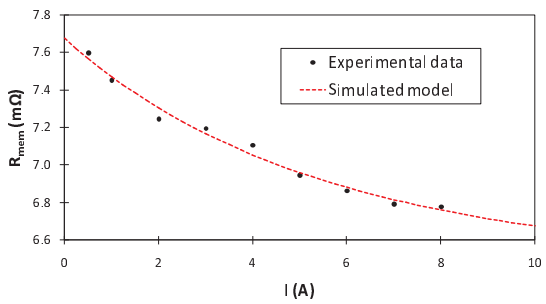


Fig. 4. Membrane resistance versus current.

5. CONCLUSIONS

The built empirical model successfully achieves to describe the experimental behaviour of the internal resistance of the cell with the DC current. The main advantage of the proposed empirical model is that even if it is an empirical model (thus, easy to use); all the parameters of the proposed model have a defined physical interpretation.

Acknowledgments

The authors are very grateful to the Generalitat Valenciana for its economic support in form of Vali+d grant (Ref: ACIF-2013-268).

Bibliography

[1] F. Barbir, *PEM Fuel Cells*, Elsevier Academic Press, 2005.
[2] F.N. Büchi, G.G. Scherer, J. Electroanal. Chem. 404 (1996) 37-43.
[3] F. Chen, Y. Gao, Fuel Cells 15 (2015) 337-343.
[4] R.F. Mann, J.C. Amphlett, M.A.I. Hooper, H.M. Jensen, B.A. Peppley, P.R. Roberge, J. Power Sources 86 (2000) 173-180.
[5] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2334-2342.
[6] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley, 2008.

Statistical analysis of the effect of temperature and inlet humidities on the parameters of an empirical model of the internal resistance of a PEMFC

J. J. Giner-Sanz[1], E. M. Ortega[1], V. Pérez-Herranz[1]

[1]IEC group, Depto. Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politécnica de Valencia
Camino de Vera S/N, 46022 Valencia, Spain

RESUMEN: *La resistencia interna es un parámetro clave para la caracterización del funcionamiento de celdas de combustible de tipo PEM, puesto que determina la sobretensión óhmica de la celda. Dicha resistencia interna depende de las condiciones de operación (temperatura de operación y humedad de los gases de alimentación) y de la corriente a la que opera la celda de combustible. Se propone un modelo empírico para modelar el efecto de la corriente de polarización sobre la resistencia interna de una celda de combustible de tipo PEM. El objetivo de este trabajo es realizar un análisis estadístico del efecto de las condiciones de operación (temperatura de operación y humedades de los gases de entrada) sobre los parámetros del modelo empírico. Para ello, se consideró un diseño experimental factorial de tres factores: la temperatura, y la humedad de la corriente de hidrogeno y la humedad de la corriente de aire. Para cada una de las combinaciones de factores consideradas en el diseño experimental, se midió experimentalmente la resistencia interna de una celda de combustible de tipo PEM comercial a diferentes intensidades de operación. Dicha resistencia interna se obtuvo a partir del corte con el eje real para altas frecuencias de los espectros de impedancias de la celda, medidos a diferentes corrientes DC. Posteriormente, se ajustó la curva de resistencia en función de intensidad de trabajo obtenida para cada combinación de condiciones de operación al modelo empírico. De esta manera se obtuvo el valor de cada uno de los parámetros del modelo empírico para cada combinación de condiciones de operación. A continuación, se realizó un análisis de la varianza (ANOVA) para determinar qué factores afectan significativamente a cada uno de los parámetros del modelo. Finalmente, se aplicó un método de superficie de respuesta para obtener un modelo de regresión que simulara el efecto de las condiciones de operación sobre cada uno de los parámetros del modelo empírico.*

ABSTRACT: *The internal resistance is a key parameter for characterizing the performance of a PEM fuel cell, since it determines the ohmic losses within the cell. This internal resistance depends on the operation conditions (operation temperature and inlet humidities) and on the current delivered by the cell. An empirical model is proposed to model the effect of the polarization current on the internal resistance of a PEM fuel cell. This work's goal is to perform a statistical analysis in order to study the effect of the operation conditions (operation temperature and inlet humidities) on the parameters of the empirical model. In order to fulfil this objective, a factorial experimental design with three factors was considered: the operation temperature, the hydrogen humidity and the air humidity. For each one of the combinations of factors considered in the experimental design, the internal resistance of a commercial PEM fuel cell was experimentally measured for different DC currents. The internal resistance was obtained from the high frequency intercept of the impedance spectra measured at different DC currents. Subsequently, the curve of resistance versus operation current obtained for each set of operation conditions was fitted to the empirical model. In this way, the value of the empirical model parameters was obtained for each combination of operation conditions. Then, an analysis of variance (ANOVA) was performed in order to determine which factors have a statistically significant effect on each model parameter. Finally, a response surface method was applied in order to obtain a regression model able to simulate the effect of the operation conditions on each one of the parameters of the empirical model.*

Palabras clave: *Celdas de combustible tipo PEM, resistencia interna, modelado empírico, análisis estadístico, espectroscopia de impedancias electroquímicas.*
Keywords: *PEM fuel cells, internal resistance, empirical modelling, statistical analysis, electrochemical impedance spectroscopy.*

1. INTRODUCTION

The need of a clean, efficient and reliable energy vector has led to the development of fuel cell technology in recent years. PEM fuel cells (PEMFC) are considered nowadays as a potential power source for automotive, portable and distributed applications [1]. The internal resistance is a key parameter to characterize the performance of a PEMFC [2], since it determines the ohmic losses

within the PEMFC. The most significant contribution to the internal resistance of a PEMFC is the ionic resistance of the PEM membrane to the protonic flow [3]. The resistance of the PEM membrane is given by the following expression:

$$R_{int} \approx R_{PEM} = \frac{r_{PEM} \cdot l_{PEM}}{A_{PEM}} \quad (1)$$

Where A_{PEM} denotes the membrane active area; l_{PEM} stands for the thickness of the membrane; and r_{PEM} is the resistivity of the PEM membrane to the proton flow. This parameter depends on the type and characteristics of the PEM membrane, on the temperature and on the level of hydration of the membrane (water content of the membrane) [4]. Springer and co-workers developed an experimental model for Nafion© 117 resistivity as a function of temperature and water content [5]:

$$r_{PEM} = \frac{181.6}{\left(\lambda_{H_2O/SO_3^-} - 0.634\right) \cdot e^{4.18 \cdot \left(\frac{T-303.15}{T}\right)}} \quad (2)$$

Where T denotes the temperature in K; and λ_{H_2O/SO_3^-} stands for the effective water content of the membrane. The water content of the membrane changes with the operation current: higher currents produce a large amount of water in the cathodic compartment of the PEMFC; and this results in an hydration of the PEM membrane. The following experimental model was proposed for the evolution of the membrane water content as a function of the operation current in another communication of this congress [6]:

$$\lambda_{H_2O/SO_3^-}(I) = A + (S - A) \cdot (1 - e^{-\kappa \cdot I}) \quad (3)$$

Where A denotes the open circuit water content of the membrane (when no current is flowing); S stands for the saturation water content of the membrane; and κ corresponds with the characteristic current parameter, which quantifies the magnitude of the effect of the operation current on the water content of the membrane. Replacing equations (2) and (3) in (1), the following expression is obtained:

$$R_{int}(I, T) = \frac{181.6}{\left(A + (S - A) \cdot \left(1 - e^{-\kappa \cdot I}\right) - 0.634\right) \cdot e^{4.18 \cdot \left(\frac{T-303.15}{T}\right)}} \cdot \frac{l_{PEM}}{A_{PEM}} \quad (4)$$

Equation (4) expresses the internal resistance of the PEMFC as a function of known geometrical properties of the membrane (area and thickness), the temperature and the operation current. The considered experimental model has three parameters: A, S and κ. All three having a clear physical interpretation.

The aim of this work is to study the effect of the operation conditions (temperature and inlet humidities) on the parameters of the empirical internal resistance model (A, S and κ) of an individual cell of a commercial PEMFC stack.

2. METHODOLOGY AND EXPERIMENTAL WORK

First, a 2^3 replicated factorial design with centerpoint was used for the experimental design. Three factors were considered: cell operating temperature, inlet hydrogen humidity and inlet air humidity. Each of the three levels of each factor are given in table 1. For each of the 18 experiments defined in the experimental design (each one corresponding to a set of operation conditions), the internal resistance of an individual cell of a commercial PEMFC stack was experimentally determined for different operation currents. In order to achieve this, the electrochemical impedance spectra of an individual cell of a commercial PEMFC stack were measured at different polarization currents in each of the set of operation conditions considered in the experimental design; and the internal resistance of the cell for each operation current was determined from the high frequency intersect of the experimentally measured impedance spectrum for that operation current with the horizontal axis. Using this procedure, the curve internal resistance vs current was obtained for each set of operation conditions. These curves were fitted using a Levenberg-Marquardt algorithm to the model given by equation (4). Applying this methodology, the values of parameters A, S and κ were obtained for each one of the 18 sets of operation conditions.

A statistical analysis was performed on the obtained results, in order to determine the effect of the operation conditions on the parameters of the empirical model. Firstly, an ANOVA analysis was performed in order to determine which operation conditions had a statistically significant effect on each model parameter. Then, a surface response method was applied in order to obtain a black box model relating each model parameter to the operation factors that had a significant effect on it.

Table 1. Quantitative values of the encoded factor levels of the experimental design

Factor	Level -1	Level 0	Level +1
Operation temperature	30°C	50°C	70°C
Hydrogen humidity	$0.281\frac{g_{H_2O}}{g_{H_2}}$	$1.264\frac{g_{H_2O}}{g_{H_2}}$	$2.247\frac{g_{H_2O}}{g_{H_2}}$
Air humidity	$0.0035\frac{g_{H_2O}}{g_{air}}$	$0.0098\frac{g_{H_2O}}{g_{air}}$	$0.0160\frac{g_{H_2O}}{g_{air}}$

3. RESULTS AND DISCUSSION

The ANOVA analysis of the results indicates that while parameter A depends significantly on all three input factors (operation temperature, and inlet humidities); parameter S only depends on the operation temperature and on the air humidity; and parameter κ only depends significantly on the operation temperature and the hydrogen humidity.

Figures 1 to 4 show the obtained contour plots for each one of the model parameters, after the application of the surface response method.

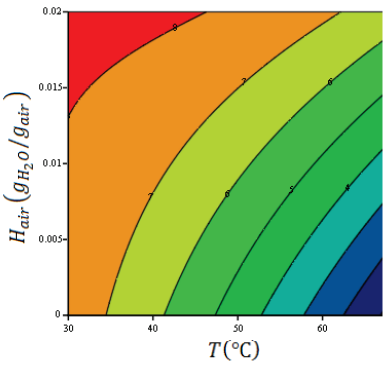


Fig. 1. Contour plot for parameter A, at minimum hydrogen humidity level.

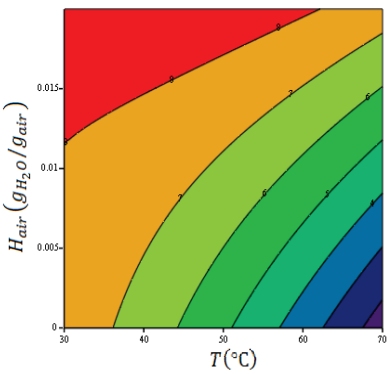


Fig. 2. Contour plot for parameter A, at maximum hydrogen humidity level.

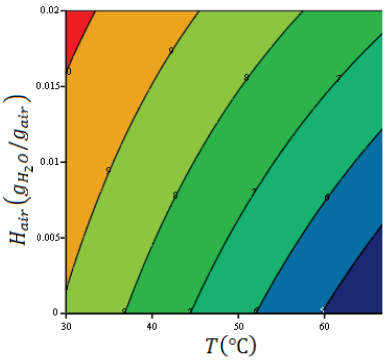


Fig. 3. Contour plot for parameter S.

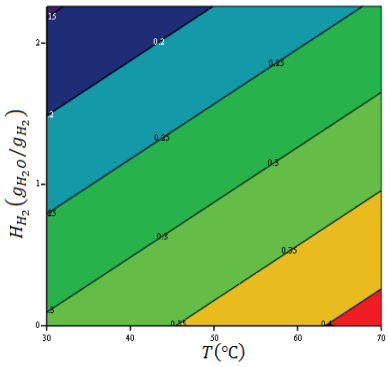


Fig. 4. Contour plot for parameter κ.

On the one hand, figures 1 and 2 show the contour plot obtained for parameter A at the low level of hydrogen humidity and the high level of hydrogen humidity respectively. Both contour plots are presented since parameter A depends on the three variables. As explained before, parameter A corresponds with the water content of the membrane when no current is flowing through the cell, and therefore, when no water is produced in the cathodic side. Consequently, parameter A is determined by the balance between the water intake of the membrane from the inlet gases, and the water loss due to evaporation. In figures 1 and 2, it can be observed that an increase in the temperature leads to a decrease of the open circuit water content of the membrane: this is due to the increase of the evaporation rate with an increase in the temperature. This increase in the water evaporation shifts the balance towards lower membrane water contents. On the contrary, it can be observed that an increase in any of the two gas humidities causes an increase in the open circuit water content of the membrane. This trend is due to the fact that an increase in the inlet gases humidities leads to an increase in the water intake that shifts the balance towards higher membrane water contents.

On the other hand, figure 3 shows the contour plot obtained for S. As explained before, parameter S corresponds with the saturation water content of the

membrane. As parameter A, this parameter is also determined by a balance between the water intake of the membrane from the inlet gases, and the water loss due to evaporation; however, in this case, there is also water production in the cathodic compartment. For this reason, the same trends with temperature and air humidity are observed in parameter S: an increase in temperature causes a drop in parameter S; while an increase in the air humidity leads to an increase in parameter S. The temperature trend is explained by membrane drying (an increase in the evaporation rate) that shifts the balance towards lower membrane humidity levels; while the air humidity level trend is explained by the increase of the water input that shifts the balance towards higher humidity levels.

The hydrogen humidity level does not significantly affect parameter S. This is due to the fact that the hydrogen stream carries little amount of water (the hydrogen flow rate is much smaller than the air flow rate): since parameter S corresponds to a situation where water is being produced in the system, the little amount of water carried by the hydrogen stream does not have a significant effect. On the contrary, it has a significant effect on parameter A, since parameter A corresponds to the situation where no water is being produced in the system: thus, even the little contribution of the hydrogen inlet has a significant effect.

Finally, figure 4 shows the contour plot of parameter κ. Parameter κ quantifies the magnitude of the effect of the operation current on the water content of the membrane. It can be observed that an increase in temperature results in an increase in parameter κ: an increase in temperature causes that current increases have larger impact on the water content of the membrane. This is due to the fact that an increase in temperature increases the diffusivity of water through the membrane. Thus, lower changes in the water production in the cathode result in the same water flux through the membrane changes. The flux of water through the membrane contributes to the hydration of the internal regions of the membrane; and thus, to the mean humidity level of the membrane. Therefore, lower changes in the operation current (in the water production) lead to the same change in the water content of the membrane. Consequently, when the temperature increases, the current has a larger effect on the water content of the membrane: which is equivalent to say that parameter κ is larger. It can also be observed that an increase in the hydrogen humidity level leads to a drop of parameter κ: an increase in the hydrogen humidity causes that current increases have lower impact on the water content of the membrane. This is due to the fact that an increase in the hydrogen humidity results in a drop of the water gradient between the cathodic compartment (where water is produced) and the anodic compartment (where hydrogen is fed). This drop in the water concentration gradient causes that for a given change in water production the diffusion flux is lower, and therefore the mean membrane humidity level is lower. Consequently, when the hydrogen humidity increases, the current has a lower effect on the water content of the membrane: which is equivalent to say that parameter κ is lower.

4. CONCLUSIONS

The performed statistical analysis allowed to determine which operation parameters (operation temperature and inlet humidities) have a statistically significant effect on each one of the three parameters of the empirical model of the effect of operation current on the internal resistance of a PEM fuel cell. On the one hand, all three operation parameters have a significant effect on the open circuit water content parameter. On the other hand, only the operation temperature and the air humidity have a significant effect on the saturation parameter. Finally, only the operation temperature and the hydrogen humidity have a significant effect on the characteristic current parameter.

Acknowledgments

The authors are very grateful to the Generalitat Valenciana for its economic support in form of Vali+d grant (Ref: ACIF-2013-268).

Bibliography

[1] F. Barbir, *PEM Fuel Cells*, Elsevier Academic Press, 2005.
[2] F.N. Büchi, G.G. Scherer, J. Electroanal. Chem. 404 (1996) 37-43.
[3] F. Chen, Y. Gao, Fuel Cells 15 (2015) 337-343.
[4] R.F. Mann, J.C. Amphlett, M.A.I. Hooper, H.M. Jensen, B.A. Peppley, P.R. Roberge, J. Power Sources 86 (2000) 173-180.
[5] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2334-2342.
[6] J.J. Giner, E.M. Ortega, V. Perez-Herranz, *Empirical model of the internal resistance of a PEM fuel cell*, This congress.

Laboratorios de Fabricación, Escalado y Caracterización de Componentes de tecnología PEM del Centro Nacional del Hidrógeno

M. Sánchez-Molina, N. Rojas, L. González-Rodríguez, G. Sevilla, L. Rodríguez

Centro Nacional del Hidrógeno. Prolongación Fernando El Santo s/n, 13500 Puertollano (Ciudad Real), España

RESUMEN: *El objetivo del Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2) es la investigación tecnológica y científica en todos los ámbitos de las tecnologías del hidrógeno y pilas de combustible, al servicio de toda la comunidad científica y tecnológica, tanto a nivel nacional como internacional. Dentro de este objetivo, se incluye la transmisión del conocimiento científico conseguido y su escalado para su aplicación en desarrollos tecnológicos de utilidad y su posterior implantación en el mercado. Por ello el CNH2 dispone de laboratorios centrados en diferentes tecnologías. En este trabajo se presentan el Laboratorio de Tecnología PEM: Investigación y Escalado, donde se pone a disposición de los investigadores y empresas los equipos y el conocimiento para la fabricación, escalado y testeo de componentes para tecnologías PEMFC y PEME, y el Laboratorio de Caracterización de Materiales, el cual posibilita la evaluación físico-química y morfológica de los componentes fabricados pre y post mortem, permitiendo la determinación de cada uno de los elementos fabricados de manera precisa.*

ABSTRACT: *Technological and scientific research in hydrogen technologies and fuel cells is a main objective of Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2), serving the scientific and technological community both nationally and internationally. For this reason the CNH2 has several laboratories of different technologies. In this work are presented the PEM Technology Laboratory and the Materials Characterization Laboratory. Those laboratories are public utilities to research community and industrial sector. The PEM technology laboratory, offers researchers access to a wide-range of facilities and equipments for fabrication and scale-up to PEMs component, and the Materials Characterization Laboratory that allows the complete physico-chemical and morphological analysis of the manufactured components, pre and post mortem.*

Palabras clave: *PEM, electrolisis, pila de combustible, caracterización materiales*
Keywords: *PEM, electrolysis, fuel cell, materials characterization*

1. INTRODUCCIÓN

La tecnología PEM (Proton Exchange Membrane) abarca aquellas tecnologías que se basan en este tipo de membranas para llevar a cabo las reacciones electroquímicas de generación de hidrógeno o de generación de electricidad a partir de H_2 y O_2, PEME (Proton Exchange membrana Electrolyzer) y PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) respectivamente. Los principios de funcionamiento de la tecnología PEM fueron descritos en los años 50, como consecuencia del programa espacial norteamericano en vista de las posibilidades de uso para la generación de electricidad a partir de O_2 e H_2 en entornos espaciales. El uso directo de esta tecnología en electrolisis de agua, sin embargo, no se pudo desarrollar a la vez, debido fundamentalmente a no encontrar electrolitos poliméricos sólidos que presentaran la suficiente estabilidad química para soportar las condiciones altamente oxidantes que se dan en el lado anódico de las celdas PEME. La aparición del Nafion® en el mercado abrió el camino al desarrollo de la electrolisis PEM. A día de hoy la investigación tanto en PEMFC como en PEME sigue activa, motivada principalmente en la reducción de costes y el aumento de eficiencia de los sistemas [1].

Si bien es cierto que el desarrollo de materiales y componentes funcionales y de bajo coste para PEMFC, es un importante reto para conseguir la comercialización y la introducción en el mercado de esta tecnología que lleva muchos años desarrollando la comunidad científica [2].En el caso de la tecnología PEME, el desarrollo de este tipo de mejoras en los componentes que forman la monocelda es extremadamente necesario, no solo para la comercialización de la tecnología y su introducción competitiva en el mercado, sino también, para conseguir que la generación de H_2 por electrolisis PEM se consolide como una alternativa viable frente a la tecnología alcalina.

Las pilas de combustible de tecnología PEM han llegado a ser la opción más viable en cuanto a aplicaciones destinadas al trasporte. No obstante, la investigación centrada en la reducción de costes y el aumento de la vida útil siguen encabezándolos avances en este campo. Aparte de los metales nobles usados como catalizadores, la membrana de intercambio protónico es la que presenta una mayor

contribución al coste del conjunto electrodo-membrana (MEA). El estado del arte del la tecnología esta principalmente basado en materiales prefluorosulfonados como el Nafion®, Flemion®, Aciplex® y membranas compuestas. Estos materiales son caros y complicados de fabricar, por ello, el desarrollo de membranas de bajo coste y buenas prestaciones es necesario [3,4].

El alto precio del platino, es la razón por la que en los últimos informes de estimación de costes de sistemas de pilas de combustible con membranas PEM se siga indicando que gran parte del precio se debe a las tintas catalíticas y los métodos de aplicación que, en un escenario de producción industrial, contribuirían con cerca del 50% del coste total de la pila (stack). En los actuales vehículos de demostración, la carga de platino de los ensamblados membrana electrodo comerciales está en torno a los 0,6 mgPt/cm^2 alcanzando, en el mejor de los casos, una utilización de platino alrededor de 0,7 gPt/kW (1,4 kW/gPt). Estas cifras suponen uno de los mayores cuellos de botella para la implantación a gran escala de esta tecnología.

Aunque se está trabajando en otras alternativas para intentar solventar este problema, como la búsqueda de aleaciones del platino con metales no preciosos o incluso catalizadores sin platino. Una de las líneas de trabajo más prometedoras es el desarrollo de nuevas técnicas de deposición capaces de conseguir capas catalíticas con bajas cargas de platino pero sin comprometer el rendimiento de la pila. Este es el objetivo de técnicas como pulverización y serigrafiado, de bajo coste y fácil manejo que permiten depositar capas catalíticas homogéneas de reducido espesor y bajo contenido de platino y que han sido utilizadas con éxito en la fabricación de electrodos para pilas PEM por varios grupos de investigación [5].

La principal limitación de la tecnología PEME se basa en el coste de los componentes que forman la celda, lo cual influye en el precio final del H_2 producido. Uno de los elementos que aportan un mayor peso en el precio de la celda PEME son los electrodos [6], ya que los electrocatalizadores usados se basan en mezclas de metales nobles (Pt, IR, Ru) debido a las necesidades de estabilidad necesarias en las condiciones ácidas dadas en el lado anódico. Las investigaciones se centran por un lado, en la reducción de las cargas catalíticas para la reacción OER por debajo de 2 mg/cm^2 y por otro, en el desarrollo de materiales y técnicas de fabricación de membranas que consigan la reducción de costes, la mejora de las características de intercambio iónico y la mejora de la estabilidad química [6,7].

2. LABORATORIO DE TECNOLOGÍA PEM: Investigación y escalado

El Laboratorio de Investigación y Escalado de Tecnología PEM está estructurado en dos áreas de trabajo interrelacionadas, una dedicada a la fabricación y escalado de conjuntos membrana electrodo (MEAs) y componentes, que es la que se presenta en este trabajo, y la otra destinada a la realización de ensayos y caracterización electroquímica de monoceldas y pequeños stacks.

2.1. Fabricación de membranas

Para la fabricación de membranas de intercambio protónico se dispone de un sistema **dispensador automático** de capas delgadas Doctor Blade, BYK Instruments (Fig. 1), que permite la fabricación de membranas poliméricas hibridas basadas en óxidos metálicos [8]. Esta técnica no solo permite obtener superficies grandes de membranas homogéneas, sino que permite obtener membranas reproducibles, lo que facilita el procedimiento de escalado.

Fig. 1. Doctor Blade, BYK Instruments.

Los óxidos metálicos se incorporan después de ser sometidos a procesos de molienda y mezclado, para ello, se dispone de un **Molino Planetario** de Bolas y un **Micromolino Mezclador,** RESCHT PM400 y PM100 (Fig. 2). Ambos equipos se emplean para la trituración ultra-fina de materiales blandos, fibrosos, duros y frágiles. El primer dispositivo es capaz de procesar grandes cantidades de muestra, mientras que el segundo es apropiado para procesar pequeños volúmenes de muestra, alcanzando con ambos equipos granulometrías hasta el rango submicrónico.

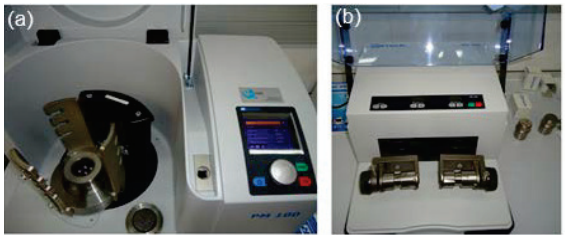


Fig. 2. Molinos: (a) Molino Planetario de Bolas RESCHT PM400;(b) Micromolino Mezclador RESCHT PM100

2.2. Fabricación de electrodos

La deposición de capas catalíticas uniformes y reproducibles se realiza a través de dos técnicas. Una de ellas basada en un **Robot de Pulverización Multiejes** Nordson EFD (Fig. 3a), que permite la sonicación de las tintas catalíticas durante el proceso de aplicación de las mismas, permitiendo la aplicación de dispersiones homogéneas de sólidos en medios de viscosidad variable.

La otra técnica, se basa en la aplicación de pastas catalíticas a través de **serigrafiado**, Maincer (Fig. 3b). El equipo permite depositar la tinta o pasta catalítica sobre superficies planas de manera reproducible, garantizando la misma presión en el proceso de fabricación de electrodos.

Estas dos técnicas no solo permiten optimizar los procedimientos de deposición, sino también obtener superficies de electrodo de hasta más de 100 cm^2 de manera reproducible.

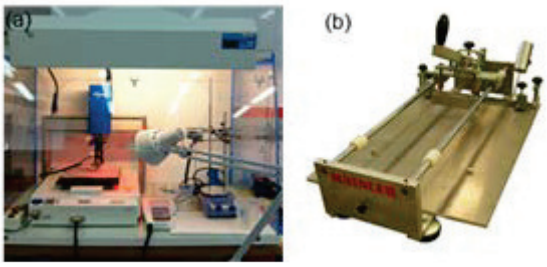


Fig. 3. (a) Robot de Pulverización Multiejes Nordson EFD; (b) equipo de serigrafia, Maincer.

2.3. Fabricación de MEAs

La fabricación de conjuntos membrana-electrodo (MEA) se realiza mediante la aplicación de presión y temperatura durante un período de tiempo en una **Presa hidráulica,** CollinTipo 200 E. 200 x 200 mm, Fuerza hidráulica de 125 kN, con sistema de refrigeración automático por cambio de casete con choque térmico, control automático de temperatura (hasta 300ºC), tiempo y presión (Fig. 4a). En la Fig. 4b se puede observar una MEA prensada con este equipo.

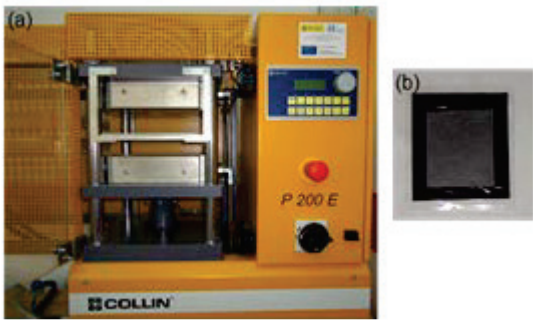


Fig. 4. (a) Prensa hidráulica Collin200E; (b) MEA desarrollada en el CNH2.

3. LABORATORIO DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Para evaluar los diferentes materiales y componentes fabricados en el laboratorio PEM, el CNH2 dispone de un Laboratorio de Caracterización de Materiales con el equipamiento adecuado para alcanzar dicho objetivo.

Los equipos e instalaciones con los que cuenta dicho laboratorio permiten el análisis, la caracterización y el control de calidad de materiales y componentes antes y después de su vida útil mediante diferentes técnicas.

Los estudios morfológicos se realizan mediante un microscopio electrónico de barrido con un módulo de microanálisis por dispersión de energías de rayos-X **(SEM-EDX)**, Jeol JSM 6010 LV (Fig. 5). En relación al microscopio SEM, el Laboratorio también dispone de un **Metalizador/evaporador de carbon** Leica ACE 200, que permite depositar una capa muy fina de oro o carbón sobre la superficie de la muestra, que no interfiere con el análisis de SEM y microanálisis EDX respectivamente, y es necesario cuando las muestras son no conductoras, como en el caso de las membranas poliméricas de intercambio protónico.

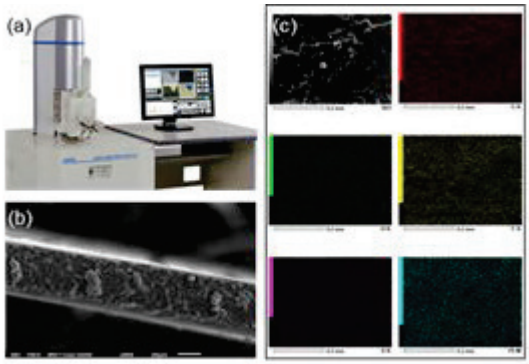


Fig. 5. (a) Microscopio Electrónico de Barrido Jeol 6010 LV; (b) sección transversal de una membrana híbrida desarrollada en el CNH2; (c) mapeo elemental mediante EDX de un electrodo de PEMFC.

La evaluación del comportamiento térmico de los materiales se lleva a cabo en un equipo simultáneo **TGA-DSC**, TA Instruments Q-600, mediante el cual se puede realizar un análisis termogravimétrico y determinar el flujo de calor. En cuanto a la caracterización estructural, se dispone de un espectrómetro de infrarrojo (**FTIR**) con módulo ATR (reflectancia total atenuada), con este equipo se puede obtener el espectro de IR de muestras sólidas, líquidas y gaseosas, el cual se utiliza para identificar un compuesto y/o investigar la composición de las muestras. En el laboratorio también se dispone de un espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamentente (**ICP-OES**), Agilent 5100, el cual permite el análisis

elemental de la mayoría de los elementos de la tabla periódica en una amplia variedad de muestras líquidas y sólidas. Para el tratamiento previo de estas muestras se utiliza un **Digestor Microondas** Milestone Ethos Up, ambos equipos se pueden ver en la Fig. 6.

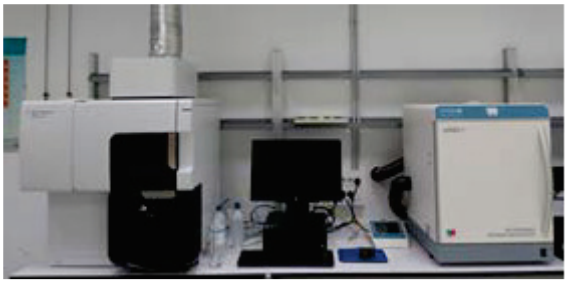


Fig. 6. ICP-OES Agilent 5100 y Digestor Microondas Milestone Ethos Up.

Para el análisis de sólidos porosos, volumen y tamaño de poros, áreas superficiales, superficies activas de catalizadores, etc., se dispone de un **Equipo de Fisisorción y Quimisorción**, Micromeritics 3Flex Chemi TCD. Por otro lado, en este laboratorio también se dispone de un **Perfilómetro Óptico** NanoveaPS50, este equipo supone una solución viable a las limitaciones impuestas por las medidas de AFM (microscopio de fuerza atómica), ya que puede adquirir conjuntos de datos relativamente grandes en un periodo razonable de tiempo. Este equipo puede caracterizar grandes áreas sin tener contacto directo con la superficie, proporcionando medidas tridimensionales y cuantitativas de dichas superficies en rangos nanométricos y micrométricos de materiales reflectantes y no reflectantes, como pueden ser capas catalíticas, capas difusoras, membranas, etc.

4. CONCLUSIONES

El CNH2 ofrece a la comunidad científico-tecnológica e industrial un Laboratorio de Tecnología PEM: Investigación y Escalado, donde se pone a disposición de los investigadores y empresas el equipamiento y el *know-how* necesarios para la fabricación, escalado y testeo de materiales y componentes para tecnologías PEMFC y PEME. Dicho Laboratorio se complementa con el Laboratorio de Caracterización de Materiales, posibilitando la evaluación físico-química y morfológica de los componentes fabricados, antes y después de su vida útil, permitiendo de esta forma la determinación de sus propiedades y el análisis de la evolución de las mismas después de su funcionamiento en un dispositivo.

Agradecimientos

El trabajo descrito ha sido realizado en el CNH2, cuya financiación procede del *Ministerio de Economía y Competitividad* (MINECO), *Junta de Comunidades Castilla-La Mancha* (JCCM) y *Fondos Europeos de Desarrollo Regional* (FEDER).

Bibliografía

[1] P. Millet and R. Ngameni, Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 4156-4163.

[2] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 9349-9384.

[3] W.L. Nabae and Y. Moriya, Chemical Communications 46(2010) 6377–6379.

[4] H.A. Abaouda and M. Ghousea, Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 385-391.

[5] E. Gülzow and M. Schulze, Journal of Power Sources 86 (2000) 352-362.

[6] Development of Water Electrolysis in the European Union. E4tech element energy: electrolysis in the UE, 2014.

[7] M. Carmo and D.L. Fritz, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 4901-4934.

[8] J. Rodríguez, M. Sánchez, N. Rojas, Chemical Engineering Transaction 47 (2016) (*in press*).

Long-term self-humidifying operation of atmospheric H_2/air PEMFC with MEAs prepared by electrospray

S. Martin, J.L. Castillo, P.L. Garcia-Ybarra

Dpto. Física Matemática y de Fluidos, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Senda del Rey 9, 28040 Madrid, Spain

RESUMEN: *Se ha conseguido que una pila de combustible PEM opere durante largo tiempo en condiciones de auto-humidificación a presión ambiente y 40 ºC con MEAs preparadas a partir de componentes comerciales y con la capa catalítica depositada por electrospray. Los gases de alimentación fueron hidrógeno y aire ambos secos.Operando la pila en modo galvanostático (bajo una demanda de corriente de 200 mA·cm^{-2}) se han logrado más de 700 horas de funcionamiento ininterrumpido, siendo la tasa media de decaimiento de 68μV hora^{-1}. También se ha investigado el papel jugado por el contenido de Nafion® en la capa catalítica, resultando un valor óptimo en el rango 60 - 70% en peso de Nafion® en el depósito sólido (referido a la masa de carbono depositada).*

ABSTRACT: *Long-term PEMFC operation under self-humidifying conditions has been achieved at ambient pressure and 40 ºC with MEAs prepared with commercial components and the catalytic layer deposited by the electrospray technique. Dry hydrogen and dry air have been used as feeding gases. More than 700 hours of continuous operation have been accomplished with an average decay rate of79μV hour^{-1}. The role of the Nafion® content in the catalytic layer was also investigated and the optimum value was obtained to be close to 70 wt % Nafion in the solid deposit.*

Palabras clave: *Auto-humidificación, gases de alimentación secos, ensayo de tiempo de vida, ensayo de larga duración, PEMFC.*
Keywords: *Self-humidification, dry feeding gases, lifetime test, long-term test, PEMFC.*

1. INTRODUCTION

Avoiding the requirement of pre-humidification of feeding gases, in low temperature PEM fuel cell operation, offers large advantages over the usual procedure of using humidifiers for conditioning the incoming gases. Weight, volume, complexity and investment are all key factors in any fuel cell system and all of them are noticeably reduced in self-humidifying operation. Nevertheless, in this kind of operation intense drying occurs in the gas entrance region of both electrodes. Different strategies have been adopted to reduce water evacuation aiming to enhance its transport toward the affected regions: changing the design of the gas distributor plates [1], including humectant substances in the membrane [2], developing new electrocatalysts to favor water retention [3], among others.

In general, water removal in humidified fuel cell systems is primarily achieved by controlling the air flow at the cathode. This flow drags the excess liquid water that accumulates in the distributor channels under usual saturated conditions. However, in self-humidifying operation, the water is mainly removed in vapor phase and the vapor pressure at the prevailing cell temperature is the second essential ingredient in this operation mode. To speedup the electrochemical reaction and gain efficiency, high cell temperatures and large air flows are required but both conditions oppose each other to keep self-humidification. A wise balance of both effects is needed to evacuate the product water while still keeping high reaction rates all along the distributor channels. Depending on the material properties and its arrangement in a fuel cell, such a delicate balance may be difficult or even impossible to attain [4].

The purpose of this work is to seek for conditions to get self-humidifying operation while using commercial materials (GDL's, membrane and catalyst) and electrodes prepared by electrospray [5].

This particular catalyst deposition technique has been proven to be very convenient to reach large ratios of platinum utilization [6-8] thanks to the uniform distribution of the catalyst in a very porous layer with peculiar (fractal) characteristics [9]. This unusual large porosity is expected to play an important role in water retention by Kelvin effect, easing to achieve self-humidifying operation.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

Experiments have been conducted in a commercial single fuel cell hardware (FC05-01SP Electrochem, Inc.) connected to an external electronic load (Hocher&HacklZS506). Gas

distributors were machined graphite plates with a serpentine flow of three parallel channels, covering a 5 cm^2 active area and fed with dry synthetic air and dry hydrogen supplied by mass flow controllers (Bronkhorst Hi-Tec).

Electrodes with 0.2 $mg_{Pt}\cdot cm^{-2}$ platinum loading were prepared by electrospraying catalytic inks made by dispersing 70% Pt/C catalyst particles and Nafion® in ethanol to the desired proportions. The catalytic layers were deposited on the PTFE-blended microporous layer side of Freudenberg® GDLs (H24C5).

Furthermore, it is well known the key influence of the ionomer proportion in the catalytic layer [10] especially regarding water management. Thus catalytic inks with Nafion® loadings ranging between 45–80wt.% (referred to the mass of carbon deposited) have been investigated.

Two equal electrodes were used to sandwich a Nafion® XL membrane and assemble a MEA, just by means of the clamping torque applied between the collector plates of the fuel cell hardware (2 N m), without prior hot-pressing.

2.2. Long-term testing conditions.

All experiments were performed at ambient pressure and 40 ºC as representative conditions of low temperature environments.

The cell was running galvanostatic mode uninterruptedly at 200 mA cm^{-2} with constant feeding gas flow rates $(\lambda_{H2} = 1.5, \quad \lambda_{O2} = 8)$. The oxygen stoichiometric coefficient corresponds to 140 $Nml\cdot min^{-1}$and was specifically selected to achieve stable operation. Lager flow rates promote cell dehydration whereas smaller flow rates lead to lower cell efficiencies as the oxygen partial pressure drop along the channel length becomes further increased.

Characterization by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was also accomplished with a frequency response analyzer coupled to a potentiostat/galvanostat (Autolab PGSTAT302N). The analysis was carried out at different times with amplitude of the AC signal of 10 mV inthe frequency range of 0.01 Hz – 100 kHz.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Four MEAs with different Nafion® loadings have been analyzed. At the beginning of the tests, they all exhibit relatively long initial transients, between 50 and 100 hours, before reaching a steady state. The extent of the transient behavior is larger for the intermediate Nafion® loadings. The performance follows an analogous trend: the cell performance is the largest for the intermediate Nafion® contents (i.e., 60 – 70 wt. %) and seems to reach a plateau with a cell voltage ranging between 0.5 and 0.6 V for the four different loadings. All these features are shown in Fig. 1.

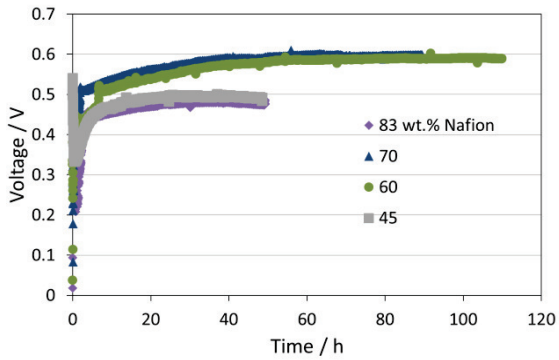


Fig. 1. Initial transient needed to reach steady state for four MEAs with different Nafion® loading in the catalytic layer.

EIS analysis of the four MEAs has been also performed at several times during its evolution. The differences in the Nyquist plots when the MEAs reached the steady state, shown in Fig. 2, is a clear evidence of the larger overall efficiency provided by the intermediate Nafion® loadings. Whereas the ohmic resistances are nearly equals for the four MEAs, the charge transfer resistance exhibits a noticeable reduction when the Nafion® loading is 70 wt.%. In addition, the capacitance of the electrical double layers is also reduced by a significant amount.

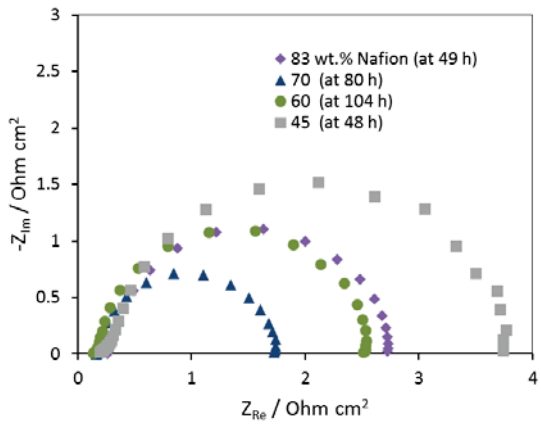


Fig. 2. Nyquist plot of the impedance spectra corresponding to the four MEAs shown in Fig. 1once the steady state is reached.

The test of the MEA with intermediate Nafion® loading (60 wt. %) was continued for more than 700 hours. The evolution is shown in Fig. 3. After reaching a maximum voltage of 591 mV after 100 hours, a net decline is observed with a global voltage drop of 50 mV which amounts to an average decay rate of about 67μV $hour^{-1}$.

During this long-term test, EIS analyses reveal also a clear tendency to reduce the performance due to the continuous increase of the charge transfer resistance after a minimum value is attained. As can be seen in Fig. 4, the minimum was reached after running for about 50 hours, still at half-way of the saturation value. Thus for another 50 hours the net cell voltage increases continuously whereas the charge transfer phenomenon is deteriorating.

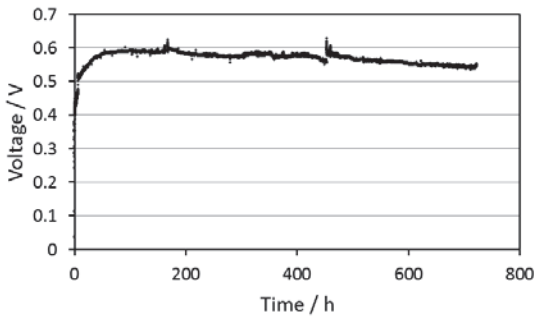


Fig. 3. Long-term test of the MEA with 60 wt. %Nafion® loading in the catalytic layer.

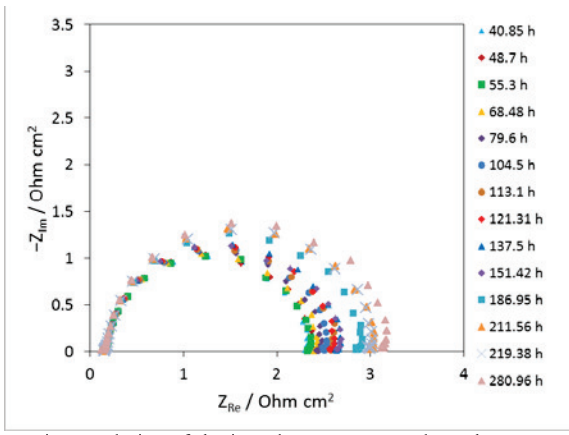


Fig. 4. Time evolution of the impedance spectrum along the run (281 hours) of the MEA shown in Fig. 3.

4. CONCLUSIONS

Long-term PEMFC operation under self-humidifying conditions has been achieved at ambient pressure and 40 ºC with MEAs prepared with commercial components and the catalytic layer deposited by the electrospray technique. Whether this technique is essential to the result is not known at this time, as no other technique has been tested under the same conditions.

Furthermore, it is interesting to remark that the GDLs used to spray the catalytic ink is specially designed for very dry operating conditions and it could also be a crucial element to succeed.

The role of the Nafion® content in the catalytic layer was also investigated and the optimum value was obtained in the range 60 – 70 wt % Nafion® in the carbon solid deposit.

Acknowledgements

This work has been supported by the Ministerio de Economía y Competitividad (Spain) under Program Consolider-Ingenio 2010 (CSD2010-00011) and Grant ENE2015-67635-R.

References

[1] W. H. J. Hogarth, J. B.Benziger, J. Power Sources 159 (2006) 968-978.
[2] X. Zhu, H. Zang, Y. Zang, Y. Liang, X. Wang, B. Yi, J. Phys. Chem. B 110(2006)14240-14248.
[3] H. Su, L. Xu, H. Zhu, Y. Wu, L. Yang, S. Liao, H. Song, Z. Liang V. Birss,Int. J. Hydrogen Energ. 35(2010)7874-7880.
[4] D. G. Sanchez, P. L. Garcia-Ybarra, Int. J. Hydrogen Energ. 37 (2012) 7279–7288.
[5] S. Martin, A. Perea, P. L. Garcia-Ybarra, J. L. Castillo, J. Aerosol Sci. 46 (2012) 53–63.
[6] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, J. L. Castillo, J. Power Sources 195 (2010) 2443-2449.
[7] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, J. L. Castillo, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 10446-10451.
[8] S. Martin, B. Martinez-Vazquez, P. L. Garcia-Ybarra, J. L. Castillo, J. Power Sources 229 (2013) 179–184.
[9] J. L. Castillo, S. Martin, D. Rodriguez-Perez, A. Perea, P. L. Garcia-Ybarra, KONA Powder & Particle J. 31 (2014) 214-233.
[10] E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio, E. Passalacqua,J. Power Sources77 (1999) 136-142.