



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

**UNIVERSIDAD DE
VALLADOLID
ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES
GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA**

**MATERIALES EN LA
BATERÍA DE HIDRÓGENO**

Autor:

Jiménez Zarzuelo, Daniel

Tutor:

María del Pilar de Tiedra Frontaura

Valladolid, 26 octubre de 2022

RESUMEN

A lo largo de este trabajo, se pretende realizar un análisis del estado del arte de las pilas de hidrógeno. Para ello, se realiza una explicación de los diferentes tipos de pilas de combustible, para centrarlo en el tipo que da título a este trabajo: las pilas de hidrógeno.

Con este trabajo, se busca exponer el estado actual de los materiales de las pilas de combustibles, así como los desafíos que presentan para lograr una comercialización expandida.

PALABRAS CLAVE

Pila de combustible, Hidrógeno, Materiales.

ABSTRACT

This work analyzes the state of the art of hydrogen fuel cells. For this, an explanation of the different types of fuel cells is studied, to focus on the type that gives title to this work: hydrogen cells.

With this paper, it is tried to expose the current state of fuel cell materials, as well as the challenges they present to achieve an expanded commercialization.

KEY WORDS

Fuel cells, hydrogen, materials.

Índice

1-	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	7
2-	¿QUÉ ES UNA PILA DE COMBUSTIBLE?	8
	2.1- PARTES DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE	8
	2.2- TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE	9
3-	HIDRÓGENO	12
	3.1- ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO	13
	3.2- MATERIALES PARA EL ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO	13
4-	PEMFC	16
	4.1- CATALIZADORES EN PEMFC	17
	4.1.1- CATALIZADORES BASADOS EN PGM (metales del grupo platino).....	17
	4.1.2- CATALIZADORES SIN Pt	18
	4.2- DEGRADACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	18
	4.3- PLACAS BIPOLARES EN PEMFC.....	19
	4.3.1- PLACAS BIPOLARES DE MATERIALES COMPUESTOS	19
	4.3.2- PLACAS BIPOLARES DE GRAFITO NO POROSO	20
	4.3.3- PLACAS BIPOLARES METÁLICAS	20
	4.3.4- PLACAS BIPOLARES CON REVESTIMIENTO DE POLÍMERO CONDUCTOR..	21
	4.3.5- PLACAS BIPOLARES CON PELÍCULA DE NITRURO DE METAL	21
	4.3.6- PLACAS BIPOLARES CON PELÍCULA DE CARBURO DE METAL	21
	4.3.7- PLACAS BIPOLARES CON PELÍCULA DE METAL NOBLE.....	21
	4.4- MEMBRANAS DE PEMFC	21
	4.4.1- DEGRADACIÓN DE LAS MEMBRANAS.....	22
	4.4.2- MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE LAS MEMBRANAS.....	24
	4.4.2.1- CCS.....	25
	4.4.2.2- CCM.....	25
	4.4.3- TÉCNICAS DE FABRICACIÓN CCM	26
	4.4.3.1- PULVERIZACIÓN DIRECTA	27
	4.4.3.2- TRANSFERENCIA DE CALCOMONÍAS.....	27
	4.4.3.3- SERIGRAFÍA	28
	4.4.3.4- DOCTOR BLADE COATING	28
	4.4.3.5- LBL	29
	4.4.4- EFECTOS DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN CCM.....	30
	4.4.4.1- EFECTO DEL CONTENIDO EN NAFION	30

4.4.4.2-	EFEECTO DEL AGUA Y ALCOHOL ISOPROPÍLICO	31
4.4.5-	DESEMPEÑO DE CCM-MEA	32
4.4.5.1-	EFEECTO DE LA HUMEDAD Y LA TEMPERATURA EN LA CCM	32
4.4.5.2-	EFEECTO DE LA CARGA DE PLATINO	33
4.4.5.3-	CCM POR TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN DIRECTA	34
4.4.5.4-	CCM POR TRANSFERENCIA DE CALCOLMANÍAS.....	35
4.4.6-	COMPARACIÓN TRANSFERENCIA CALCOMANAS ROCIADO DIRECTO.....	36
4.4.7-	TENDENCIAS FUTURAS	38
4.5-	ELECTRODOS DE PEMFC	38
4.5.1-	ELECTRODOS A BASE DE PLATINO	39
4.5.2-	ELECTRODOS SIN Pt.	40
4.5.2.1-	ELECTRODOS A BASE DE Fe.....	40
4.5.2.2-	ELECTRODOS A BASE DE CARBONO.....	41
4.5.2.3-	ELECTRODO DE GRAFENO.....	42
4.5.2.4-	ELECTRODO DE BASE LÍQUIDA IÓNICA	43
4.5.3-	AVANCES RECIENTES.....	43
5-	AEMFC.....	44
5.1-	INTRODUCCIÓN	44
5.2-	ELECTRODOS y CATALIZADORES	46
5.2.1-	ÁNODO (HOR)	47
5.2.2-	CÁTODO (ORR).....	49
5.2.2.1-	MATERIALES DEL GRUPO PGM	49
5.2.2.2-	METALES NOBLES NO PGM.....	49
5.2.2.3-	MATERIALES A BASE DE CARBONO	50
5.2.2.4-	ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN	50
5.2.2.5-	OTROS.....	51
5.3-	ELECTRODO DE DIFUSIÓN DE GAS	51
MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO.....		52
5.4.....		52
5.4.1-	TIPOS DE MEMBRANA	55
5.4.1.1-	AEM SINTÉTICOS	55
5.4.1.2-	MEMBRANAS DE ORIGEN NATURAL	55
5.4.1.3-	MODIFICACIÓN Y ENTRECRUZAMIENTO	56
5.4.2-	PROPIEDADES DE LAS MEMBRANAS	56

5.4.2.1-	PROPIEDADES TÉRMICAS	58
5.4.2.2-	ABSORCIÓN DE AGUA.....	59
5.4.2.3-	ESTABILIDAD QUÍMICA	59
5.4.2.4-	RENDIMIENTO CELULAR	59
5.4.2.5-	ESTABILIDAD DEL RENDIMIENTO	60
5.5-	DURABILIDAD AEMFC	60
5.5.1-	PROTOCOLOS PARA LA DURABILIDAD DE LOS COMPONENTES.....	61
5.5.2-	FACTORES DE DEGRADACIÓN DE PÉRDIDA DE RENDIMIENTO RECUPERABLE.....	62
5.5.2.1-	GESTIÓN DE AGUA	62
5.5.2.2-	CARBONATACIÓN	64
5.5.3-	DEGRADACIÓN DE LA MEMBRANA QUE AFECTA A LA PERDIDA DE RENDIMIENTO IRRECUPERABLE	65
5.5.3.1-	DEGRADACIÓN QUÍMICA DE LOS ELECTROLIZADORES DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO DE PROTONES	65
5.5.3.2-	FALLO MECÁNICO DE LOS AEM.....	66
5.5.3.3-	ENTRECruzAMIENTO DE LOS ELECTRODOS	66
5.5.4-	DEGRADACION DEL AGLUTINANTE IONÓMERO	67
5.5.4.1-	DELAMINACIÓN ENTRE EL ELECTROLIZADOR Y EL ELECTRODO ..	67
5.5.4.2-	OXIDACIÓN DEL IONÓMERO CATÓDICO.....	67
5.5.4.3-	DEGRADACIÓN QUÍMICA DEL IONÓMERO CATÓDICO.....	68
5.5.4.4-	DEGRADACIÓN QUÍMICA DEL IONÓMERO ANÓDICO.....	68
5.5.4.5-	ENVEJECIMIENTO FÍSICO DEL IONÓMERO ANÓDICO	68
5.5.5-	DEGRADACIÓN DEL ELECTROCATALIZADOR	68
5.5.6-	DURABILIDAD EN SISTEMAS AEMFC	69
5.5.6.1-	GESTION DEL AGUA EN CELDAS	70
5.5.6.2-	ESTEQUIOMETRÍA DE AIRE E HIDRÓGENO	71
5.5.6.3-	DURABILIDAD DE AMFC DURANTE FUNCIONAMIENTO INTERMITENTE	71
5.5.6.4-	GESTIÓN DE HIDRATACIÓN DEL IONÓMERO.....	71
5.5.6.5-	Otras consideraciones	72
5.5.7-	DESARROLLOS ACTUALES DE DURABILIDAD	72
5.5.8-	ACCIONES FUTURAS.....	73
5.5.8.1-	DESARROLLO DE AEM	73
5.5.8.2-	DESARROLLO DE IONÓMERO	74
5.5.8.3-	DESARROLLO DE CATALIZADORES	77

5.5.8.4-	FABRICACIÓN DE MEA Y NIVEL DE SISTEMAS	78
5.6-	CONCLUSIONES.....	80
6-	PAFC	81
6.1-	ELECTRODOS.....	82
6.2-	PLACAS BIPOLARES.....	82
6.3-	ELECTROLITO Y MATRIZ.....	82
7-	GRAFENO EN PILAS DE COMBUSTIBLE	84
8-	CONCLUSIONES Y TENDENCIAS FUTURAS	89
8.1-	PEMFC.....	89
8.2-	AEMFC.....	90
8.3-	PAFC	91
8.4-	GRAFENO EN PILAS DE COMBUSTIBLE.....	91
9-	BIBLIOGRAFÍA.....	92
10-	SIGLAS	100

1- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En la sociedad actual dependemos completamente del uso de la energía para nuestra vida cotidiana. Pero ¿de dónde proviene esta energía? Principalmente de fuentes de energía no renovables. Dentro de estas fuentes no renovables se incluyen algunas como el carbón, el petróleo y el gas natural, las cuales se están agotando debido al consumo excesivo que hacemos de ellas.

Además, otro de los principales problemas es el calentamiento global que nos producen estas fuentes de energía debido al dióxido de carbono que emiten.

Dentro de este contexto entra en juego una forma de producir energía a base del hidrógeno, que da lugar a una energía verde.

En esta “*review*” se busca ver el estado del arte de las pilas de hidrógeno, así como tratar de que este documento sirva de punto de partida para futuros trabajos.

2- ¿QUÉ ES UNA PILA DE COMBUSTIBLE?

Una pila de combustible nos permite transformar directamente energía química en energía eléctrica.

El proceso electroquímico que se produce en la pila de combustible es de alta eficiencia y de mínimo impacto ambiental. Alcanza mayores eficiencias que las máquinas térmicas ya que estas están limitadas por el ciclo de Carnot, mientras que la eficiencia de la pila de combustible viene determinada por la calidad de los materiales y el aprovechamiento de la energía generada. [9][67]

2.1- PARTES DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE

La pila de combustible se trata de un dispositivo electroquímico al cual se le suministra un flujo continuo de combustible. Dentro de la pila de combustible ocurren una serie de reacciones químicas que da lugar a un flujo continuo de energía eléctrica. En resumen, transforma la energía química en energía eléctrica.

Una pila de combustible cuenta con las siguientes partes [7][9][67][70]:

- Electrolito: Depende de cada tipo de pila de combustible. Su función es actuar como conductor para transportar los iones eléctricos.

- Los electrodos: Tenemos un ánodo en el cual se reduce el hidrógeno en dos protones H^+ , y un cátodo en el cual reaccionan los protones H^+ y O_2 .

Reacción en el ánodo: $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$

Reacción en el cátodo $\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$

También son conocidos como la capa de difusión de gas. El ánodo y el cátodo están situados en los extremos de la pila de combustible de manera que entre ellos se encuentran los diferentes componentes de la pila de combustible.

- Membrana: Se encarga de conducir los iones que están cargados positivamente y de bloquear los electrones.

- Catalizadores: Se encuentran entre los electrodos y la membrana. Generalmente tenemos uno para el ánodo y otro para el cátodo. En el ánodo el catalizador permite que las moléculas de hidrógeno se dividan en protones y electrones de forma que se realiza la reacción de oxidación del hidrógeno. En el cátodo permite la reducción del oxígeno al reaccionar con los protones que han sido generados en el ánodo y se produce agua.

- Placas bipolares: Como cada celda de la pila de combustible no genera un voltaje suficiente para utilizarlo en funciones comerciales, se utilizan varias celdas dispuestas en serie que están separadas por las placas bipolares. Proporcionan una conducción eléctrica entre las diferentes celdas que tiene la pila de combustible. Además, también nos proporcionan resistencia física. La superficie de las placas bipolares suele tener un conjunto de canales mecanizados para permitir que los gases fluyan. También se pueden utilizar canales adicionales con el fin de distribuir sobre ellos un refrigerante líquido.

- Las juntas: las membranas de cada pila están intercaladas entre un par de placas bipolares con juntas que están fabricadas de caucho lo que nos aporta un sello hermético entre gases.

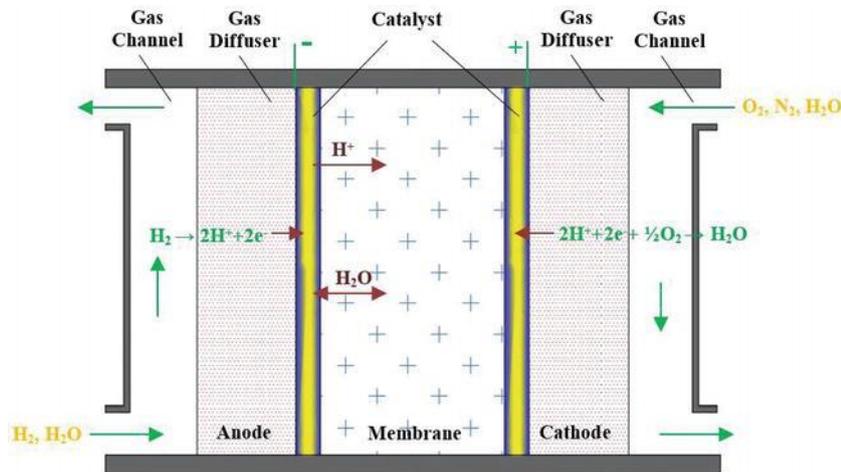


Imagen 1. Esquema de una pila de combustible PEMFC.

2.2- TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

Dentro de las pilas de combustible hay diferentes tipos de pilas en función de cómo están constituidas y que tipo de combustible utilizan. Los tipos de pilas de combustible existentes son los siguientes [9][13][67][70]:

- Pila de combustible de membrana de intercambio protónico (**PEMFC**): este tipo de pila usa como electrolito una membrana de polímero sólido. Además, su catalizador es de platino. En este tipo de pilas aparece una membrana polimérica que se encarga de conducir los protones desde el ánodo hacia el cátodo. Los materiales están fácilmente disponibles excepto el platino. Sus principales retos son bajar los costes y aumentar su eficiencia energética. Se utilizan para vehículos de transporte,

telecomunicaciones y aplicaciones estacionarias. Utilizan hidrógeno como combustible.

- Pila combustible de metanol (DMFC): Al igual que las PEMFC poseen un electrolito de membrana de polímero sólido y un catalizador de platino. Presentan menor eficiencia eléctrica que las PEMFC. Su uso se limita aplicaciones de pequeño tamaño como teléfonos móviles. Su principal reto es encontrar una membrana que permita temperaturas de trabajo más elevadas. Este tipo de pilas usa metanol como combustible.
- Celdas de combustible alcalinas (**AFC**): Su electrolito se basa en una solución de hidróxido de potasio en agua, mientras que para su catalizador se pueden usar una gran variedad de materiales no preciosos. Son las que mayor eficiencia eléctrica aportan, por lo que sus usos son, sobre todo, en aplicaciones espaciales, ya que, además de la ventaja de la eficiencia, también se aprovechan para proveer de agua a los astronautas. Utilizan oxígeno e hidrógeno puros como combustible.
- Pila de combustible de ácido fosfórico (**PAFC**): El electrolito usado es de ácido fosfórico líquido. En cuanto al catalizador, es de platino sobre una base de carbono. Este tipo de pilas tienen la particularidad de que pueden utilizar como combustible hidrocarburos o biogás. Las reacciones químicas en los electrolitos son muy parecidas a las de la PEMFC, pero la diferencia es que permiten una temperatura de trabajo más elevada. Sus usos son para aplicaciones estacionarias. Usan hidrógeno o gases ricos en hidrógeno como combustible.
- Pila de combustible de carbono fundido (MCFC): Su electrolito está hecho de carbonatos alcalinos sobre una matriz cerámica. El material del catalizador será del mismo que los electrodos. La característica principal de este tipo de pila es que admite una gran cantidad de combustibles y de catalizadores. Sus usos principales son cogeneración y aplicaciones estacionarias. Como combustibles usan gases derivados del carbón o óxido de carbono.
- Pila de combustible de óxido sólido (SOFC): Su electrolito es de sólido cerámico o de un óxido metálico no poroso. El material de su catalizador es, de nuevo, el material de los electrodos. Admite una gran cantidad de combustibles y catalizadores. Sus retos son disminuir la capa del espesor del electrolito y la búsqueda de nuevos materiales. Este tipo de pilas han llamado mucho la atención debido a su alta conversión de combustible en energía. Además, poseen una característica única, y es

que el calor generado se puede utilizar para generar electricidad también. Como combustibles utilizan gas natural, metano y propano.

En cuanto a los tipos de pilas de combustible que utilizan hidrógeno existen 3 tipos: PEMFC, PAFC y AFC. A lo largo de este trabajo, se busca exponer el estado actual de este tipo de pilas además de las posibles tendencias futuras.

3-HIDRÓGENO

La revisión se centra en la pila de hidrógeno, ya que con la problemática actual con respecto a la producción de una energía que sea limpia es una gran solución al problema energético. La pila de hidrógeno está adquiriendo una gran atención sobre todo en el sector del automóvil. A continuación, se destacan los aspectos más importantes acerca del hidrógeno.

El hidrógeno es un combustible verde, además de que es el elemento más abundante del universo. Es incoloro, insípido, inodoro y no tóxico. Además, la energía que se produce del hidrógeno no deja emisiones tóxicas (ya que no emitimos compuestos del tipo NO, CO). [1][18][70]

Entre sus desventajas, está la dificultad de almacenarlo y transportarlo, a lo que se añade que es un elemento muy inflamable y se oxida fácilmente.

El hidrógeno no es un elemento que se encuentre disponible de forma directa en la naturaleza, sino que hay diversos medios para obtenerlo:

- Reformado de vapor: se obtiene el hidrógeno a partir de hidrocarburos. Se calienta gas natural en presencia de vapor y un catalizador de níquel emite monóxido de carbono e hidrógeno. El principal problema es que se emiten gases que producen efecto invernadero, y, por tanto, resultan dañinos para el medio ambiente.

- Electrólisis: Con este método lo que conseguimos es dividir las moléculas del agua en moléculas de hidrógeno y oxígeno. Se requiere una gran cantidad de electricidad, por lo que se trata de un proceso muy costoso.

- Ciclo termoquímico: Partimos del agua y mediante la aportación de calor generamos hidrógeno y oxígeno.

- Foto división biológica del agua: Es un proceso similar a la fotosíntesis, gracias a la luz solar se divide el agua en oxígeno, hidrógeno, protones y electrones.

- Separación de agua foto catalítica: Este método es muy limpio en términos medioambientales, ya que produce cero emisiones de dióxido de carbono. El problema es que, actualmente, es un método excesivamente costoso..

- Producción de hidrógeno fermentativo: es una técnica rápida y sencilla. Se basa en utilizar residuos orgánicos para la producción de hidrógeno. Se produce hidrógeno y CO₂.

- Generación enzimática de hidrógeno: Se produce hidrógeno en forma de gas a partir de moléculas de glucosa

3.1- ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO

El almacenamiento de hidrógeno es complicado, ya que se requiere una mayor cantidad de volumen por energía dada que otros combustibles.[1][18][70]

Hay muchas formas de almacenar el hidrógeno, siendo las más usadas actualmente las que se basan en la compresión y licuefacción del gas. Sin embargo, el problema de este tipo de métodos es su seguridad. Por ello, se están buscando nuevos métodos de almacenamiento de hidrógeno.

Destacan, principalmente, dos mecanismos de almacenamiento electroquímico de hidrógeno: la adsorción en exterior y la inserción en la mayor parte de la muestra.

Y tres son los métodos para el almacenamiento del hidrógeno:

- Método galvanostático de carga-descarga: Este método se basa en cargar un electrodo y luego apagar la corriente hasta que el potencial alcance el valor de equilibrio. Durante el proceso de carga, el potencial va a aumentar lenta y progresivamente. Es difícil determinar el punto en el cual el hidrógeno comienza a desprenderse, lo que conlleva que sea complicado saber la cantidad de carga de hidrógeno que tenemos.
- Método voltamétrico cíclico: En este proceso obtenemos dos picos, el de corriente de reducción más alta y en la dirección opuesta el más bajo que se relaciona con la oxidación del material. Con estos dos picos encontramos la cantidad de carga almacenada.
- Electroscopia de impedancia electrónica: la ventaja de este método es que obtenemos resultados capacitivos, lo que conlleva una mejor precisión sobre el almacenamiento de carga electrostática.

3.2- MATERIALES PARA EL ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO

Para el almacenamiento del hidrógeno se ha experimentado con diferentes materiales, los principales materiales experimentados son [1][19]:

- Aleaciones: La capacidad que tiene una aleación para almacenar hidrógeno se debe a la estructura cristalina que tiene la aleación. Se

observa que la principal responsable del almacenamiento es la conectividad entre el metal y el átomo de hidrógeno.

- “Nanoribbons”: Este tipo de materiales tiene una gran resistencia a la oxidación y a la corrosión. Si se utiliza una estructura tubular porosa vemos que obtenemos unas propiedades electroquímicas buenas para el almacenamiento del hidrógeno.
- Materiales de carbono: Este tipo de materiales pueden formar CH con el hidrógeno lo que hace que el almacenamiento de hidrógeno sea muy posible. Hay diferentes materiales como nano fibras de carbono, grafeno, nitruro de carbono grafitico, nanotubos de carbono...
- Microesferas: se está experimentando con este tipo de materiales. Son partículas esféricas con un diámetro de entre 1 y 1000 micrómetros, que se fabrican por fuentes artificiales o naturales.

Precisado todo lo anterior, se puede afirmar que el almacenamiento del hidrógeno es todo un reto para la economía del hidrógeno. Las investigaciones se están centrando en descubrir otros materiales para el almacenamiento del hidrógeno

Por otro lado, el almacenamiento en tanques de hidrógeno es bastante voluminoso y difícil de integrar. Almacenar el hidrógeno licuándolo conlleva un coste muy elevado. De forma que el almacenamiento en estado sólido es mucho más seguro y eficiente. La principal dificultad para el almacenamiento es la baja temperatura de ignición.

Hasta este punto, hemos hablado de cómo se almacena el hidrógeno en un sitio estacionario, pero ¿dentro de un vehículo cómo se hace?

Actualmente, la industria utiliza el gas comprimido como método de almacenamiento. Cuando se comprime un gas es normal que se experimente un aumento de temperatura, por lo tanto, lo que se hace es enfriar el gas antes de comprimirlo. La presión es demasiado elevada, lo que conlleva tener un tanque muy robusto. Todo esto, implica que la forma del depósito sea únicamente un cilindro, lo que hace muy difícil su integración en un vehículo.

Aunque la industria defiende que el gas comprimido sea utilizado como método de almacenamiento, se están investigando diferentes métodos, que a continuación se proceden a exponer:

- Hidrógeno líquido: Se disminuye la temperatura a -253 grados centígrados. El recipiente que contiene el hidrógeno debe estar aislado para reducir al mínimo la transferencia de calor. Como el tanque no está preparado para mantener una presión alta, se permite que el hidrógeno

se escape gracias a una válvula. También como el aislamiento térmico no va a ser ideal, un depósito que no se utilice a veces se agotará. Este método es perfecto cuando se requiere una alta densidad de energía y cuando la evaporación no suponga un problema. Su uso se limitaría para aeronaves comerciales.

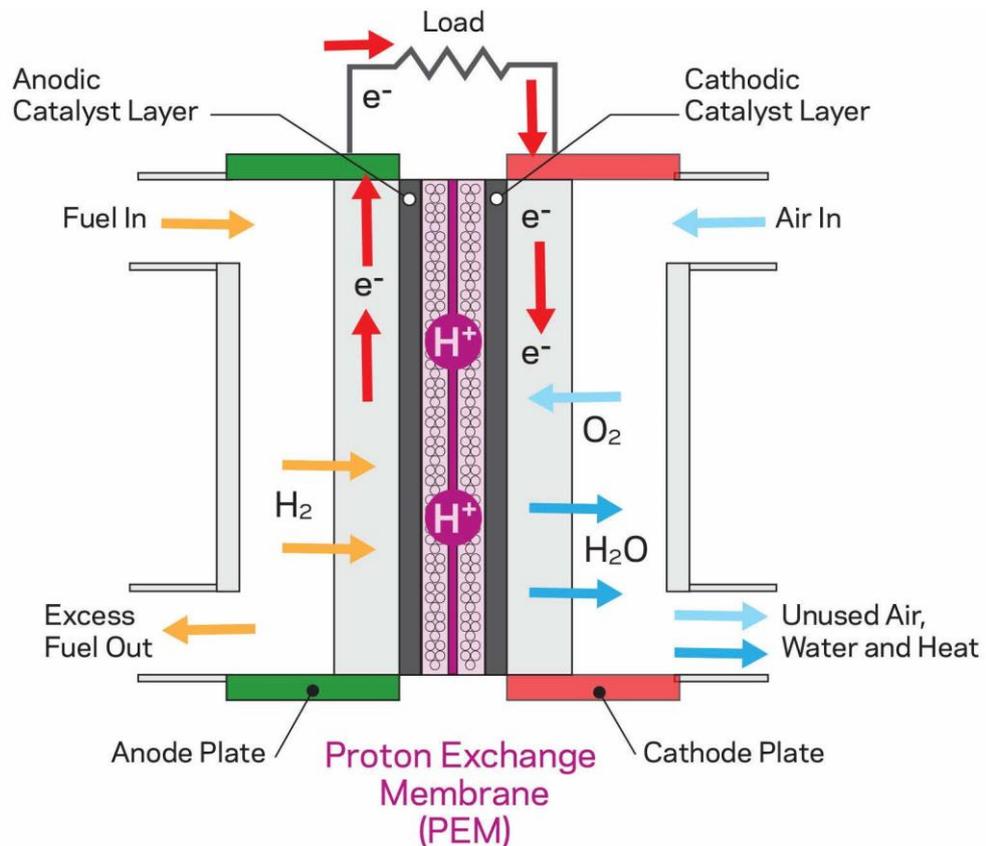
- Compresión criogénica: Se considera un método híbrido que combina gas comprimido e hidrógeno líquido. Desde el punto de vista material, se requieren materiales de menor calidad que los que se requieren cuando almacenamos a temperatura ambiente.
- Estructura Metal-Órgánica: Estos son materiales porosos compuestos de cristales. El hidrógeno debe difundirse a través de estos poros para que lo podamos almacenar. Este tipo de estructuras todavía necesitan desarrollarse mucho para llegar a tener un uso en la industria.
- Nanoestructuras de carbono: Este tipo de materiales solo se han experimentado en simulaciones.
- Hidruros metálicos: La eficiencia de los hidruros metálicos no es la óptima. La alta energía, la cinética lenta y las altas temperaturas suponen un problema para el almacenamiento reversible.
- Borohidruros metálicos: Se debe experimentar más con este tipo de materiales para que puedan tener alguna aplicación en este campo.

4- PEMFC

Las limitaciones de emisiones globales cada vez se vuelven más restrictivas, lo que hace que las pilas de combustible tipo PEMFC adquieran mayor importancia, puesto que puede decirse, en términos medioambientales, que son las más limpias.

No obstante, también plantean problemas en su comercialización generalizada, siendo sus problemas principales el coste y la durabilidad. Éstos, se vuelven aún más importantes cuando hablamos de su aplicación en vehículos eléctricos.

Este tipo de vehículos con PEMFC ya están comercializándose, sin embargo, no cumplen los objetivos de coste que han sido establecidos por el departamento de energía de EE. UU. Todo ello, se debe a que es necesaria una alta carga de platino en el cátodo para lograr un buen rendimiento y vida útil. [9][15][36].



Proton Exchange Membrane (PEM)

Imagen de una pila de combustible PEMFC.

4.1- CATALIZADORES EN PEMFC

Los electrocatalizadores a base de platino son bastante utilizados en este tipo de pilas debido a su alta actividad de reacción de reducción de oxígeno y, a su gran estabilidad en un entorno ácido y oxidante, como es el del cátodo de las PEMFC.

Actualmente, las PEMFC comerciales utilizan aleaciones de PtCo en las capas de catalizador del cátodo.

Se está investigando acerca de los catalizadores utilizados en este tipo de pilas. El principal problema es que se usa platino, el cual es un elemento que nos sube demasiado el costo. Por lo tanto, se han realizado experimentos para intentar sustituir el platino por otro elemento.[4][8][12][19][22][36][58]

4.1.1- CATALIZADORES BASADOS EN PGM (metales del grupo platino)

Se han realizado diversas investigaciones para avanzar con el desarrollo de Pt [4][8][12][38][58]:

- Optimización de catalizadores de Pt puro: Se centra en el ajuste de forma, para optimizar la superficie electroquímicamente activa. Respecto a la forma, se observa que las nanopartículas dodecaédricas rómbicas tienen una actividad más alta, mientras que las de forma cúbica son las menos favorables. Se realizó un experimento en el que se expuso que usar una película de Se en el soporte de carbono para introducir nano partículas de platino de menos de 2nm nos aumenta la durabilidad y además también aumenta el rendimiento.
- Optimización de la capa soporte: El soporte debe proporcionarnos una buena conexión eléctrica al catalizador. Se propone el dopaje con N para dar una distribución de ionómero más homogénea. La coalescencia de las partículas de Pt-Co y Pt se eliminó utilizando un soporte de carbono poroso lo que nos llevó a un mejor rendimiento y durabilidad.
- Protección del catalizador de metal del grupo platino en una matriz orgánica: el enfoque más prometedor para mitigar la degradación y además aumentar la durabilidad de los catalizadores es su protección mediante una matriz basada en carbono, en la cual el catalizador no se encuentra en contacto directo con la membrana polimérica. Otra ventaja a parte de la protección es que las propiedades electrónicas también mejoraron la actividad ORR (reacción de oxidación del oxígeno) con respecto al Pt/C.

4.1.2- CATALIZADORES SIN Pt

Numerosos estudios han investigado acerca de la utilización de catalizadores sin Pt y han sacado ciertas conclusiones [8][19][22][37][39][58][60][64].

Podemos utilizar catalizadores libres de PGM que son económicos y poseen una gran actividad, llegando a alcanzar hasta el 30% de la que presentan los catalizadores PGM. Tras algunos estudios, se ha llegado a la conclusión de que la actividad catalítica de ORR se debe al Mn cuando se junta con N formando MnN_x . Para el desarrollo de los catalizadores basados en Mn-N-C se han investigado enfoques sintéticos cuyo objetivo es aumentar la densidad de los sitios MN_x o mejorar su accesibilidad.

Respecto a los catalizadores de Fe-N-C actualmente se encuentran disponibles comercialmente hablando por “Pajarito Powder”.

La conductividad de protones es uno de los parámetros que más determina el rendimiento de la pila de combustible. Si tenemos una baja conductividad de protones tendremos una distribución que no va a ser uniforme de la tasa de reacción de reducción del oxígeno.

Sin embargo, todavía no se conoce demasiado acerca de la conductividad de protones cuando la pila está trabajando en condiciones que no son de laboratorio.

Después de la realización algún estudio, se ha llegado a la conclusión de que usando Fe-N-C, que poseen una conductividad de protones baja, se tiene una tasa de ORR que no es uniforme, lo que conlleva a un sobrecalentamiento de la capa de catalizador, que a su vez podría llevar a un aumento de presión, lo que generaría que el agua fuera de la capa de catalizador catódico y, limpiaría los poros para conseguir un buen transporte de oxígeno. Todo ello, además, conlleva a un aumento de la difusividad del oxígeno.

4.2- DEGRADACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La degradación de los catalizadores provoca una pérdida de rendimiento de la pila de combustible, existen varias formas de degradación [22][37][38].

La principal forma de degradación es la pérdida de área de superficie electroquímicamente activa, la cual, se debe al crecimiento de nanopartículas.

La causa de este crecimiento de nanopartículas tiene su origen en un gran número de factores, destacando: las propiedades fisicoquímicas de los

catalizadores, el espacio entre partículas, la distribución de los poros, las condiciones de operación...

Además de la degradación ya mencionada con anterioridad, también resulta preciso señalar que los catalizadores de nanopartículas de aleación Pt-Metales de transición muestran un alto grado de lixiviación de metales de transición (la lixiviación es un proceso por el cual se separan varias partículas contenidas en una matriz). La lixiviación supone tener un mayor contenido de platino lo que provoca una menor ORR.

Otro método de degradación, es la degradación de la capa de catalizador y corrosión del soporte de carbono

En cuanto a su aplicación en vehículos, se han probado estrategias de mitigación (expuestas en [77]) y se ha comprobado que estas evitan la degradación del catalizador. El problema, es que éstas conllevan un elevado coste y limitan la ventaja operativa de la celda de combustible.

4.3- PLACAS BIPOLARES EN PEMFC

Otra parte importante de las PEMFC son las placas bipolares que tienen como funciones: proporcionar caminos conductores para los electrones entre las celdas, eliminar el calor residual que se genera, distribuir y bloquear los gases reactivos y, darle integridad estructural a la pila.

Se ha experimentado con diferentes materiales para las placas bipolares, que se exponen a continuación [5][21][36].

4.3.1- PLACAS BIPOLARES DE MATERIALES COMPUESTOS

Este tipo de material fusiona materiales poliméricos que son resistentes a la corrosión con rellenos conductores. Se pueden usar tanto materiales termoestables como termoplásticos, sin embargo, los termoestables tienen un ciclo de moldeo largo, lo que conlleva que sean menos competitivos para la producción en masa que los termoplásticos.

Los materiales poliméricos nos aportan una buena resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas suficientes y buena hermeticidad. Mientras que los rellenos conductores aumentan la conductividad eléctrica, disminuyen las características mecánicas de los polímeros. Los rellenos conductores generalmente son conductores metálicos o derivados del carbono.

La gran parte de las investigaciones se han centrado en compuestos a base de carbono, que tienen baja densidad y están disponibles en grandes

cantidades. Las partículas de metal ofrecen conductividades más altas, pero, por el contrario, presentan una alta densidad y son propensas a la corrosión.

Este tipo de placas bipolares se fabrican por moldeo por compresión o moldeo por inyección.

4.3.2- PLACAS BIPOLARES DE GRAFITO NO POROSO

Este tipo de placas se suelen preparar mediante la grafitización de polvo de carbono y resina grafitizada. Después de la grafitización es normal que aparezcan poros, lo que va a provocar fisuras en la pila de combustible. Esto lleva a que después del proceso de grafitización, este tipo de placas deben recibir algún tratamiento para reducir su porosidad y mejorar la calidad de la superficie. Asimismo, este tipo de placas disfruta de una alta conductividad y baja densidad.

Respecto a otros procesos de fabricación, el mecanizado no es adecuado debido a la baja resistencia y fragilidad de las placas bipolares.

El “*gelcasting*”, en comparación con el moldeo por inyección, nos proporciona unas mejores propiedades mecánicas, conductividad eléctrica y calidad de las superficies de las piezas. Con este método no se detectaron ni grietas ni defectos de forma.

Por último, en el moldeo por inyección podemos mejorar la conductividad de las placas bipolares mediante la agregación de polvo de metálico a la mezcla, y para mejorar la resistencia mecánica podemos añadir fibra de carbono o fibra cerámica. El problema de este método es que no es el adecuado para una producción a gran escala.

4.3.3- PLACAS BIPOLARES METÁLICAS

Este tipo de placas destacan especialmente entre los expertos, debido a sus buenas propiedades mecánicas, alta conductividad térmica y eléctrica y a que se puede formar placas ultrafinas.

No obstante, el problema viene dado por los problemas de corrosión que experimentan en medios húmedos y ácidos de la celda de combustible. Por ello,, un recubrimiento adecuado sería muy efectivo para protegerlas de la corrosión y disminuir la resistencia al contacto en la práctica.

Para mejorar la resistencia a la corrosión también pueden utilizarse, el hidroformado y el estampado, como métodos de conformado..

4.3.4- PLACAS BIPOLARES CON REVESTIMIENTO DE POLÍMERO CONDUCTOR

Los revestimientos proporcionan una muy buena resistencia a la corrosión para el acero inoxidable. Los estudios realizados concluyen que los recubrimientos poliméricos logran disminuir la corrosión en las placas bipolares, pero, provocan una alta resistencia de contacto interfacial.

4.3.5- PLACAS BIPOLARES CON PELÍCULA DE NITRURO DE METAL

De los estudios realizados, se puede concluir que las películas de nitruro metálico mejoran el comportamiento frente a la corrosión y, además, mantienen una baja resistencia al contacto interfacial.

4.3.6- PLACAS BIPOLARES CON PELÍCULA DE CARBURO DE METAL

Combinan las ventajas que tienen los recubrimientos de grafito y las que tienen los recubrimientos metálicos. Esta opción resulta prometedora de cara al futuro de las placas bipolares.

4.3.7- PLACAS BIPOLARES CON PELÍCULA DE METAL NOBLE

El oro y el platino también pueden ser utilizados como recubrimiento metálico. El problema principal es su elevado coste, por lo que este tipo de recubrimientos suelen aparecer en aplicaciones que requieran un gran rendimiento, como aplicaciones militares o aeroespaciales.

Como conclusión, puede decirse que las placas bipolares de grafito son las más usadas en aplicaciones estacionarias.

El trabajo futuro en este tipo de placas bipolares se centra en conseguir una buena resistencia a la corrosión a la par que una buena conductividad eléctrica.

Por último, el campo de flujo 3D ha sido un tema que ha alcanzado una especial relevancia, ya que conlleva la distribución uniforme de agua en la membrana. Por ello, parece que va a dar origen a una nueva dirección de investigación.

4.4- MEMBRANAS DE PEMFC

La membrana es un componente básico de la PEMFC, puesto que se encarga de aumentar la región electroquímicamente activa y actúa como conductora de protones del ánodo al cátodo. Además, la membrana de Nafion ayuda a mejorar la estabilidad mecánica y también, actúa como agente hidrofílico dentro de la pila de combustible

Las membranas poliméricas deben poseer las siguientes características: alta conductividad de electrones, estabilidad oxidativa, capacidad de permanecer hidratado, precio adecuado, baja permeabilidad al combustible y bajo coeficiente de resistencia electro-ohmica.

Lo más común es que la membrana de este tipo de pila sea de NAFION (nombre comercial). El Nafion se trata de un copolímero a base de tetrafluoroetileno sulfonado. Actualmente, se están desarrollando membranas que no necesiten hidratación.

Respecto a los electrodos, los investigadores están basando sus esfuerzos en desarrollar electrodos con menor porcentaje de platino. Una alternativa que puede adquirir relevancia es usar el paladio, ya que tiene características similares al platino, pero con un coste mucho menor.[15][26].

4.4.1- DEGRADACIÓN DE LAS MEMBRANAS

La degradación de la membrana de Nafion puede afectar de forma muy negativa al rendimiento de la pila de combustible. Aspectos relativos a la degradación de las membranas se tratan en [7][26][28][32][33][34][35].

Durante el funcionamiento de la pila de combustible se genera peróxido de hidrógeno, que se degrada y, afecta negativamente a la conductividad de este tipo de pilas combustible.

Este peróxido de hidrógeno que se genera lleva a una degradación química de la membrana de Nafion.

El Nafion, por su parte, tiene propiedades muy interesantes como buena conductividad de protones y buena estabilidad química. Pero, el elevado coste que supone y que su temperatura de funcionamiento es relativamente alta, limitan su uso.

La degradación del ion Nafion depende de un gran número de parámetros, pero, la interacción mecánica y química, el ataque y la concentración de radicales OH y el grupo ácido, son los más importantes.

Tras abundantes estudios, se ha llegado a la conclusión de que la degradación del Nafion depende de las condiciones operativas, los parámetros de trabajo y las aplicaciones de la pila de combustible.

A continuación, se procede a explicar los mecanismos de degradación que sufren los iones de Nafion:

- Descompresión de la cadena principal: consiste en que los fluoro alcoholes eliminan rápidamente el fluoruro de carbono para producir fluoruro de acilo.
- Escisión de la cadena lateral: se ha demostrado que los materiales que no tienen grupos portadores de hidrógeno pueden no degradarse.

Los nanocompuestos son utilizados en las pilas PEMFC con el fin de acelerar la cinética de las reacciones de reducción de oxígeno y oxidación de hidrógeno.

Las membranas perfluoradas tienen un alto coste y grandes limitaciones, por ello los investigadores se están centrando en otros materiales. A destacar:

- Polietersulfona (SPES): actualmente se cuenta con dos estrategias para fabricarlos: la sulfonación de polímeros básicos y la utilización de monómeros sulfonados para incorporar polímeros. Se ha comprobado que este material se degrada con la presencia de agua y a altas temperaturas

Las membranas de nanocompuestos han demostrado una buena estabilidad química y termo mecánica. Se han investigado el zirconio y el fosfato de boro como nanocompuestos.

Las nanopartículas de TiO_2 se han investigado y se ha visto que poseen una gran área superficial, una buena actividad y una alta estabilidad química. Este tipo de nanopartículas pueden ser una gran opción, ya que consiguen mejorar la estabilidad mecánica y térmica, la conductividad de protones y aumentar la vía de transporte de protones.

Se ha demostrado que las membranas de nanocompuestos Nafion/ TiO_2 muestran una gran adsorción de agua, estabilidad térmica y conductividad de protones en comparación con el Nafion puro.

Se han usado dos técnicas para examinar la degradación de las capas de Nafion:

- Método de solución: la membrana se expone a una solución de peróxido e iones metálicos
- Método de intercambio: conlleva la reacción de los iones metálicos con la contraparte ácida antes de la adición del peróxido

4.4.2- MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE LAS MEMBRANAS

Los diversos métodos de fabricación de las membranas y los comentarios posteriores están referidos a [26][27][28][59].

Recientemente, las membranas recubiertas de catalizador están adquiriendo popularidad debido a las capacidades y ventajas que tienen sobre otros métodos, como, por ejemplo, los sustratos recubiertos de catalizador.

Los CCM (Membranas recubiertas de catalizador) proponen un nuevo análisis para reducir la carga de Pt en el catalizador. También, presentan una mayor cantidad de reacciones en el MEA (Membrana de conjunto de electrodos) lo que nos conduce a una tasa de eficiencia mayor.

Se requiere investigación para la fabricación del MEA usando métodos CCM para asegurar una mejora en el rendimiento de la pila de combustible.

Los MEA están formados por una membrana y un electrodo para el ánodo y otro para el cátodo.

El MEA condiciona la confiabilidad, viabilidad y durabilidad del Sistema en general. Tienen un gran coste de producción debido a los catalizadores de platino.

Los problemas de los MEA constituidos por metales no preciosos son la lixiviación, el ataque de H_2O_2 y la protonación del lado activo.

Respecto a los métodos de fabricación de los MEA, destacan dos métodos: el CCS (Sustratos recubiertos de catalizador) y el CCM. Inicialmente, los fabricantes utilizan el método CCS ya que es un método que permite la fabricación de medios separados que son: la membrana de polímero, la capa de difusión de gas y para el recubrimiento del catalizador las tintas de recubrimiento. Las tintas del catalizador se aplican sobre la GDL y posteriormente se combinan con la membrana de polímero con esto se forma el MEA. Dentro de los problemas del CCS se encuentran la falta de transporte masivo, la dispersión heterogénea del catalizador y los altos costes del platino.

Es por estos problemas por lo que numerosos investigadores proponen usar el CCM antes que el CCS. La principal diferencia con respecto al CCS es que éstos son capaces de obtener un notable rendimiento con respecto a la velocidad de la reacción electroquímica. Un estudio demostró que si utilizamos una alta carga de Pt obtenemos una mayor densidad de potencia si utilizamos CCM con respecto a CCS. También, se demostró que a medida que disminuimos la carga de Pt, la densidad de potencia disminuye también. Aun

así, el método CCM siempre demuestra mayor densidad de potencia que el CCS.

Hasta ahora, los métodos de fabricación se diferencian entre sí por dónde se depositan las tintas del catalizador, si bien es sobre la capa de difusión o, si es directamente sobre la capa de membrana de polímero para la formación de un electrodo.

4.4.2.1- CCS

En este método, se tiene una capa de catalizador, que es la GDL, la cual se intercala en una membrana de polímero utilizando el método de prensado en caliente. Ha habido algunas investigaciones con respecto a diferentes parámetros de prensado en caliente con el fin de crear MEA que sean óptimos que nos ayuden a conseguir un buen rendimiento en la pila de combustible.

El GDL, se encarga de difundir los reactivos por la capa de catalizador y de recoger los electrones que se producen por la reacción de los electrodos.

Tiene como funciones evitar la inundación del canal de gas de las placas bipolares. Si no se evita esta inundación, se pierde rendimiento, ya que se dificulta el transporte de los reactivos. El GDL posee varias capas que tienen diferentes funciones. En cuanto a la primera capa, su función es dispersar los reactivos a toda el área activa del MEA, la segunda capa administra el agua que fluye sobre el MEA. Tras algunas investigaciones, se ha visto que el rendimiento del método CCS se consigue con la segunda capa del GDL ya que esta capa actúa como capa impermeable.

También presentan importancia los efectos de la carga de catalizador.

4.4.2.2- CCM

Este método fue creado en 1993. Se ha ido desarrollando a lo largo de los años, hasta que en 2004 se patentó con el nombre de CCM y, en 2006, se empezaron a publicar los primeros artículos acerca del mismo.

Los CCM se consiguen aplicando una tinta de catalizador directamente sobre una membrana electrolítica mediante el uso de ciertas técnicas concretas.

Una técnica muy usada para la preparación CCM en membranas de polímero se trata de la técnica de rociado, recibiendo la denominación CCM-DS. Con esta técnica se consigue recubrir el catalizador directamente sobre la superficie de membrana del polímero mediante una técnica de pulverización. Posteriormente, se moldean las capas de catalizador y después se integran con la membrana de polímero utilizando el prensado en caliente.

Los métodos de fabricación CCM presentan algunas ventajas con respecto a los CCS como puede ser, que proporcionan una alta eficiencia de utilización y un rendimiento excelente ya que la capa de catalizador y la membrana facilitan las reacciones electroquímicas. Además, el método CCS requiere más tiempo, lo que produce una ligera pérdida de rendimiento.

Por otro lado, en el CCS aparecen problemas de hinchazón de la membrana. Un estudio probó las mismas condiciones y demostró que el método de fabricación MEA nos proporcionaba un mejor rendimiento. Otro estudio demostró que la carga de catalizador la podemos reducir un 75% para CCM con respecto al CCS. Teniendo en cuenta que el coste de los productos es muy importante de cara a la comercialización, los principales vendedores apuestan por el método CCM ya que permite reducir las cargas del catalizador.

A pesar de las grandes ventajas que posee este método, hay que mencionar su principal inconveniente de fabricación: la pérdida de rendimiento que se produce cuando trabajamos a largo plazo, debida a la durabilidad.

Además, durante el proceso, se puede llegar a producir fluencia, lo cual es muy peligroso de cara a la vida útil del MEA. Los investigadores han tenido en cuenta esta fluencia que a veces se produce y han planteado diversas soluciones a este problema. Llegaron a la conclusión de que la fluencia se puede llegar a controlar teniendo en cuenta tres factores: la tensión de fluencia, la temperatura y la humedad relativa. Si se consigue mantener una buena hidratación y disminuir la temperatura podremos paliar con el problema de fluencia.

Unos experimentadores, con el fin de aumentar la estabilidad mecánica probaron a hacer la capa de catalizador a base de palygorskita y también la extendieron sobre la membrana. Con esto consiguieron aumentar la estabilidad mecánica, y con ello, también, se pudo prevenir el envenenamiento de los iones metálicos por ionómero de ácido perfluorosulfónico. Este envenenamiento produce microfisuras, deslaminación, poros y desprendimiento, que son factores que empeoran el rendimiento de la pila de combustible.

Se ha hablado de ambos métodos de fabricación, y hay que tener en cuenta que el método CCS requiere la utilización de una alta carga de Pt para lograr un rendimiento parecido al obtenido con CCM. Es por esto por lo que los investigadores se han centrado en el método CCM, ya que consideran que tiene un gran futuro ya que además de esto, el método CCM no presenta problemas de hinchazón y arrugamiento.

4.4.3- TÉCNICAS DE FABRICACIÓN CCM

Hay diversas técnicas con el método de fabricación CCM. Habrá que tener en cuenta las formas, tamaños y cantidades de los MEA para utilizar una técnica u otra.

4.4.3.1- PULVERIZACIÓN DIRECTA

Es una técnica popular, mediante la cual se genera una capa de tinta uniforme sobre la capa de membrana. Se utiliza una pistola pulverizadora. Inicialmente, se deposita la tinta del catalizador a unos 70 °C sobre la membrana en cada electrodo mediante una placa caliente. Se pueden utilizar distintos tipos de rociado como un rociado regular con ajuste manual o un rociado ultrasónico estas técnicas pueden minimizar la pérdida de catalizador lo cual reduciría mucho del coste. Por otro lado, se probó con el uso de luz infrarroja para conseguir una distribución más uniforme del catalizador en la capa de membrana. Esto ayudó a tener electrodos que sean más efectivos y económicos con una carga de Pt baja y una eficiencia alta.

El desafío de esta técnica es el hinchamiento que se produce durante la pulverización. Los métodos convencionales utilizan una placa para sujetar la membrana de Nafion y así evitar que se produzca el hinchamiento durante la pulverización y el prensado en caliente. Algunos investigadores proponen el uso de etilenglicol durante la fabricación de la tinta de catalizador y así evitar problemas de hinchazón y también eliminar el uso de la placa de vacío.

Recientemente, se investiga el uso de la pulverización electrostática que podría mejorar la fuerza de adhesión y también nos ayudaría a tener una capa de catalizador más plana y uniforme.

4.4.3.2- TRANSFERENCIA DE CALCOMONÍAS

Producir MEA en masa mediante CCM es posible mediante el método de transferencia de calcomanías. Con esta técnica podemos producir MEA de baja resistencia y con esto reducimos ciertos problemas de resistencia interfacial.

Este método tiene grandes ventajas, pero algunos inconvenientes como pueden ser que se trata de un proceso lento y que tiene elevados costes de producción. Debido a esto, se ha investigado acerca de un nuevo método a bajas temperaturas con el que reducimos el coste y el tiempo de fabricación.

Este método tiene cuatro pasos. Primero se produce la preparación del catalizador en forma de suspensión, el catalizador se deposita sobre su sustrato, después se utiliza un proceso de prensado en caliente y por último, la capa de sustrato se deslaminada y se obtiene una mejor capa de catalizador.

Este método mejorado parece tener mucho futuro en los métodos CCM ya que podemos evitar los problemas de hinchamiento. Aunque hay que

mencionar que esta técnica produce una transferencia imperfecta del catalizador de Pt a la capa de membrana.

4.4.3.3- SERIGRAFÍA

Esta técnica nos permite depositar la capa de catalizador sobre la membrana en estructuras complejas. Para transferir la capa de catalizador a la membrana, este método necesita el uso de impresoras de inyección de tinta. Primero, los cartuchos se llenan con la tinta del catalizador mediante el uso de una jeringa. La tinta se imprime en la membrana que está protegida con una lámina de acetato de celulosa. Se pueden controlar los parámetros de impresión mediante un programa de ordenador. Dentro de estos parámetros podemos controlar cosas como las dimensiones del electrodo, el formato de imagen, la saturación, la luminosidad y el tono y demás parámetros que sean relevantes.

Esta técnica tiene desventajas con respecto a los métodos propuestos con anterioridad, como pueden ser la dificultad que conlleva la preparación y la formulación de la tinta catalítica.

En cuanto a la formulación de esta tinta, es un aspecto importante ya que evita que la tinta se atasque en la boquilla de la impresora y ayuda con la suavidad en el proceso de impresión. Dentro de la formulación de la tinta hay que ajustar la viscosidad de la tinta, el coeficiente de tensión superficial y el tamaño de las partículas de la tinta.

A veces, aparecen dificultades al quitar y limpiar el cartucho de tinta de la impresora. Por todo esto, se trata de un proceso que tiene una alta complejidad de fabricación. En cambio, la ventaja es que nos permite reducir la cantidad de carga de Pt consiguiendo mantener el mismo rendimiento del MEA.

Esta técnica puede servir para aplicaciones a gran escala ya que una misma impresora puede contener varios cartuchos de tinta.

4.4.3.4- DOCTOR BLADE COATING

Esta técnica utiliza una cuchilla con la cual se recubre la tinta del catalizador sobre la capa de la membrana. Con esta técnica conseguimos una distribución homogénea de la tinta del catalizador de toda el área de la membrana. Esta técnica proporciona una gran precisión.

Los investigadores llegaron a la conclusión de que es importante los métodos que se aplican para esparcir la tinta. Es por ello por lo que esta es una técnica adecuada para la producción de los MEA en masa.

4.4.3.5- LBL

En 1997 se usó la técnica LbL para preparar el MEA. Posteriormente cuando las investigaciones avanzaron se utilizó como método de fabricación.

Es un método que disminuye los costes de fabricación, permite el uso de un electrolito que sea amigable con el medio ambiente y reduce la complejidad en la fabricación.

Además, esta técnica usa componentes electroquímicos más simples que los utilizados en otras técnicas.

Los investigadores coinciden en que esta técnica tiene mucho potencial para convertirse en la mejor técnica de fabricación dentro de los CCM debido a los altos rendimientos que produce y la muy pequeña carga de Pt que se requiere para ambos electrodos.

Como resumen de los métodos encontramos la siguiente tabla:

Método de Fabricación CCM	Ventajas	Limitaciones
Pulverización directa	Proceso sencillo	Gran porcentaje de pérdida de tinta y baja velocidad. Se produce hinchazón de membrana con frecuencia.
Transferencia de calcomanías	Se produce muy poca pérdida de tinta	Complejo proceso y difícil elección del material de transferencia de las calcomanías
Serigrafía	Deposición uniformemente distribuida y adecuado para la producción en masa	Debido a la formulación de la tinta y la estabilidad de esta tiene un largo tiempo de preparación.
Doctor Blade Coating	Alta precisión en la deposición de la tinta y bueno para la producción en masa.	Proceso caro.
LbL	Proceso de fabricación simple y bajo coste de fabricación	Baja área de superficie y menos sitios activos

4.4.4- EFECTOS DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN CCM

Procede mencionar los materiales que se usan en la tinta catalizadora en los métodos de fabricación CCM.

Normalmente, los materiales usados son soluciones de Nafion y el IPA, ya que aumentan la movilidad y la conductividad, lo que consigue aumentar la eficiencia y la producción de energía de las PEMFC.

4.4.4.1- EFECTO DEL CONTENIDO EN NAFION

Las tintas catalizadoras tienen Nafion en la solución, lo que permite que reaccionen las cargas de Pt.

Normalmente, el ionómero Nafion tiene las funciones de ser aglutinante y ser conductor de protones dentro de la capa de catalizador. Permite que los iones H^+ se muevan a través de la membrana.

Algunos estudios han conseguido demostrar que la existencia de Nafion aumenta el despliegue de Pt durante la reacción. El Nafion también consigue aumentar el área superficial electroquímicamente activa al mismo tiempo que el Pt se dispersa homogéneamente por la capa de catalizador.

Todas estas propiedades ponen de manifiesto que el método CCM es innovador y consigue reducir la resistencia entre la membrana y las capas del catalizador.

Otros estudios proponen que el contenido de Nafion lo que hace es aumentar inicialmente el rendimiento del MEA para que luego disminuya.

Después de la experimentación, se demostró que si añadimos dimetilacetamida a la solución de Nafion se consigue una mejor adhesión tanto a la capa de catalizador como a la membrana lo que ayuda a mejorar la durabilidad de la pila de combustible a largo plazo. En cuanto a la cantidad de Nafion aplicada en la solución debe ser la adecuada, ya que si es baja produce unos rendimientos bajos en el MEA y si es alta el Nafion bloqueará el catalizador de Pt y los poros del electrodo.

Este bloqueo reduce la permeabilidad al gas y aumenta la resistencia a la transferencia de masa lo que disminuye el rendimiento del MEA.

También se ha demostrado que si a la solución de Nafion añadimos una Solución de NaOH se obtiene una dispersión más homogénea del catalizador dentro de la membrana y por lo tanto, se logra mejorar el rendimiento.

4.4.4.2- EFECTO DEL AGUA Y ALCOHOL ISOPROPÍLICO

La morfología del Nafion se ve afectada por la tasa de dispersión de IPA. Obviamente, la morfología del Nafion tiene influencia en el rendimiento general del MEA. Por otro lado, si reducimos el contenido de IPA conseguimos aumentar el área de superficie de Pt.

Algunas investigaciones han llegado a la conclusión de que a medida que aumenta la concentración de IPA, el tamaño de las partículas disminuye. Otras investigaciones han observado que cuando aumentamos la concentración de IPA el rendimiento general de la pila de combustible disminuye. Además, también se ha visto que, si disminuimos la concentración de IPA, se produce un aumento en las actividades del área superficial de la capa del catalizador.

Como se ha visto hay numerosos factores dentro de la tinta de catalizador que afectan al rendimiento de la pila de combustible, pero como factor clave para obtener un buen rendimiento se basa en tener la carga óptima de Nafion ya que con esta carga óptima evitamos el secado y la inundación de los MEA.

4.4.5- DESEMPEÑO DE CCM-MEA

En general, las membranas fabricadas por este método demuestran rendimientos notables ya que gracias a este método se han reducido los problemas de resistencia óhmica existentes con los métodos CCS. Esta mejora de rendimiento también es debida a que se mejora el contacto iónico entre la capa de catalizador y la membrana Nafion.

4.4.5.1- EFECTO DE LA HUMEDAD Y LA TEMPERATURA EN LA CCM

Los parámetros que más influyen para el aumento de la eficiencia de la pila de combustible son la temperatura y la humedad. Se hacen más importantes cuando utilizamos membranas de iónomero PFSA con el método CCM.

Con el fin de evitar la deshidratación de la membrana PFSA debemos humedecerla con una determinada temperatura. Si se produce esta deshidratación se puede deteriorar el rendimiento general de la pila de combustible ya que puede afectar a la tasa de transferencia de protones. Cuando se utiliza el método CCM tanto la temperatura como la humedad afectan al rendimiento del MEA y con ello al rendimiento de la pila de combustible.

De forma que si se tiene una excesiva temperatura y humedad, disminuirá el rendimiento.

Se ha informado también de que, si se aumenta la densidad de corriente, se produce una generación excesiva de agua lo que provoca la inundación de la membrana y disminuye el rendimiento. El método CCM no ha logrado resolver los problemas de inundación de la membrana.

En cuanto a la humedad, tras varios estudios se ha llegado a las siguientes conclusiones.

La temperatura de humidificación del ánodo tiene un gran efecto en la pila de combustible. Un bajo grado de humedad conllevará a una pérdida del rendimiento de la pila. Si la temperatura de trabajo es mayor que la temperatura de humidificación el rendimiento disminuye, esto pasa particularmente en la región de baja densidad de corriente. A altas densidades de corriente la temperatura de humidificación del ánodo no tiene un efecto tan importante.

Así mismo, la temperatura de humidificación del cátodo tampoco tiene una gran importancia en el rendimiento, esta importancia es todavía menor si trabajamos a altas densidades de corriente. Con la relación de gas del cátodo a medida que esta aumenta también aumenta el rendimiento de la pila.

4.4.5.2- EFECTO DE LA CARGA DE PLATINO

Las distribuciones de Pt en el conductor tienen una gran influencia en el catalizador ya que esto está relacionado con las reacciones químicas.

Tras varias investigaciones se ha llegado a la conclusión de que si se aumenta la concentración de Pt dentro del carbono no provoca una mejora del rendimiento de MEA.

Los investigadores también han demostrado que cambiar la carga de catalizador de Pt/C no tiene una gran influencia en el rendimiento del MEA. Además, si tenemos una carga de catalizador de Pt/C del 60% el rendimiento de la pila disminuye bastante sobre todo en la zona de alta densidad de corriente. Esto es debido a que se generan grandes poros que dificultan la eliminación de agua en el cátodo y también el transporte de gases. De esta forma se ha visto que la carga de platino tiene influencia en la microestructura y por tanto en el rendimiento de la pila de combustible.

Hay una posibilidad de reducir los costes de la carga de platino, esta posibilidad se basa en utilizar una fina capa de catalizador con el fin de minimizar el contacto entre la capa de catalizador y la membrana. Si la capa de catalizador es fina, obviamente la carga de Pt disminuye, pero la estructura va a ser porosa uniforme y requiere atención.

Otros estudios intentan reducir la carga de Pt mediante la utilización de una membrana de polibencimidazol dopado con ácido fosfórico. Con esto conseguimos mejorar el rendimiento de MEA y también aumentar la densidad de potencia teniendo la misma carga de Pt.

Se ha visto que con los métodos de fabricación CCM se consigue un buen rendimiento con unas cargas bajas de Pt, sin embargo, la fabricación CCM todavía no puede producir en masa. Además, respecto a la durabilidad de las PEMFC se debe investigar más para conseguirla.

Con el fin de investigar esto, se realizó un estudio con varias cargas de Pt mientras que se aplicaban 50 horas de cargas cíclicas, se demostró que el rendimiento de la pila disminuye proporcionalmente cuando se aumentan las cargas de Pt.

Se debe llevar a cabo un estudio que determine la influencia de la carga de Pt con diferentes placas bipolares.

4.4.5.3- CCM POR TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN DIRECTA

Estas técnicas tienen como desafío garantizar que no se produce hinchamiento de membrana debido a los solventes que se utilizan en la tinta de catalizador.

Si se aplica un método CCM por pulverización directa a temperatura ambiente aparecen grietas en la morfología de la superficie lo que conlleva una pérdida de rendimiento del MEA.

Por otro lado, si utilizamos una temperatura de 150 grados centígrados, el disolvente de etanol se evapora antes de que la tinta de catalizador se deposite en la superficie de la membrana.

En cuanto a la morfología de la superficie MEA, se han realizado diversos estudios acerca del rendimiento que obtenemos de la pila de combustible con respecto a la curva de densidad-voltaje de corriente y con la curva de potencia-densidad de corriente. Dichas propiedades son de gran utilidad ya que tienen bastante influencia en el rendimiento total de los MEA cuando los fabricamos mediante CCM.

Estos estudios indican que hay bastante diferencia de cuando preparamos un MEA a temperatura ambiente o a más de 100 grados. A temperaturas mayores de 100 grados, los MEA tienen una mayor densidad de corriente que los preparados a bajas temperaturas, esto es debido a que la alta temperatura hace que el disolvente que hay en la tinta de catalizador se evapore en el aire instantes antes de que llegue a la superficie de la membrana. Esto también evita la aparición de grietas en la superficie de la membrana. Los métodos CCM también alcanzan una mayor densidad de potencia que los CCS. Esto se debe a que tienen una interacción electroquímica entre la membrana de Nafion y las capas de catalizador superior a la que se produce en los CCS.

El hinchamiento de membrana se produce cuando la tinta se rocía directamente sobre la superficie de membrana. También el uso de IPA como medio líquido primario y usando etilenglicol como aditivo activo durante la proyección directa sobre la membrana, nos ayuda a paliar con el hinchamiento de membrana.

Otros estudios afirmaron que las arrugas y las grietas que se producen en la membrana Nafion durante la fabricación con CCM, se pueden eliminar mediante la deposición por pulverización a altas temperaturas e inmovilizando la membrana con un vidrio Pyrex a través de fuerzas de van der Waals.

Otros autores informan acerca de que con una carga de electrocatalizador de Pt/C del 45,5% y la utilización de una gran cantidad de contenido de ionómero el rendimiento de los MEA mejora.

Se ha demostrado que el rendimiento de MEA aumenta proporcionalmente a la conductividad iónica a través de los ionómeros en las capas de electrocatalizador.

4.4.5.4- CCM POR TRANSFERENCIA DE CALCOLMANÍAS

Se han hecho estudios variando las cargas de catalizador, el contenido de Nafion y distinta porosimetría de los polvos del catalizador. También se ha probado a hacer modificaciones en la técnica eliminando el uso del lubricante hidrofóbico en la impresión y sustituyendo el teflón por Kapton que se trata de una superficie menos hidrofóbica.

Algunos experimentos mostraron que el glicerol tiene importancia en cuanto al rendimiento del MEA ya que afecta enormemente a la dispersión del catalizador. Por otro lado, si tenemos una baja cantidad de glicerol nos afecta al volumen de los poros en las capas de catalizador primario y secundario.

Investigadores han conseguido modificar y mejorar la tinta catalizadora mediante el uso de tinta coloidal en lugar de la tinta de solución, esto minimiza los pasos en la fabricación de los MEA en comparación con la técnica de calcomanías tradicional.

Se ha observado que el rendimiento de los MEA mejora un 45% cuando usamos tinta coloidal en lugar de la tinta de solución. Por otro lado, el uso de esta técnica conlleva una capa que rompa el carbono para lograr así una alta relación de transferencia de catalizador cuando ocurre la reacción.

Todo esto muestra que con esta técnica se puede aumentar un 30% la densidad de potencia con respecto a la técnica tradicional.

Después de numerosos estudios se llegó a la conclusión de que el rendimiento de la pila de combustible está muy relacionado con la resistencia de transferencia de masa.

También, se observó que la magnitud de la impedancia aumenta en el pico de potencia en un 30% cuando aplicamos oxígeno y aire en el sistema de operaciones.

Todo esto puso de manifiesto que con un espesor adecuado podemos tener una gestión equilibrada de agua sobre el electrodo lo que conllevaría a un aumento en el rendimiento de la pila de combustible.

Mediante investigaciones, además, se ha llegado a la conclusión de que usando medios de difusión de gas con un bajo contenido de PTFE conseguiremos mejorar el rendimiento debido a que la transferencia de masa dentro del electrodo se modula fácilmente, hecho que mejora un 15% la densidad de potencia.

Todos lo expuesto anteriormente conduce a la conclusión de que la utilización del método de transferencia de calcomanías es un método con el que se pueden producir pilas de combustible de alto rendimiento.

Aunque es una buena técnica, los investigadores siguen haciendo constantes investigaciones para tratar de optimizarla.

Todas estas investigaciones han sugerido que con la técnica tradicional se puede sufrir una transferencia incompleta de la capa de catalizador lo que nos indica que va a ser necesario realizar modificaciones.

Se ha sugerido que con más de 8 minutos de prensado en caliente y con suficiente presión y temperatura los MEA pueden alcanzar altos rendimientos de transferencia. Por otro lado, otros investigadores afirmaron que la transferencia incompleta de calcomanías se produce cuando no se aplica la capa exterior de ionómero independientemente de que las condiciones de prensado sean las adecuadas.

Otros autores afirmaron que la aplicación de la capa de ruptura de carbono puede aumentar el rendimiento de la transferencia, en sus estudios demostró un rendimiento del 100% de transferencia de calcomanías gracias a la capa de ruptura de carbono.

Según otros estudios, el uso de nitrógeno líquido se utilizó para eliminar la película de calcomanía con el fin de lograr un alto rendimiento de transferencia tanto en condiciones de presión y temperatura altas y bajas.

4.4.6- COMPARACIÓN TRANSFERENCIA CALCOMANAS ROCIADO DIRECTO

Se han comparado ambas técnicas en idénticas condiciones de carga de electrocatalizador de Pt-Pd/C [28][59]. Se ha visto que en general la técnica de transferencia de calcomanías ofrece mejores resultados que cualquier técnica CCS y que la técnica de rociado directo CCM.

Esto pone de manifiesto que la técnica de transferencia de calcomanías permite obtener un mejorar rendimiento sin tener que aumentar la carga de electrocatalizador.

Se ha informado de que los MEA que han sido fabricados por transferencia de calcomanías tienen una baja resistencia y la mayor densidad de corriente de intercambio en comparación con otros métodos. Esto indica que los MEA que han sido fabricados por la técnica CCM-DT tienen un sobrepotencial de transferencia de carga más pequeño y además un mejor rendimiento de celda que los MEA que han sido fabricados por CCS o CCM mediante rociado directo.

Se ha informado de que la corriente de intercambio en los MEA que han sido fabricados por transferencia de calcomanías es 1000 veces mayor que las que han sido producidas por técnicas CCS, sin embargo, la densidad de corriente de los MEA que han sido fabricados por CCM-DT es solo dos veces mayor que la de los CCS.

Después de investigaciones acerca de cómo afecta el tamaño de poro a las diferentes técnicas, se ha llegado a la conclusión de que si tenemos un diámetro de poro de flujo grande tendremos un alto cruce de combustible del ánodo al cátodo lo que nos conlleva un bajo rendimiento de la pila de combustible.

Otros estudios se han basado en investigaciones acerca de las impedancias y las resistencias que nos pueden ofrecer ambos métodos, para ello se ha fabricado un circuito equivalente.

Tras las pruebas se ha llegado a la conclusión de que los MEA que han sido fabricados por CCM-DT muestran una baja resistencia óhmica. Después le sigue la CCM-DS y por último la CCS. Estos resultados demuestran que los MEA fabricados por CCM-DT tienen un buen contacto con la membrana electrolítica de polímero.

También se vio que los MEA fabricados por CCM-DT mostraron una composición más uniforme y suave que los otros MEA, además tienen una menor resistencia de transferencia de carga si los comparamos con los otros métodos.

Se demuestra que los MEA fabricados por CCM-DT tienen una reacción de transferencia de carga rápida para la reacción de reducción del oxígeno en la interfaz del electrolito y el electrodo ya que el MEA fabricado por esta técnica tiene un buen contacto entre la capa de catalizador y la membrana, esto conduce a un aumento del área activa electroquímica y del límite trifásico.

La temperatura correcta ayuda a mantener un rendimiento de la pila de combustible adecuado a la par que evita la deshidratación tanto del ionómero como de la membrana.

Respecto a los métodos de fabricación la transferencia de calcomanías es un gran método que ofrece un gran rendimiento, pero, sin embargo, presenta

muchas dificultades en la hora de la fabricación esto hace que la técnica de rociado directo gane interés ya que es muy fácil de aplicar.

Es por ello por lo que la investigación futura se debe centrar en la técnica de pulverización directa ya que además de lo mencionado nos permite la producción masiva.

4.4.7- TENDENCIAS FUTURAS

Como se ha mencionado con anterioridad, los métodos CCM tienen un mayor futuro que los CCS. Se requiere un estudio intenso acerca de cómo minimizar los pasos de procesamiento mientras mantenemos el rendimiento de la pila combustible.

Por otro lado, los estudios futuros deben valorar una adaptación de una técnica híbrida en el proceso de fabricación entre CCS y CCM o la combinación de técnicas CCM.

Los estudios de CCM-MEA deben seguir haciéndose sobre todo con respecto al tamaño, la forma y la cantidad de producción de MEA.

Todos estos parámetros son muy importantes ya que la fabricación de MEA es un proceso clave para el desarrollo de las pilas de combustible y así reducir el consumo de combustibles fósiles.

Los investigadores deben realizar estudios acerca de cómo hacer frente a la demanda del mercado mediante la introducción de técnicas de fabricación que sean ajustables y flexibles.

4.5- ELECTRODOS DE PEMFC

En cuanto a electrodos en PEMFC, se han publicado diversos artículos en los que se expone lo siguiente [12][25][36][58].

Cuando hablamos de la cinética de reacción, hay que mencionar que un material que tiene gran importancia es el electrodo.

Los últimos estudios demuestran que se han logrado grandes avances en cuanto a la estabilidad y actividad de los electrocatalizadores sin platino lo cual nos puede ayudar a la comercialización de este tipo de pilas de forma más económica.

El electrodo es el elemento más crítico y costoso. Los electrodos de Pt suponen aproximadamente un 43% del coste de la pila de combustible.

Si comparamos el Pt con otros materiales vemos que es el material que más grado de actividad ORR tiene. El electrodo está muy relacionado con las pérdidas por activación.

Hay múltiples elementos que nos llevan a tener pérdidas irreversibles en este tipo de pilas que son la polarización de activación, la polarización óhmica y la polarización del transporte de masas.

- Las pérdidas de activación: vienen de la lenta cinética de los electrodos. Dependen del material del electrocatalizador, la microestructura, de la actividad y utilización de los reactivos y, por último, de la densidad de corriente.
- Las pérdidas óhmicas: vienen de las resistencias óhmicas y eléctricas de los electrodos. El factor fundamental es la densidad de corriente.
- Las pérdidas por transporte de masa: son debidas a las limitaciones de las tasas de los reactivos debido a la reducción en la concentración de gas.

4.5.1- ELECTRODOS A BASE DE PLATINO

El Pt se trata de un material para electrodos que aporta una HOR y ORR muy buenas. Además del rendimiento, la estabilidad también es un parámetro que debemos tener muy en cuenta en el desarrollo de los electrodos.

La principal causa que lleva a una pérdida de rendimiento de los electrodos en este tipo de pila de combustible es la maduración de Ostwald. La maduración de Ostwald se basa en que los cristales más pequeños se disuelven y se vuelven a depositar en grandes cristales, lo que provoca una estructura no homogénea. Este proceso de pérdida de rendimiento se ve incrementado por la disolución electroquímica y la redeposición de Pt disuelto en la superficie del electrodo.

Se ha visto que la síntesis química de la deposición de las nanopartículas de platino en carbono nos asegura obtener unas partículas pequeñas lo que nos ayuda a eliminar la maduración de Ostwald.

Se ha demostrado que si aleamos metales de transición con Pt aumentamos la cinética ORR. Uno de los ejemplos de esto son Pt-Co/C, Pt-Ni/C, Pt-Cr/C. Un estudio demostró, que, aunque estas aleaciones mejoran enormemente las ORR, se produce lixiviación de las nanopartículas del electrodo.

Para mejorar la eficiencia de la reacción cinética debemos aumentar la densidad de corriente. Si se quiere aumentar la densidad de corriente, se deben tener en cuenta factores como la temperatura, la activación, las barreras y la concentración y los sitios de reacción.[12][25][58]

4.5.2- ELECTRODOS SIN Pt.

Con una visión a largo plazo, resulta muy necesario desarrollar catalizadores que no tengan PGM.

Aunque se han logrado algunos avances, se siguen precisando mejoras en el coste, la eficiencia y la durabilidad de las celdas de combustible.

A pesar de que en los últimos tiempos se ha reducido el porcentaje de platino, no se han logrado reducir notablemente los costes.

Otra de las medidas tomadas, ha sido intentar reciclar el platino de los electrodos para reducir los gastos de producción. Aún con la reducción de costes de producción conseguida, el proceso de reciclado sigue siendo todavía muy lento.

También se vio como, en el fondo, todas estas medidas no ayudan a reducir el coste total de la pila de combustible.

Y, precisamente por ello, se está investigando el uso de electrodos sin platino, que, aunque económicamente sean mejores, tienen menos actividad y estabilidad que los PGM.

Las ideas expuestas respecto a los electrodos sin Pt han sido en base a las investigaciones realizadas en los artículos [25][36][58]

4.5.2.1- ELECTRODOS A BASE DE Fe

Algunos investigadores han conseguido desarrollar un electrolizador fabricado con metal activo y robusto que no fuera platino, incluyendo sales que están cargadas de Fe, N y S co-dopadas con grafeno.

El material sinterizado se trata de un electrodo del grupo nitrógeno-hierro-azufre que tiene una estructura de matriz abierta y como electrolito tiene Nafion 212.

Se ha visto que un electrodo fabricado de Fe-NSG es sostenible, además de proporcionar una prometedora estabilidad y una densidad de corriente elevada.

Otros investigadores, por su parte, han desarrollado un electrodo híbrido de Fe-N-C con un marco orgánico bimetálico (Zn/Fe-ZIF) y resultó ser uno de los mejores electrodos no nobles que se hayan reportado en cuanto a ORR en ambientes ácidos y alcalinos. Este electrodo, además, muestra una potencia un 10% más alta que la de un electrodo de Pt/C.

Por otro lado, otras investigaciones han versado sobre un electrodo a base de hierro con azufre y grafeno enrollado (P12-900), en las que se vio que este electrodo puede ser comparable a uno del grupo PGM.

Otros autores, desarrollaron C12A7 dopado con Fe con una membrana electrolítica de A201 Tokuyama. Compuesto que ha demostrado ser extremadamente rentable, pues se probó en las mismas condiciones de operación que el electrodo tradicional de Pt/C y, sin embargo, tuvo resultados muy similares, de forma que lo convierte en uno de los compuestos más prometedores a futuro.

En definitiva, en las últimas décadas, se ha visto como los electrodos a base de hierro presentan un futuro prometedor.

Además, dentro de las HT-PEMFC se comprobó que los electrodos fabricados a base de Pt no tienen una gran actividad ORR debido a que el Pt es un material que no tiene una gran resistencia a los iones fosfato.

Sin embargo, se comprobó que Fe y N con carbono tienen una gran resistencia a los iones fosfato, lo que los convierte en una opción con gran potencial para este tipo de pilas.

4.5.2.2- ELECTRODOS A BASE DE CARBONO

Los electrodos a base de carbono tienen grandes aplicaciones en baterías electroquímicas y en celdas de combustible.

Los electrodos de platino convencionales suelen estar soportados por carbono, generalmente con negro de humo debido a que tiene una buena disponibilidad y que es un gran conductor eléctrico. Sin embargo, el platino al juntarse con carbono se degrada rápidamente, de forma que cuando hay grandes potenciales, la longevidad disminuye mucho.

Como resultado de ello, los investigadores se centran en el desarrollo de electrodos que sean completamente de carbono, en vez de usar únicamente el carbono como material de soporte para el electrodo de platino.

En el proceso de investigación de la utilización de carbono como material, se consiguió probar una celda de combustible basada en negro de humo (CB) y en nanotubos de carbono de pared múltiple envueltos en polipiridina bibencimidazol, la cual dio como resultado una mayor densidad de potencia mayor que la de los electrodos basados en Pt, además de demuestran una gran estabilidad y eficiencia.

Otro estudio, investigó acerca del uso de nanoesferas de carbono (CNS) en capas microporosas que utilizaba como electrolito polibencimidazol (PBI) y resultó ser una gran opción para HT-PEMFC, ya que se pudo observar una gran estabilidad de elementos, una gran conducción eléctrica y una buena eficiencia bajo tensión acelerada.

En la misma línea, otros autores han probado una sinterización de un electrodo octaédrico de carbono mesoporoso con UIO-66-NH, viéndose que económicamente supone una gran ventaja además de tener una gran actividad catalítica y una buena durabilidad ORR.

De otro lado, se ha visto que los catalizadores fabricados mediante carbono co-dopado con Fe y N tienen una estabilidad y actividad que les hacen materiales prometedores.

Otros estudios han probado una membrana de PBI/H₃PO₄ como electrolito con un electrolizador carbonizado y, se comprobó que con la carga necesaria de electrolizador se pueden obtener rendimientos similares a los obtenidos con catalizadores de metales nobles convencionales.

Asimismo, recientemente se está investigando acerca de los materiales de carbono 3D debido a las grandes propiedades electroquímicas que poseen, lográndose demostrar que el material de biocarbono que es derivado de la lignina, utilizado como catalizador de cátodo, muestra una densidad de potencia mayor que la del electrolizador de Pt/C usado habitualmente.

4.5.2.3- ELECTRODO DE GRAFENO

El grafeno es un elemento que está disponible a bajo coste en contraposición del Pt. Tras varios experimentos, se ha visto que los nanotubos de grafeno de óxido de hierro son un prometedor electrodo sin Pt.

Los materiales de grafeno han sido un gran éxito en aplicaciones de uso energético, por lo que también han sido investigados para aplicaciones en pilas de combustible.

En HT-PEMFC son usados, pero, presentan una desventaja: tienen una baja carga de catalizador de un solo átomo en ácido.

Para paliar este problema, se han realizado diversas investigaciones en las cuales se utiliza la pirólisis en un recipiente de capa de catalizador de un átomo a base de hierro sinterizado en un electrodo de grafeno y, se ha visto, que este electrodo puede ser prometedor en aplicaciones de HT-PEMFC.

4.5.2.4- ELECTRODO DE BASE LÍQUIDA IÓNICA

Se han realizado estudios acerca de la cinética de electrodos que no son PGM en ambientes ácidos y se ha visto que presentan un rendimiento muy pobre. Aunque resulta necesario realizar una investigación más exhaustiva de esto.

4.5.3- AVANCES RECIENTES

Los materiales que no son del grupo PGM tienen ciertos nichos de mercado que se pueden aprovechar.

Se prevé que para 2026 la comercialización de las pilas de hidrógeno se realizará en masa, por lo que se debe solucionar el problema de los altos costes de los electrodos de platino.

Es necesario encontrar un material no convencional para poder tener una comercialización a gran escala.

Asimismo, debe señalarse que, el empleo de nuevos métodos de fabricación, como la impresión en 3D, pueden ayudar en gran medida a reducir costes y tiempos de producción.

5-AEMFC

5.1- INTRODUCCIÓN

A lo largo de la década de los años 50, las pilas de combustible de tipo alcalino tuvieron un gran éxito, pero, sin embargo, debido a la sensibilidad que tiene el electrolito al CO_2 estas pilas no se han desarrollado como deberían. .

Las AFC fueron las primeras pilas de combustible. Los electrodos metálicos se colocaban separados entre ellos por un pequeño diafragma que es eléctricamente aislante y está sumergido en un electrolito líquido. El diafragma se usaba para así poder evitar que exista cruce entre hidrógeno y aire además de permitir que se dieran las reacciones químicas oportunas. Para poder suministrar el combustible y el aire se desarrolló un electrodo que fuera permeable al gas para así permitir que los reactivos llegaran a los sitios activos del catalizador a la vez que se evita el flujo del electrolito líquido hacia los conductos de gas. Y así, es como se creó el electrodo de difusión de gas.[41][54][56]-

Dentro de este tipo de pilas de combustible existen las monopolares y las bipolares.

Las monopolares fueron creadas con el fin de poder hacer más sencillo el proceso de fabricación del GDL, ya que así se podía usar PTFE puro. Las placas bipolares nos permiten la conexión entre celdas de combustible, aunque esto nos requiere que el GDL sea conductor eléctrico.

Entre sus ventajas destaca que tienen un menor coste, pues al no tener placas bipolares, tienen un espesor de la pila menor. No obstante, también plantean la desventaja de que tienen una menor densidad de corriente debido a que se presentan pérdidas óhmicas porque la recolección de corriente es ineficiente. Por otro lado, las bipolares presenta una densidad de corriente constante además de un voltaje más alto, lo que las convierte en la opción más factible en términos comerciales.

En conclusión, las AFC no tienen un gran futuro y actualmente están prácticamente en desuso, puesto que están siendo reemplazadas por las AEMFC.

La llegada de la membrana de intercambio de aniones ofrece muchas ventajas respecto a un electrolito líquido, es así como se cambia de AFC a AEMFC.

Las AEMFC son un tipo de pilas de combustible que cada vez adquieren más popularidad. A pesar de ello, , tienen que hacer frente a numerosos

desafíos que se les plantea: el rendimiento, la estabilidad, la resistencia mecánica, la durabilidad y conseguir métodos de producción que tengan un bajo coste.

En general, este tipo de pilas tienen ventajas respecto a los sistemas que utilizan electrolizadores alcalinos de base líquida. Estas ventajas consisten en una mejor tolerancia al CO_2 , se produce menor entrecruzamiento de gases (esto particularmente nos ayuda con que en el proceso de electrolisis nos aporta un hidrógeno más puro además de un mayor voltaje y mayor eficiencia), también las inundaciones se evitan más fácilmente debido a que tenemos el electrolito en estado sólido.

Al igual que en las PEMFC, la conductividad de la membrana disminuye cuando se trabaja con baja humedad. Por otro lado, los AEM pueden sufrir fragilidad si el almacenamiento es en condiciones secas y después de la activación en KOH. Por todo esto, las membranas de intercambio aniónico se mantienen en todo momento en condiciones húmedas y se pueden renovar con álcali diluido (se trata de una sal iónica básica de un metal alcalino), lo que permite eliminar la acumulación de carbonato.

Hoy en día, este tipo de pilas AEMFC reciben una gran atención debido a su bajo coste de catalizadores, baja corrosión y una cinética electroquímica rápida. Este tipo de pilas, en comparación con las PEMFC, permiten la utilización de catalizadores que no sean de metales preciosos, lo que mejora la comercialización de este tipo de pilas.

La investigación de este tipo de pilas ha aumentado en los últimos años, pero todavía se requiere un gran trabajo, ya que se desconocen muchos aspectos de esta tecnología.

Toda la información recogida acerca de este tipo de pila se ha obtenido de los artículos [41] [42] [43] [44] [45] [46] [47] [48] [49] [50] [51] [52] [53] [54] [55] [56].

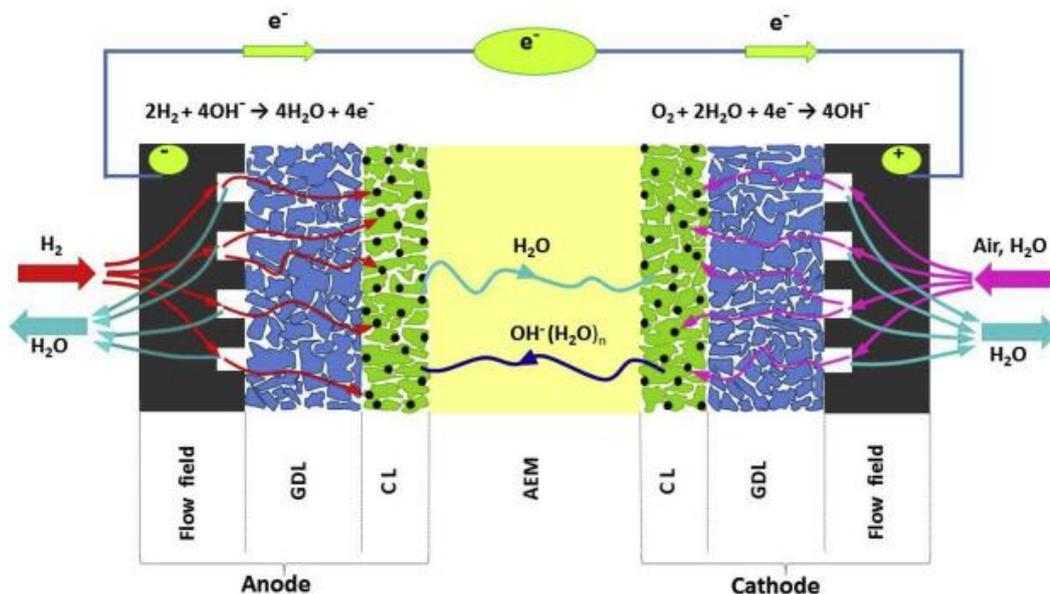


Imagen de una pila de combustible AEMFC.

5.2- ELECTRODOS y CATALIZADORES

Respecto a los electrodos, los investigadores están basando sus esfuerzos en desarrollar electrodos con menor porcentaje de platino.

Una alternativa que puede resultar interesante es usar el paladio, ya que tiene características similares al platino, pero con un coste mucho menor.

De todos modos, si se presta atención a la relación de precios entre el Pd y el Pt y, a su vez, se tienen en cuenta aspectos como las densidades de potencia, se llega a la conclusión de que no existe ventaja económica al remplazar Pt por Pd.

En lo relativo a las estructuras del electrocatalizador, generalmente suelen ser estructuras de ionómero conductor de aniones y catalizadores de metales nobles o no nobles, estando habitualmente soportados por carbono (el uso de estos soportes de carbono mejora la estabilidad y la actividad electroquímica del electrocatalizador).

Las características de un buen material de soporte del catalizador incluyen la presencia de grupos funcionales superficiales que soportan la interacción catalizador-soporte, una estructura mesoporosa que mejora el límite de fase triple, estabilidad electroquímica, alta conductividad eléctrica, un área superficial alta y resistencia a la corrosión.

Convencionalmente, se utiliza un material de carbono, ya sea a papel y tela de carbono (bajo coste y alta conductividad eléctrica), como sustrato de soporte de electrodos para el AEM, así como nanofibras de carbono, carbonos mesoporosos ordenados, aerogeles de carbono, nanocuernos de carbono,

nanoespiras de carbono, nanotubos de carbono, nanotubos de carbono de paredes múltiples, grafito y grafeno.

Como soporte de Pt existen varios materiales de soporte de catalizador novedosos, como nanocompuestos de carburo de tungsteno recubiertos con polianilina protonada, grafeno dopado con nitrógeno, xerogeles de carbono sulfurado, esferas de carbono grafitadas huecas estructuradas mesoporosas.

Todo esto ha sido recogido de los artículos [41][44][48][54][56]

5.2.1-ÁNODO (HOR)

En cuanto a los electrocatalizadores de ánodo se deben investigar los que mejoren la actividad de oxidación y a la vez minimicen el envenenamiento por CO, para así obtener un mejor rendimiento.

Por el momento, los catalizadores más usados son los que están compuestos a base de Pt, ya que proporcionan el mejor rendimiento. No obstante, los materiales del grupo PGM, como pueden ser el paladio, el iridio o el rutenio, muestran también, un excelente rendimiento.

Pero, para sacar el máximo partido a este tipo de pilas debemos aprovechar la versatilidad de uso de catalizadores que nos proporcionan, y dejar de utilizar catalizadores con algún tipo de composición de Pt.

Además, se ha comprobado que, si se añaden óxidos, como pueden ser CeO_2 , NiO , Co_3O_4 y Mn_3O_4 , se puede promover la actividad y la estabilidad de los catalizadores de Pd/C.

Actualmente, no se ha demostrado que ningún material ofrezca un rendimiento tan significativo como para hacer obsoletos a los metales nobles, por lo que se ha intentado reducir la carga de estos metales nobles. Así, se han realizado investigaciones acerca de los efectos que puede tener el tamaño de partícula de Pt/C, alcanzando, la actividad de masa, su valor máximo en 3 nm.

Diversas aleaciones de nanoalambres de PtFe, PtCo, PtCu, PtRu y PtAu han demostrado un buen rendimiento en comparación con el mostrado por Pt/C.

Ahora bien, aunque tengan un elevado precio y haya escasez de PGM, todavía se siguen utilizando como materiales electrocatalíticos, pero, bien es cierto, que cada vez se usan más en aplicaciones especializadas, debido a las recientes investigaciones acerca de catalizadores que no son PGM.

Los materiales a base de Ni han sido objeto de numerosos estudios como posibles sustitutos de los PGM.

Se han estudiado en gran medida, debido a la abundancia de níquel, a que tienen un coste moderado y además, a que son inmunes a la corrosión cuando el pH es alto.

Este tipo de materiales fueron de los primeros en ser investigados debido a que poseen un área de superficie inherente alta. Hay que tener en cuenta que en este tipo de pilas de combustible el pH suele ser alto.

Después de varias investigaciones se descubrió que cuando se oxida levemente la superficie del catalizador, aumenta la actividad de las nanopartículas de níquel.

A la vez, cuando la superficie del catalizador se oxida parcialmente hace que el Ni forme NiO/XC-72, lo que hace que el óxido de níquel adsorba especies de hidróxido y además el hidrógeno se adsorbe en la superficie de níquel.

Normalmente, el níquel adsorbe el hidrógeno, lo que lleva a una HOR deficiente, pero también se aumenta la adsorción de Gibbs en aquellos sitios de níquel cercanos a la superficie.

Esto lo que hace es mejorar la actividad HOR cuando se reduce el sobrepotencial con el que empieza esta HOR. Con el fin de aumentar la estabilidad del Ni y la actividad HOR, se aleó el Ni con diferentes metales de transición como pueden ser Mo, Co, Fe o Cu.

Tras algunos estudios se comprobó que el molibdeno ayudaba a aumentar la actividad HOR, pero se vio que tiene una degradación significativa a partir de las 100 horas.

También se ha experimentado con aleaciones ternarias de níquel, viéndose que un electrodo de CoNiMo tuvo una actividad HOR excelente cuando se galvanizó sobre un disco de oro. Este material mejoró al Ni y al NiMo galvanizado. Sin embargo, aunque logró mejorar por mucho al Ni puro, no llegó a igualar al Pt.

Estos experimentos se basaban en introducir el dopante de níquel en el propio catalizador, pero otros experimentos se basaron en modificar el soporte de carbono.

Con esto, se demostró que aumentara el rendimiento electrocatalítico de las nanopartículas de Ni gracias a los nanotubos de carbono.

También se vieron resultados similares en catalizadores de Ni que tienen soporte de carbono y además están dopados de azufre, boro o nitrógeno.

Por otro lado, se ha investigado acerca del uso de heteroátomos de Nitrógeno y Boro como dopantes en catalizadores basados en metales de transición. El uso de heteroátomos como dopantes modifica la estructura electrónica haciendo que la actividad HOR aumente.

Esta información más extendida se puede encontrar en [52][54][56]

5.2.2-CÁTODO (ORR)

Actualmente se utilizan catalizadores basados en Pt o Pd.

Pero, se están investigando diferentes tipos de catalizadores para mejorar el rendimiento, ya que la ORR en el cátodo es cinéticamente lenta. Al igual que en el ánodo, en este tipo de pilas se pueden utilizar catalizadores menos nobles que el platino, puesto que el ambiente es menos corrosivo.

5.2.2.1- MATERIALES DEL GRUPO PGM

Hasta la fecha, los catalizadores están fabricados en base de platino. Sin embargo, el platino tiene un problema: es fácilmente envenenado por el CO producido por electro-oxidación de metanol/etanol a bajas temperaturas. La aleación de Pt con otros metales, como Ru, Mo, Sn, Re, Os, Rh, Pb y Bi, puede mejorar el rendimiento de un catalizador, ya que otorga tolerancia a las especies venenosas.

El paladio es el principal candidato para sustituir al platino. Si hablamos de elementos puros, el Pt supera al Pd en rendimiento, pero, si hablamos de la aleación del Pd-Metales de transición cambia esta realidad. Cuando el Pd se junta con metales de transición muestra un aumento de la actividad catalítica.

Con todo esto, cabe decir que generalmente los costes del paladio superan los del platino

5.2.2.2- METALES NOBLES NO PGM

El oro, es el electrocatalizador con más actividad ORR. Pero, de nuevo, se trata de un material con elevados costes por lo que, una vez más, se han buscado aleaciones para disminuir la carga de oro. Se probó una aleación de AgAu y demostró un rendimiento comparable al Pt/C

La Ag también es un elemento con un gran potencial para reemplazar al platino, debido a que tiene un coste relativamente bajo y tiene una buena

actividad ORR. Si se modifica ligeramente la estructura de Ag podemos aumentar un poco más la actividad ORR.

5.2.2.3- MATERIALES A BASE DE CARBONO

Se cree que los catalizadores de carbono dopados no metálicos pueden reemplazar los PGM, ya que estos materiales han mostrado ciertas cualidades que pueden ser beneficiosas para ORR.

Tras algunas investigaciones, la utilización de dopantes de heteroátomos como el N y Boro en negro carbón o nanotubos de carbono como materiales de soporte, han aportado resultados interesantes.

El aumento de la actividad se cree que es debido a la diferencia de electronegatividad entre el carbono y el dopante, sin embargo, todavía no hay evidencias de esto.

Por otro lado, las nanojaulas de carbono que han sido dopadas con N dieron unos resultados de rendimiento parecidos a los de Pt/C. Además, mostraron una buena estabilidad.

Los nanotubos de carbono, si se dopan con N y se utilizan como soporte para un catalizador de NiCo, demuestran una buena estabilidad y actividad.

5.2.2.4- ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN

Dentro de este grupo se incluyen espinelas, perovskitas y óxidos de manganeso. Las espinelas se tratan de óxidos ternarios que toman el nombre de este mineral.

A pesar de demostrar una gran actividad electroquímica, antes de que se convierta en un material implementado en esta aplicación, se necesita realizar más experimentación.

Los óxidos de perovskita tienen una estructura cristalina que es similar a la del titanato de calcio (CaTiO_3). Son materiales que muestran una gran estabilidad.

En cuanto a los óxidos de manganeso, son materiales que tienen un bajo coste, una buena actividad ORR y además, son un elemento muy común en la naturaleza (ya que es el décimo elemento más común).

Por otro lado, los carbonos porosos como el catalizador FeBNC-800 demuestran tener una gran actividad.

Por último, el fósforo, al doparse con esferas de carbono huecas demuestra un rendimiento similar al Pt/C.

5.2.2.5- OTROS

Materiales como M, N, Cs, Ag, materiales basados en Ni y materiales de familias de óxidos se están estudiando en profundidad como catalizadores de ORR.

Se ha visto que la actividad de ORR de catalizadores como Fe-N-C pirolizados es comparable o superior a los catalizadores basados en Pt.

También se ha investigado acerca de soportes que estén basados en Carbono y se ha visto que mejora la estabilidad y también la actividad electrocatalítica del catalizador. Convencionalmente, este soporte se trata de tela de carbono o nanofibras de carbono, papel de carbono, aerogeles de carbono, nanoespiras de carbono, nanotubos de carbono, grafito, grafeno...

De los mencionados anteriormente, es importante recalcar que los materiales de papel carbón y tela carbón tienen especial importancia debido a su bajo costo y a su alta conductividad electrónica.

Hay muchos factores que implican un alto coste de la pila, siendo el precio del platino uno de los principales.

En este contexto, el desarrollo de catalizadores de bajo coste y que sean altamente eficientes para que no sacrifiquen el rendimiento es esencial para que la comercialización de este tipo de pilas mejore.

Los conceptos expresados anteriormente se obtienen de [51][54][56].

5.3- ELECTRODO DE DIFUSIÓN DE GAS

Generalmente, es un elemento que incluye varias capas de negro carbón unidas mediante PTFE.

Los colectores de corriente suelen estar compuestos de níquel debido al bajo coste y su gran resistencia a la corrosión, también se puede utilizar carbono poroso.

La espuma de níquel, debido a que tienen un tamaño de poro grande y, por tanto, una gran porosidad, hace que aumente el flujo de líquido y también amplían el área electroquímica, lo que mejora el rendimiento del catalizador.

Además, si a esta espuma de níquel se la recubre con metales dan como resultado una mejora del rendimiento.

El GDL, debe tener una serie de propiedades como ser hidrofóbico y también ser conductor electrónico.

La conductividad electrónica se puede lograr añadiendo CB a la mezcla.

Aunque, hay otras estructuras de carbono que pueden sustituir al CB como soporte.

También hay que mencionar que los soportes de carbono tienen ciertos problemas de estabilidad.

Los procesos de fabricación tienen una gran importancia en el rendimiento de los electrodos.

Los métodos de fabricación usados por los electrodos pueden ser secos o húmedos en función de si el aglutinante está en forma de polvo o es líquido en suspensión.

Un método común para la fabricación de electrodos es el denominado tinta-pasta. Éste se basa en mezclar un aglutinante con un dispersante, añadirle un catalizador en polvo con el fin de crear una pasta que, posteriormente, mediante serigrafía o laminación, se distribuye sobre un sustrato.

Actualmente, se ha experimentado con métodos más avanzados, como la deposición física del vapor por haz de electrones. Con este método se consiguen los mismos resultados que con el anterior, pero con un coste mayor.

La durabilidad es un factor que tiene una gran importancia en los electrodos. Hay tres problemas de degradación en AFC: la adsorción de CO₂, el goteo y la corrosión.

El CO₂ disminuye el rendimiento de la AFC, ya que este CO₂ reacciona con los iones OH⁻ y se forma una especie de carbonato que junto al K es un gran problema.

Debido al electrolito, se han observado problemas de corrosión de materiales de carbono.

También se ha observado un deterioro de la hidrofobicidad del PTFE.

Hay que tener en cuenta, no obstante, que los catalizadores soportados por carbonos son elementos que sufren más en electrolitos alcalinos que en electrolitos ácidos.

Hay una pérdida de rendimiento que es debida a que la estructura del electrodo es inundada con electrolito, lo que conlleva que se reduzca la entrada de oxígeno a los sitios activos.

Las membranas Gortex, son membranas que demostraron una mayor resistencia a la inundación en comparación con otras membranas comerciales.

5.4- MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO

Hay numerosos artículos acerca de las membranas y sus diferentes materiales y retos asociados, esto se puede consultar en [41][43][45][46][55]

Las membranas suelen ser electrolitos de polímeros sólidos compuestas por un esqueleto de polímero a las que se unen ciertos grupos catiónicos funcionales.

En cuanto a la cadena principal, puede estar compuesta de grupo fenilo como la polisulfona o, puede utilizar un injerto por radiación con el fin de unir un grupo vinilo.

La función principal de las membranas es transportar OH⁻ aniones del cátodo al ánodo y, también, bloquear el cruce de electrones y combustible en condiciones de alta alcalinidad.

Lo más común es que la membrana de este tipo de pila sea de NAFION. Actualmente, se están desarrollando membranas que no necesiten hidratación.

En cuanto a los AEM convencionales, se tratan de membranas de polímero sólido que están compuestas por un esqueleto de polímero a las que se unen ciertos grupos catiónicos funcionales.

El principal desafío que tienen los AEM es mantener una alta conductividad aniónica a la vez que se tiene una alta resistencia mecánica. Ha habido grandes avances en la estabilidad química de los AEM, ya que había problemas como la escisión de la cadena o la degradación mecánica. Estos dos problemas se han podido resolver mediante la utilización de columnas vertebrales de arilo de AEM que no contengan enlaces de éter.

Recientemente, también se han planteado nuevas estrategias para hacer frente a estos problemas, como, por ejemplo, la reticulación o la separación de microfases. La separación de microfases ha sido un éxito, ya que permite aumentar el rendimiento que tienen las membranas aniónicas mediante el aumento de su conductividad iónica y el ajuste de la estabilidad dimensional.

La columna vertebral del polímero es hidrofóbica y el polímero que contiene los cationes es hidrofílico. En el caso del Nafion esto se logra con el reemplazamiento en la cadena polimérica principal de un átomo de hidrógeno con átomos de flúor, en los AEM se usan polímeros basados en hidrocarburos no fluorados. Mediante este proceso se puede controlar la cantidad de hinchamiento que se produce debido a que se crea una región en la que el agua puede absorberse de forma local y se mejora la conductividad del ion hidróxido. Con todo esto, los AEM se pueden fabricar de forma que se tenga una conductividad iónica más alta con la misma capacidad de intercambio iónico.

Si se habla de los grupos catiónicos funcionales, hay que mencionar que existen numerosos enfoques para la fabricación de AEM. Se utilizó una reticulación ligera para crear AEM que fuera innovador y, demostró conseguir un alto rendimiento.

Con el fin de mejorar las características mecánicas de los AEM, se creó un compuesto orgánico-inorgánico añadiendo TiO_2 , SnO_2 o hidróxidos dobles en capa. Aunque se demostró alcanzar una alta conductividad iónica, no se llegó a alcanzar un rendimiento adecuado por lo que este método se desestimó.

Actualmente, como membranas de alto rendimiento los AEM de PAP libres de éter de arilo han tenido mucha atención. Además del gran rendimiento mostrado también demostraron una buena conductividad después de 2000 horas de funcionamiento y unas excelentes propiedades mecánicas.

Con el fin de disminuir los inconvenientes que provoca trabajar con el grupo fenilo, se añadió una cadena alifática a un ionómero lo que resultó en copolímeros de poli que contienen una capa alifática.

Hay otro polímero que ha demostrado tener una gran estabilidad alcalina: el polifenileno.

Algunos investigadores probaron a utilizar AEM con electrolitos líquidos para intentar mantener el rendimiento a largo plazo y también reducir el entrecruzamiento de gases.

Sin embargo, se demostró que este método provoca una disminución de la tolerancia al CO_2 y además se produce una formación de carbonato. Además, se produce la lixiviación del KOH debido a que se forma agua con el tiempo.

Por otro lado, los AEM que son sostenibles todavía necesitan un mayor desarrollo para poder hacer frente a los rendimientos de los AEM de última generación.

Debido a los grandes avances que ha habido se han conseguido AEM que sean buenas conductoras y que mecánicamente estables. Con ello, se ha conseguido que las AEMFC tengan una mejora de rendimiento en los últimos tiempos. Aunque, la tasa de degradación de las AEMFC todavía es muy alta y hacen que tengan una vida útil muy corta lo que es un factor limitante para este tipo de tecnología.

Dentro de las membranas de intercambio aniónico, existen diferentes tipos que se procede a explicar.

5.4.1- TIPOS DE MEMBRANA

5.4.1.1- AEM SINTÉTICOS

Las primeras pilas de este tipo tratan de AEM sintéticos de 1988. Tras varias investigaciones, se cree que el diseño AEM poliméricos de cadena lateral de multicatión puede ser un buen enfoque para conseguir una conductividad iónica mejorada y también, mejorar la estabilidad alcalina. De momento, los AEM sintéticos suelen ser de un solo tipo de cationes.

Se ha demostrado que los AEM con cationes múltiples tienen una conductividad iónica mejorada y también una menor adsorción de agua.

Se ha visto que las membranas de polímeros sintéticas son irrespetuosas con el medio ambiente además de llevar mucho tiempo y de ser un proceso complejo.

5.4.1.2- MEMBRANAS DE ORIGEN NATURAL

Los elementos de origen natural más prometedores son el quitosano (CS), la celulosa nanocrystalina (CNC) y la celulosa nanofibrilar (CNF).

El quitosano se trata de un polímero biodegradable y no tóxico, que contiene grupos NH₂ cargados positivamente en medios ácidos, y además, tiene hidróxido y grupos amino activos en el esqueleto del polímero lo que nos aporta hidrofilia, una alta resistencia mecánica y una gran adaptabilidad química a la membrana.

Este tipo de material tiene una alta estabilidad mecánica y química.

No obstante, las membranas hechas de quitosano no son superiores a las sintéticas y más cuando hablamos de conductividad iónica y de propiedades mecánicas.

Pero las propiedades mecánicas se pueden mejorar con el uso de rellenos.

Las membranas que están basadas en materiales como el quitosano destacan por la producción sostenible de los AEM.

Con el fin de mejorar la estabilidad química y mecánica es necesario hacer una reticulación. Además, con este método se consigue hacerlo insoluble en medios acuosos.

La nanocelulosa es un material biodegradable, que tiene bajo peso, baja densidad y tiene unas propiedades excepcionales y un gran potencial de funcionalización al contener muchos grupos OH.

Dentro de este tipo de material encontramos diferentes estructuras como las anteriormente citadas: celulosa nanocristalina y celulosa nanofibrilar, y también celulosa bacteriana (BC).

Se ha visto que el quitosano tiene potencial de modificación química debido a la presencia de grupos NH₂ y OH en la columna vertebral del polímero.

5.4.1.3- MODIFICACIÓN Y ENTRECruzAMIENTO

La principal forma de modificación es la reticulación de polímeros, la cual ha servido para preparar membranas más duraderas con estabilidad química y mecánica mejoradas.

Para la reticulación se han utilizado diferentes sustancias, como reticulantes covalentes para membranas sintéticas, naturales o compuestas.

5.4.2- PROPIEDADES DE LAS MEMBRANAS

Las membranas poliméricas deben poseer las siguientes características: alta conductividad de electrones, una conductividad electrónica casi nula, estabilidad oxidativa, capacidad de permanecer hidratado, precio adecuado, baja permeabilidad al combustible y bajo coeficiente de resistencia electro-ohmica.

En cuanto a la resistencia mecánica y a la durabilidad, se trata de factores que tienen una gran importancia, puesto que alguna AEM resulta fácil de romperse debido a que pueden aparecer tensiones cuando se unen a los marcos de los electrodos.

Es por esto que se está apostando por la creación de AEM que tengan resistencia a tracción.

También se busca que los espesores de las membranas sean delgados, ya que, al contar con estos bajos espesores, permite tener una mayor una alta densidad de potencia máxima debido a que se tiene una menor resistencia al transporte de masa y también una mejor gestión de agua.

Sin embargo, estas medidas imponen grandes exigencias en cuanto a la estabilidad, tanto mecánica como química de los AEM.

Comercialmente, algunos AEM se suministran incluyendo un material de soporte que proporciona una resistencia mecánica adicional, o también, con un refuerzo de fibra. Esto es debido a que cuando se utilizan métodos de

fabricación de prensado en caliente, la unión de los MEA con los AEM no siempre se realiza de forma óptima.

La membrana está restringida por los electrodos. Hay que tener muy en cuenta el hinchamiento de las membranas pues puede causar poros y grietas.

Como ya se ha mencionado, la conductividad iónica es un parámetro importante en este tipo de pilas.

Esta conductividad iónica depende de la movilidad y la concentración de los aniones OH-, además de depender de las propiedades de transporte de la membrana.

Las conductividades iónicas de los AEM son generalmente menores que las de los PEM.

Si se piensa en condiciones ideales, cuando la membrana no está hinchada, se puede apreciar que la conductividad de la membrana aumenta linealmente con el aumento de la capacidad de intercambio iónico.

Por otro lado, la capacidad de intercambio iónico está relacionada con el contenido de agua que tiene la membrana, de forma que si la capacidad de intercambio iónico es elevada se genera mayor adsorción de agua, pero la conductividad iónica empieza a disminuir con la dilatación y a la dilución iónica.

Es necesario aumentar la durabilidad de las membranas de electrolito sólido, pero en especial las membranas son de película delgada.

Se ha demostrado que los AEM tienen unas eficiencias de transporte más bajas que los PEM, por lo que las membranas deben ser más delgadas, con el fin de minimizar la resistencia específica del área.

Si se plantea una hipotética membrana ultradelgada, se puede tener una baja resistencia óhmica, lo que lleva a una conductividad aniónica mayor y también conduce a una pérdida de voltaje en la celda de combustible.

Por todo lo cual, la membrana debe ser lo más delgada posible y tener únicamente el espesor necesario para garantizar la estabilidad mecánica.

La vida útil de este tipo de pilas viene determinada generalmente por la capacidad que posee la membrana para resistir la degradación química. Este tipo de degradación mecánica se produce por las tensiones químicas y físicas que están combinadas en la pila de combustible.

Respecto a las propiedades mecánicas básicas, estas se deben generalmente a la química de los polímeros.

Para aumentar la resistencia de la membrana se utiliza la reticulación química que consigue aumentar el módulo y la resistencia de Young.

Sin embargo, esto puede causar la fragilización de la membrana. También se ha visto que un aumento en el grado de cristalinidad puede mejorar las propiedades mecánicas.

Por otro lado, también es posible utilizar una película polimérica estable alcalina, porosa, no conductora que refuerza a la membrana de forma que se aumenta la durabilidad de la pila de combustible.

El refuerzo de las membranas ayuda a resistir la hinchazón dimensional, prolonga la vida útil de la pila y, además, aumenta la estabilidad en los estados seco e hidratado.

Pero, se debe tener cuidado con el refuerzo, ya que, si el refuerzo es de un material no conductor, va a suponer una reducción de la capacidad de intercambio iónico.

Las propiedades mecánicas, se caracterizan por las pruebas de tracción y también por las pruebas de durabilidad ex situ.

5.4.2.1- PROPIEDADES TÉRMICAS

Este tipo de pilas de combustible tienen beneficios al trabajar a altas temperaturas, lo que ayuda a reducir las pérdidas de voltaje, además de mejorarla electrocinética.

Entre las ventajas de las AEMFC se encuentra la posibilidad de usar electrocatalizadores que no contengan metales del grupo platino y, una amplia gama de polímeros de bajo coste para usar como membranas.

La mayoría de las investigaciones se centran en medir el rendimiento de la pila de combustible, pero siempre a temperaturas menores de 60 grados centígrados.

Se ha demostrado en numerosas ocasiones que la conductividad del hidróxido aumenta con la temperatura, se ha visto que a 110 grados la conductividad es la más alta vista en una pila de este tipo.

Además, la membrana muestra mucha estabilidad a esta temperatura.

También se ha visto que a altas temperaturas la densidad de corriente, el rendimiento catalítico y el voltaje de circuito abierto toman valores más altos en regiones cinéticas que las PEMFC.

En definitiva, se ha podido comprobar que el rendimiento y la estabilidad de las AEMFC a altas temperaturas resultan muy interesantes, por lo que este tipo de pilas pueden tener mucho futuro, siempre que se consiga trabajar con ellas a altas temperaturas.

5.4.2.2- ABSORCIÓN DE AGUA

Tanto este tipo de pilas como las PEM necesitan de agua para poder funcionar, puesto que resulta necesario un grado de hidratación óptimo para poder alcanzar el rendimiento adecuado de la pila de combustible.

La absorción de agua de una pila de combustible depende de varios factores:

- La temperatura
- La constante de disociación y el número de grupos conductores
- El tipo de contraaniones
- La elasticidad de la matriz polimérica
- La hidrofobicidad de la superficie del polímero
- El pretratamiento de la membrana

Una alta absorción de agua provocará hinchazón de la membrana, lo que conlleva un empeoramiento en las propiedades químicas y mecánicas de la membrana.

Las membranas reticuladas hidrofóbicas han demostrado tener una tasa de hinchamiento alta y, asimismo, una alta absorción de agua.

5.4.2.3- ESTABILIDAD QUÍMICA

Es necesario mejorar la estabilidad química de las membranas de este tipo de pila de combustible.

Actualmente, no hay una membrana que tenga la suficiente estabilidad química además de una gran durabilidad, por lo tanto, resulta necesario investigar este aspecto en la actualidad.

Esta estabilidad química, se puede determinar mediante el índice de hinchamiento en pH alcalino, que debe ser alto.

5.4.2.4- RENDIMIENTO CELULAR

Existen diversos parámetros que afectan al rendimiento celular, como pueden ser el tipo de combustible, el tipo y la carga del metal catalizador, la humedad relativa, el uso de aire u oxígeno, la temperatura de funcionamiento...

El rendimiento de una pila de combustible no se puede obtener simplemente sumando los rendimientos de sus componentes individuales, por lo que el rendimiento se caracteriza con pruebas "*in situ*"

Algunos estudios, por su parte, han demostrado que se obtiene un rendimiento mejorado cuando tenemos una mayor temperatura y concentración de etanol.

5.4.2.5- ESTABILIDAD DEL RENDIMIENTO

Cuando hablamos de estabilidad del rendimiento nos referimos a la estabilidad de la densidad de potencia.

La estabilidad de la densidad de potencia está muy relacionada con las condiciones alcalinas, el combustible utilizado y el tiempo de funcionamiento de la pila de combustible.

Este tipo de pilas, presentan unas tasas de degradación que aumentan enormemente cuando el nivel de humedad es bajo o, cuando la temperatura aumenta.

La disminución de la estabilidad del rendimiento se debe a la degradación química que se produce en los polímeros.

Esta degradación química, provoca una reducción en la conductividad de la membrana, lo cual aumenta la resistencia de la celda y, en definitiva, limita en gran medida la durabilidad de la pila.

Es por ello, que las más recientes investigaciones se centran en encontrar nuevas químicas de polímeros para conseguir una producción de membranas que sean más estables.

La estabilidad del rendimiento se puede mejorar logrando un menor espesor de la membrana y, también, con polímeros que nos den mayor estabilidad.

La durabilidad de este tipo de celdas resulta muy pequeña comparada con las PEM.

5.5- DURABILIDAD AEMFC

El aspecto por mejorar de las AEMFC es la durabilidad.

Se ha visto que la mayoría de este tipo de pilas empeoran su rendimiento pasadas unas 200 horas de funcionamiento.

Existe un gran número de experimentos que han tratado este tema, en esta revisión se han utilizado los artículos [41][53][54][55][56].

Para obtener un suministro de energía constante, con el fin de compensar la pérdida de rendimiento de la celda, habrá que tener una mayor densidad de corriente.

La degradación del rendimiento lleva consigo una disminución de la eficiencia de voltaje.

La durabilidad de una pila de combustible se mide en condiciones de operación, de corriente constante o, de voltaje constante.

Generalmente, el método que mejor simula las condiciones de operación es el de corriente constante, pues permite entender cómo son los procesos de pérdida de rendimiento que están relacionados con la gestión de agua y el transporte de las reacciones.

Por otro lado, el método de voltaje constante ayuda a estudiar los procesos de degradación que, dependen de los potenciales de los electrodos, como pueden ser la oxidación electroquímica de las membranas o la estabilidad de los electrocatalizadores.

Dentro de las pérdidas de rendimiento aparecen dos categorías: reversibles y, no reversibles.

En cuanto a las reversibles, pueden ser debidas, por ejemplo, a la deshidratación, la carbonatación, la contaminación en la superficie del catalizador o la incompleta eliminación del agua de la capa de catalizador y la capa de difusión de gas.

Las pérdidas que no son reversibles, como su propio nombre indica, consisten en pérdidas irreversibles que una vez que se producen, no pueden ser modificadas. En general, este tipo de pérdidas se deben a la degradación de los componentes de la membrana,

Se debe precisar que las pérdidas de tipo no reversible deben ser controladas cuanto antes, ya que al estar relacionadas con la degradación de los materiales, conllevan pérdidas irreversibles si no se controlan a tiempo.

5.5.1- PROTOCOLOS PARA LA DURABILIDAD DE LOS COMPONENTES

- Membrana de intercambio aniónico: supone el método más popular con el que se evalúa la estabilidad de las pilas. Consiste en medir la conductividad del hidróxido después de introducir la pila en una solución acuosa de NaOH o KOH. Los cambios de las propiedades químicas y los estructurales son lo que se miden en esta prueba. Otro método bastante habitual se basa en medir el cambio en la capacidad de intercambio

iónico. La principal ventaja de este método, respecto del mencionado anteriormente, es que ayuda a evitar imprecisiones.

- Electrocatalizadores/ionómero: La prueba para el electrocatalizador se basa en el uso de electrodos de disco giratorio. La prueba del catalizador se evalúa mediante una película delgada de ionómero que se recubre con Pt y después se pone en contacto con el electrodo.

La vida útil de este tipo de pilas de combustible ha aumentado mucho en los últimos años, ya que en el pasado tenían una estabilidad operativa muy baja.

La temperatura de funcionamiento tiene mucha importancia, tanto en el rendimiento, que lo aumenta, como en su vida útil, que la disminuye.

Además, se han realizado grandes avances en la química de los ionómeros, lo que permite contar con una estabilidad química mejorada y, además, una mejor gestión del agua.

Se ha demostrado que hay una excelente estabilidad en los materiales libres del grupo platino. Sin embargo, este tipo de materiales tienen menor durabilidad que los que sí tienen materiales del grupo platino.

5.5.2- FACTORES DE DEGRADACIÓN DE PÉRDIDA DE RENDIMIENTO RECUPERABLE

5.5.2.1- GESTIÓN DE AGUA

La gestión del agua se trata de un gran desafío para las AEMFC, pues se trata de un aspecto con una gran influencia en el funcionamiento de la pila.

La distribución de agua en las pilas AEMFC no es uniforme, por lo que el ánodo requiere una alta porosidad para que el transporte de agua sea rápido. El problema, es que por ello resulta más factible que se produzcan inundaciones.

El agua que hay en el cátodo se utiliza para generar corriente. Lo que implica que se debe suministrar una gran cantidad de agua.

Se puede producir una degradación constante debido a la deshidratación parcial de la membrana en las zonas cercanas al cátodo, ya que se produce

una pérdida de transporte de agua a través de la membrana de la pila de combustible.

Si hablamos de operar a altas temperaturas, se complica el manejo de agua debido a que se vuelve más susceptible a la deshidratación.

Por otro lado, a una alta densidad de corriente también resulta muy desafiantes, debido a que se requiere mayor velocidad de transporte de agua a través de la membrana, pero, además, también hay que tener en cuenta la temperatura local alrededor de las superficies del catalizador.

Todas estas cuestiones hacen que la alta temperatura y densidad de corriente sean los factores más importantes para la degradación de este tipo de pilas.

Pero, tanto como la alta densidad de corriente como las altas temperaturas son muy deseables, sobre todo para aplicaciones de alto nivel, como pueden ser los trenes de transmisión de automóviles, aunque no en todos se usan altas temperaturas, debido también, a los problemas de disipación de calor.

Como la gestión de agua es muy importante por la pérdida de rendimiento que produce va a ser esencial conocer enfoques que nos ayuden con esta gestión de agua.

Dentro de la gestión de agua, es muy importante la inundación del ánodo, debiendo tener un especial cuidado con las condiciones de operación que lleven a la evaporación por convección desde la capa de catalizadores del ánodo hacia el gas.. Por todo ello, se ha llegado a la conclusión de que es mejor reducir el punto de rocío del gas de reacción y la operación cerca de la presión ambiental.

Actualmente, es posible disminuir en gran medida los puntos de rocío, lo que ayuda con la inundación del ánodo, pero implica un secado de las capas de catalizador y una mala conducción iónica, por lo que se debe intentar mantener un equilibrio.

Por otro lado, se ha demostrado que el aumento de los puntos de rocío puede ayudarnos a recuperar el rendimiento a largo plazo. El aumento de la evaporación por convección también se puede obtener si se aumenta el caudal del ánodo.

Pero aumentar al caudal ánodo no siempre es bueno. En este contexto, el mejor enfoque para equilibrar el agua que circula por el ánodo es la retrodifusión rápida.

Otra solución para reducir la inundación en el ánodo es rediseñar los electrodos.

En cuanto al diseño de los electrodos, es importante saber que los electrodos extremadamente delgados proporcionan ventajas. También es útil aumentar la hidrofobicidad del ánodo.

Se ha expuesto lo relativo al ánodo, pero las condiciones en el cátodo también son importantes.

Asimismo, resulta útil que el cátodo sea hidrofóbico, no se trata de rechazar el agua, sino que se desea reducir la cantidad de agua que se permite acceder al campo de flujo del cátodo.

Otra medida para paliar con el bajo nivel de agua del cátodo es alimentar los gases de reacción en puntos de rocío por encima de la temperatura de funcionamiento de la pila de combustible. Todo esto permite que el cátodo se alimente de agua líquida lo cual, permite la humificación necesaria para evitar la pérdida de rendimiento.

Los creadores que desarrollaron la AEMFC con mayor PPD sugirieron que la gestión de agua es un aspecto muy importante, ya que si se consigue un transporte rápido de agua desde el ánodo se evitan los problemas de inundación del catalizador anódico.

También concluyeron que la estabilidad mecánica tiene una gran importancia, pues con la construcción de membranas delgadas se puede lograr un transporte rápido de agua a través de la membrana y también, una disminución de la caída de voltaje a través de la membrana. Si la gestión de agua es mala, se pueden aumentar los puntos de rocío o, aumentar el canal del ánodo con el fin de mejorar su gestión.

De estas opciones, sin embargo, la de aumentar el caudal del ánodo no es una opción práctica debida al coste que se requiere para conseguir mantener una alta eficiencia del combustible. El desarrollo de AEMFC a alta temperatura dependerá en gran medida de la atención que se les preste a estos aspectos.

5.5.2.2- CARBONATACIÓN

La carbonatación implica una pérdida rápida, pero reversible, de rendimiento. La carbonatación es una pérdida que se produce cuando una pila de combustible de tipo AEMFC es expuesta al CO₂. La forma más obvia, es el aire con el que se alimenta el cátodo.

El problema del CO₂, es que los carbonatos se acumulan en el ánodo, lo que hace que el pH disminuya. La caída del pH hace que se reduzca el voltaje total de la pila.

Aunque este tipo de pérdida se trata de una pérdida reversible, también puede llevar, en algunas situaciones, a una pérdida irreparable de rendimiento. Además, la carbonatación también amplifica los mecanismos de degradación no reversibles existentes.

Para eliminar la carbonatación o, al menos, conseguir su paliación puede recurrirse a la filtración del CO₂ que hay en el aire antes de entrar al cátodo. Se trata del medio más inmediato pero, sin embargo, tras diversos estudios se ha demostrado no es suficiente, por lo que se deben tomar más medidas. Con ello, hay que contar con más variables, como pueden ser las variables operativas de la pila de combustible y las propiedades de los materiales de la pila.

Una de las variables a tener en cuenta, por ejemplo, es la densidad de corriente. Se ha visto que el aumento de la densidad de corriente puede ayudar con la pérdida de voltaje que se produce debido a la carbonatación.

Otra variable que tiene gran importancia es la temperatura de operación, pues cuanto más alta sea, menor pérdida de rendimiento tendremos.

La tercera variable que nos afecta es la cantidad total de CO₂ que se introduce en la pila de combustible (preferimos caudales en el cátodo más bajos).

Por último, otra variable que tiene gran impacto en la carbonatación es el nivel de hidratación celular ya que si se dan niveles más altos de hidratación, lleva a una menor carbonatación.

5.5.3- DEGRADACIÓN DE LA MEMBRANA QUE AFECTA A LA PERDIDA DE RENDIMIENTO IRRECUPERABLE

Se ha demostrado que la estabilidad que tienen los materiales de la membrana tiene bastante relevancia en cuanto a la durabilidad de la pila de combustible.

Son muy diversos factores los factores que influyen.

5.5.3.1- DEGRADACIÓN QUÍMICA DE LOS ELECTROLIZADORES DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO DE PROTONES

Existen varias vías en las cuales se produce la degradación de los electrolizadores.

La estabilidad alcalina toma un papel muy importante en la degradación de estos materiales. Hay que tener en cuenta, no obstante, que la pérdida de

rendimiento de la pila entera se produce mucho más rápido que la degradación de los electrocatalizadores, por lo que es muy difícil encontrar electrolizadores que estén gravemente degradados.

Después de algunos estudios realizados, sin embargo, es pronto para afirmar que los electrolizadores estables alcalinos tengan la suficiente estabilidad química para el funcionamiento prolongado, por lo que habrá que esperar a contar con estudios e investigaciones más concluyentes al respecto.

5.5.3.2- FALLO MECÁNICO DE LOS AEM

Como se ha expuesto con anterioridad,, la durabilidad de esta pila de combustible está muy influenciada por las propiedades químicas que tienen los AEM.

Hay que tener en cuenta que el fallo mecánico de los AEM lleva a una pérdida de rendimiento repentina.

Se ha demostrado que en cuanto aparece fallo mecánico se produce una pérdida de la densidad de corriente. Es muy difícil predecir cuándo se van a producir los fallos mecánicos de los AEM ya que están influenciadas por muchos factores diferentes. Cuando se produce el fallo mecánico la pila de combustible deja de funcionar al cabo de 10 horas. Tras analizar el fallo mecánico se llegó a la conclusión de que el fallo mecánico tiene lugar en el borde de área activa de los electrolizadores lo que maximiza la tensión mecánica.

Su prevención, se puede conseguir mediante varias estrategias.

Como primera medida, podemos utilizar una protección de bordes para conseguir evitar el límite definido entre húmedo y seco de los electrolizadores. Otra forma, puede ser la utilización de materiales para los electrolizadores que sean dúctiles.

Evitar la degradación en la red troncal de los electrocatalizadores también es otra técnica útil. De forma que los electrolizadores que presentan un alargamiento de rotura >100% proporcionan un rendimiento estable sin fallos en el borde.

Finalmente, procede destacar que se están investigando otras formas de mitigación, como la reticulación.

5.5.3.3- ENTRECruzAMIENTO DE LOS ELECTRODOS

Se ha comprobado tras numerosos estudios que la solubilidad de los electrodos después de las pruebas de durabilidad de la membrana se reduce.

Generalmente los electrodos no son solubles en ningún tipo de solvente, lo que hace muy difícil la tarea de medir los cambios estructurales que se producen durante las pruebas de durabilidad de la membrana.

5.5.4- DEGRADACION DEL AGLUTINANTE IONÓMERO

5.5.4.1- DELAMINACIÓN ENTRE EL ELECTROLIZADOR Y EL ELECTRODO

Son muchas las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de los electrodos y los electrolizadores. Por ello, se puede producir la delaminación interfacial entre ambos y estos nos puede llevar a una pérdida de rendimiento.

Actualmente, no se han realizado numerosos estudios abordando esta cuestión, debido a que existen más factores que afectan a la durabilidad y presentan una importancia mayor.

Pero, no obstante, lo anterior, se ha llegado a algunas conclusiones como que los dos factores principales que influyen son, las malas propiedades de humectación y la falta de absorción de agua en la membrana y el aglutinante ionómero.

La deslaminación completa aumenta la resistencia óhmica de la pila de combustible, e incluso, a veces, provoca inundaciones en el electrodo.

La deslaminación se puede suavizar con métodos como el tratamiento de plasma, la reducción de la hinchazón provocada por el agua en la membrana, la mejora de la adhesión del electrodo mediante la deposición química u otros métodos.

5.5.4.2- OXIDACIÓN DEL IONÓMERO CATÓDICO

Durante el funcionamiento de la pila de combustible, encontramos potenciales altos en el cátodo de la pila de combustible.

El ionómero que más difícil tiene la oxidación se trata de los ionómeros del grupo fenilo. Estos potenciales hacen que los materiales del soporte del catalizador se oxiden fácilmente.

Tras realizar estudios se llegó a la conclusión de que según se oxida el ionómero del cátodo, disminuye la densidad de corriente y también disminuye la vida útil de la pila de combustible.

Se han investigado diversas formas de mitigar esta oxidación de fenilo.

Una primera estrategia se basa en usar un ionómero de adsorción de un grupo menos fenilo.

Otra posible estrategia es la utilización de catalización de adsorción de grupos menos fenilo.

Como tercera estrategia se trata de utilizar condiciones de baja HR.

5.5.4.3- DEGRADACIÓN QUÍMICA DEL IONÓMERO CATÓDICO

Cuando hay funcionamiento a altas densidades de corriente puede aparecer poca hidratación en el cátodo como resultado del consumo de agua existente durante la reacción de oxidación.

Si se trabaja en condiciones de cátodo totalmente humidificado, se puede reducir la degradación del ionómero del cátodo.

Como se ha mencionado anteriormente, una mala gestión de agua puede provocar pérdidas no recuperables y una de estas pérdidas no recuperables es la degradación química del ionómero del cátodo.

5.5.4.4- DEGRADACIÓN QUÍMICA DEL IONÓMERO ANÓDICO

El ionómero anódico es uno de los componentes menos investigados. En condiciones normales de funcionamiento, el ionómero del ánodo suele estar completamente hidratado y el potencial del ánodo suele ser bajo y, se cree que la degradación del ionómero del ánodo es diferente al proceso de degradación del cátodo.

5.5.4.5- ENVEJECIMIENTO FÍSICO DEL IONÓMERO ANÓDICO

Para alcanzar el equilibrio termodinámico se lleva a cabo un proceso cinético en el cual se produce el envejecimiento físico de los polímeros de intercambio iónico.

Si se trabaja en condiciones de alta humedad y temperatura, las propiedades mecánicas que poseen los ionómeros de intercambio aniónico se deterioran con el paso del tiempo.

En las AEMFC, el ionómero del ánodo suele ser más susceptible a este envejecimiento físico. Se requieren más investigaciones acerca de este asunto.

5.5.5- DEGRADACIÓN DEL ELECTROCATALIZADOR

La durabilidad es uno de los principales problemas de la comercialización de las AEMFC.

Durante los últimos años, la investigación se ha centrado en entender los mecanismos de degradación de los electrolizadores de membrana.

Las investigaciones han permitido llegar a la conclusión de que los electrolizadores serán estables cuando trabajen en condiciones alcalinas. También se han hecho estudios con materiales como el níquel o la plata fritada, los cuales han demostrado una cierta estabilidad en la operación ya que son materiales robustos.

Sin embargo, a pesar de esto, los rendimientos son más bajos y poco estables a largo plazo.

Además, suelen ser materiales poco disponibles y, por ende, tienen un gran coste.

Las investigaciones realizadas, asimismo, han demostrado que los electrolizadores con soporte de carbono son inestables en condiciones alcalinas.

Los electrocatalizadores de referencia (Pt o Pd) sufren cierta degradación.

Después de numerosos estudios se llegó a la conclusión de que los catalizadores PGM/C sufren degradaciones cuando experimentan variaciones de potencial.

También se llegó a la conclusión de que si se quieren tener pilas de combustibles que sean duraderas, hay que trabajar en la durabilidad de los electrolizadores, del ionómero y también de los electrodos.

5.5.6- DURABILIDAD EN SISTEMAS AEMFC

Hasta este punto del trabajo, se han abordado los componentes de forma separada. Pero hay que tener en cuenta también qué ocurre si no se trabaja dentro de un banco de pruebas.

Dentro de la celda de combustible no se puede encontrar un control tan preciso de parámetros como la temperatura o la densidad de potencia.

Si hablamos de las membranas de intercambio iónico, no las podemos fabricar para condiciones de funcionamiento ideales, sino que hay que enfocar la fabricación a un rango de condiciones externas que van a ser cambiantes.

Otro punto a tener en cuenta es, por ejemplo, el área activa de la pila de combustible ya que, si esta es más grande, da como resultado una mayor variabilidad en el voltaje de salida, lo que va a dificultar la determinación de la tasa de degradación.

Se ha visto que si operamos con temperaturas y densidades de corriente moderadas, y acertamos con el diseño del campo de flujo y las condiciones de funcionamiento, será posible alcanzar una durabilidad comparable a la de otro tipo de pilas.

El principal modo de fallo cuando se trabaja con varias celdas es la gestión de agua, que empeora constantemente, lo que genera una tasa de degradación que no va a ser lineal y que aumenta durante toda la vida útil.

5.5.6.1- GESTIÓN DEL AGUA EN CELDAS

En la celda se trabaja entre dos puntos extremos, la subhidratación, que da como resultado el secado del cátodo y, la sobrehidratación, que puede llevar a la inundación del cátodo.

El problema surge en que en ambos fenómenos se van a poder observar en puntos diferentes de la celda de combustible. En este escenario, se plantean ciertas soluciones, como puede ser diseñar los campos de flujo para minimizar la humedad de los reactivos.

Igualmente, las variaciones de temperatura dentro de la celda podrán ser aprovechadas para disminuir ligeramente este problema.

Hay que tener en cuenta que los AEM poseen una alta sensibilidad, lo que hace que la humedad y la temperatura sean los aspectos más importantes a tener en cuenta.

Otra solución para paliar este problema sería tener variaciones en la capa de difusión del gas o en las capas del catalizador, aunque estas variaciones suponen un coste adicional en la fabricación y producción de la pila de combustible.

Esta estrategia se obtuvo al tener en cuenta la falta de resistencia que poseen los ionómeros de los AEM cuando nos alejamos de unas condiciones hidrotermales ideales.

La gestión del agua es esencial para evitar el secado de cualquier parte del MEA. Para evitar el secado a veces se sobrehidrata y se acaba inundando una gran proporción del área activa.

Este enfoque es justo lo contrario a lo que se hace en las PEMFC, que se permite que una parte del MEA permanezca seca para así evitar inundaciones en otras zonas del área activa.

En las AEMFC es preferible que se inunde a que se seque, ya que produce un mejor resultado en el estado de los componentes. Si el ánodo está inundado, recibe el 100% de reactivo, mientras que si está seco, alcanza apenas el 20% del reactivo.

Por otro lado, si estamos en un estado constante de sobrehidratación, el rendimiento de la pila de combustible se reduce. Con este enfoque de sobrehidratación, para poder paliar con esa pérdida de rendimiento se pueden utilizar temperaturas de funcionamiento más altas.

Ahora bien, debido a las condiciones del ionómero, tener temperaturas de funcionamiento más altas hace que debamos tener HR más altas, lo que, en definitiva, limita la eficacia del enfoque de la sobrehidratación.

5.5.6.2- ESTEQUIOMETRÍA DE AIRE E HIDRÓGENO

Es posible que una celda de combustible no funcione correctamente con una alta estequiometría de gas reactivo.

Debido al coste y el dimensionado del sistema de alimentación del aire, la estequiometría aceptable del aire está muy por debajo de 2,5, y para aplicaciones automotrices se busca una estequiometría del 1,5. La alimentación del hidrógeno debe acercarse a 1 para así evitar el desperdicio de combustible

5.5.6.3- DURABILIDAD DE AMFC DURANTE FUNCIONAMIENTO INTERMITENTE

Existen muy pocos estudios respecto al comportamiento intermitente de las AMFC.

Se ha hecho un experimento y se ha visto que no hay pérdidas observables en un periodo de 6 meses.

Sin embargo, se ha demostrado que las pérdidas reversibles pueden recuperarse si se pasa por un ciclo de reinicio. Durante el apagado, el exceso de acumulación de aguas se puede eliminar de los electrodos.

Si hablamos de la carbonatación, si es leve, se puede revertir si aplicamos un sobrepotencial del ánodo.

5.5.6.4- GESTIÓN DE HIDRATACIÓN DEL IONÓMERO

Uno de los desafíos clave es la hidratación adecuada del ionómero. El apagado general de la pila de combustible ayuda a poder iniciar un proceso de purga.

Sin embargo, si se da un secado excesivo, lleva a la degradación química. Pero no todo en el reinicio resulta positivo, ya que después de un reinicio la hidratación adecuada no es instantánea, sino que lleva cierto tiempo.

Además, la pila no alcanza la potencia nominal de forma inmediata, sino que también conlleva un tiempo.

5.5.6.5- Otras consideraciones

Los voltajes a los que está expuesta la pila también son relevantes.

Es importante no someter la exposición a potenciales de circuito a abierto. Por ello, debe integrarse un sistema de control.

También hay que tener en cuenta que la falta de hidrógeno en el ánodo durante un breve periodo de tiempo puede causar un daño significativo e irreversible.

Por todo lo cual, los periodos de apagado prolongados resultan muy negativos para la pila.

5.5.7- DESARROLLOS ACTUALES DE DURABILIDAD

La historia del desarrollo de este tipo de pila es muy breve.

Durante la última década, se han investigado posibles mejoras en el rendimiento y la durabilidad.

Los principales temas de investigación actuales se centran en la gestión del agua, la carbonatación y las interacciones entre el catalizador y el ionómero.

Los resultados de las investigaciones demuestran que la durabilidad en las AEMFC es un problema mucho más complejo que en las PEMFC.

Asimismo, hay una variedad de materiales que no están disponibles para las AEMFC, por lo que no podemos cumplir con la durabilidad fijada como objetivo, sin olvidar, no obstante, que los avances recientes en cuanto a rendimiento y durabilidad de este tipo de pila resulta impresionante, utilizando materiales a base de hidrocarburos.

Todavía se desconocen todos los parámetros de degradación de las AEMFC, al igual que el mecanismo de degradación por inundación debe entenderse mejor.

Se ha visto que el ánodo se inunda fácilmente, incluso cuando tenemos condiciones de corrientes muy bajas.

En contraposición, en las PEMFC el cátodo es robusto incluso cuando trabajamos con humedades excesivas.

La inundación, por su parte, tiene como principal consecuencia desarrollar catalizadores libres de PGM.

Respecto a la carbonatación, se ha demostrado que las especies carbonatadas del ánodo las podemos eliminar mediante el relleno de la celda con soluciones cáusticas diluidas.

Pero sigue siendo un enorme desafío de las futuras líneas de investigación, encontrar un entorno que sea libre de carbonatos.

En un principio se supuso que esta carbonatación afectaría enormemente a la conductividad de la membrana, pero, realmente, hay que seguir investigando sobre este extremo para poner tener una conclusión fundada.

5.5.8- ACCIONES FUTURAS

5.5.8.1- DESARROLLO DE AEM

A medida que se han ido descubriendo factores que afectaban a la durabilidad de este tipo de pilas, también se ha ido viendo como estos factores afectan al rendimiento y la estabilidad.

La primera estrategia ha sido implementar una columna vertebral de polímero libre de éter de arilo para AEM.

Se ha demostrado que los polioléfinicos como el polietileno, el polinobornero, el etileno y demás elementos tienen ciertas ventajas respecto a los polímeros basados en poliaromáticos, en aspectos como la permeabilidad del agua y la capacidad de formación de películas.

Pero, las propiedades que tienen estos materiales cuando se trabaja a alta temperatura son poco deseables.

Si se consiguen desarrollar materiales poliolefinicos que sean estables, se puede mejorar mucho el rendimiento y la durabilidad de este tipo de pilas de combustible.

Para lograrlo, se pueden introducir grupos funcionales catiónicos hidrofóbicos, cristalinidad y entrecruzamiento.

Los polímeros poliaromáticos libres de éter de arilo son materiales que tienen ventajas a temperaturas altas, pero, no obstante, estos materiales también suelen ser más quebradizos debido a que no poseen un enlace de éter flexible en el esqueleto del polímero y también, debido a que tienen un bajo peso molecular.

Otra estrategia interesante sería elegir grupos catiónicos que sean adecuados. Si hablamos del grupo funcional trimetilamonio más popular, la forma más efectiva de aumentar la estabilidad del grupo catiónico es la introducción de espaciadores de alquilo entre el esqueleto de polímero y la cadena lateral.

Se ha implementado con éxito grupos funcionales catiónicos más estables como puede ser el piperidinio.

Otro área que necesita más investigación futura es la mejora de la estabilidad de los grupos catiónicos conocidos.

La siguiente estrategia sería aumentar las propiedades de transporte de agua, ya que los AEMFC que tienen un mayor rendimiento basan su funcionamiento en la alta retrodifusión del agua.

Es importante desarrollar AEM que tengan una alta permeabilidad al agua y una rápida absorción de agua. Para lograr esto, hay varias soluciones como aumentar el volumen libre de membrana, introducir una columna vertebral de polímero flexible y aumentar la IEC (Capacidad de intercambio iónico).

Se ha demostrado que si tenemos películas delgadas que sean mecánicamente estables podemos tener un mejor transporte de agua.

Trabajar con AEM que tengan una alta conductividad en condiciones de baja HR es otra estrategia. El funcionamiento a bajas HR es muy beneficioso para las aplicaciones de automoción.

Pero, el trabajo a bajas HR está limitado por el rendimiento. La solución más utilizada consiste en mejorar la morfología de los AEM de la fase separada.

Para lograr esto, se puede introducir cadenas principales de polímeros hidrofóbicos o también podemos utilizar la síntesis de copolímeros multibloques.

También se ha observado tras varios estudios que la conductividad del hidróxido de los AEM no solo nos va a depender de la concentración de los grupos funcionales catiónicos sino que también depende de la estructura de la mesoescala del sistema polimérico.

La interacción de AEM con las capas del catalizador es otro campo que se debe investigar más y comprenderse mejor.

5.5.8.2- DESARROLLO DE IONÓMERO

El desarrollo de ionómeros es un campo que debe desarrollarse ampliamente en la actualidad.

El ionómero y el AEM son elementos que deben diseñarse por separado. Además, los ionómeros deben ser diseñados de forma diferente, ya sean para el ánodo o el cátodo.

Todavía, no se ha descubierto un análogo alcalino del Nafion.

Por lo general, los ionómeros se fabrican disolviendo el AEM en solvente y agua, pero sería más beneficioso desarrollar los ionómeros independientes del AEM.

El grupo metilamonio más usado se adsorbe en la superficie de los catalizadores.

Para lograr que esta adsorción de cationes no provoque efectos negativos, se deben desarrollar grupos catiónicos menos absorbentes.

Algunos estudios llegaron a la conclusión de que cuanto más voluminosos son los cationes, menor energía de adsorción poseen.

Otros estudios, por su parte, defienden que podría resultar efectivo reducir el contacto interfacial entre los catalizadores y los ionómeros del ánodo, con lo que además disminuiría el IEC de ionómero y, se podría encontrar un punto para lograr una buena durabilidad en el rendimiento de las AEMFC.

Por otro lado, si se trabaja con potenciales de ánodos más altos puede disminuir la adsorción de cationes.

Otro aspecto importante que afecta al rendimiento de la pila de combustible es la adsorción de fenilo, por ello es recomendable utilizar ionómeros libres de fenilo.

Se ha visto que la adsorción del grupo fenilo de los componentes del ionómero afecta enormemente al rendimiento de la pila de combustible, ya que se reduce la actividad.

Se necesita realizar más trabajo de I+D en cuanto al diseño de ionómeros, para lograr que dependan menos del grupo fenilo.

El rendimiento de los AEMFC aumenta a medida que disminuye la adsorción del grupo fenilo.

Después de algunos estudios, se llegó a la conclusión de que a los catalizadores de PtRu les afecta menos el grupo fenilo, por lo que se utilizan mucho los catalizadores de Pt en el ánodo.

También se vio que los catalizadores ORR se vieron influenciados negativamente por los ionómeros aniónicos.

Algunas investigaciones observaron que la interacción entre Pt/C como catalizador ORR y los cationes totalmente disueltos provocaba que los cationes de imidazolio hicieran que el rendimiento disminuyera en gran medida.

Los grandes potenciales provocan que el catalizador a base de Pt/C oxide el ionómero orgánico, y esto nos dificulta los procesos de ORR y HOR.

Además, se llegó a otra conclusión: la utilización de ionómeros que tienen anillos de benceno nos provoca rendimientos ORR deficientes.

Por otro lado, se realizaron investigaciones acerca de la utilización de ionómeros con diferentes concentraciones de NH₃ con el fin de optimizar la gestión de agua, permitió que la AEMFC funcione con HR baja.

Además, trabajar con HR baja es muy interesante para aplicaciones automotrices y esto hace que sea desafiante para los ionómeros. Se propone usar ionómeros que sean altamente conductores iónicos.

Con las investigaciones realizadas se llegó a la conclusión de que la utilización de catalizador con Nafion tiene mayores densidades de corriente que cualquier otro ionómero.

En cuanto al aglutinante ionomérico en cátodos, se debe tener especial cuidado con la oxidación electroquímica, puesto que se está trabajando a altos potenciales. De nuevo, el responsable de esta oxidación es el grupo fenilo.

Al igual que anteriormente, trabajar con grupos libres de fenilo es la mejor solución a este problema. Se ha visto que los ionómeros de grupo fenilo que no absorben no son efectivos ya que también se oxidan si se tiene un alto potencial.

Otro aspecto que hay que investigar en el desarrollo de ionómero catódico, es el funcionamiento con baja HR en este tipo de pilas de combustible. Trabajar con una baja HR puede ser posible si se tiene un adecuado control del transporte de agua y, además, se posee un aglutinante ionomérico de cátodo que sea adecuado.

En este aspecto los asuntos más críticos son la estabilidad química que tiene el ionómero y, garantizar el suministro de agua de forma adecuada al AEM a los cátodos que tengan deficiencia de agua. Una posible solución a la baja HR puede ser utilizar ionómero con IEC alto. Aunque supone todo un desafío desarrollar grupos catiónicos que sean estables en condiciones de baja HR y que trabajen a altos potenciales.

Finalmente, los ionómeros aniónicos, basados en poli(óxido de fenileno), se diseñan sin flúor, aspecto a tener en cuenta ambientalmente al igual que lo era el uso del quitosano en AEM.

5.5.8.3- DESARROLLO DE CATALIZADORES

Hay que distinguir entre los catalizadores libres de PGM tanto de ánodo como de cátodo y, por otro lado, los que tienen bajo contenido en PGM también de cátodo y de ánodo.

Dentro de los catalizadores libres de PGM se investigan materiales basados en Ni. El problema de este tipo de materiales es que la actividad de oxidación del hidrógeno es baja, además de tener tendencia a oxidarse superficialmente, lo que hace que se pierda actividad catalítica con el paso del tiempo.

Para evitarlo, se puede recurrir a la fabricación de intermetálicos o aleaciones que resistan mejor el proceso de oxidación. No obstante, hay que tener en cuenta la oxidación del hidrógeno y los obstáculos en la transferencia de masa para el diseño de los catalizadores sin PGM del ánodo.

Se ha demostrado que si se aumenta la carga del catalizador, también aumenta la corriente de oxidación del hidrógeno, además de provocar una inundación del electrodo y limitar el transporte de hidrógeno

Los catalizadores de bajo contenido en PGM del ánodo tienen un buen rendimiento, pero la durabilidad es cuestionable. Se ha demostrado que el catalizador de Pt monometálico es inferior al catalizador de PtRu.

Se debe lograr la hidrofobicidad del catalizador para así conseguir evitar la inundación del ánodo.

También, se deben optimizar los catalizadores bimetálicos y, respecto a los catalizadores de PGM/C, se deben mejorar los problemas de durabilidad que estos catalizadores presentan.

Los catalizadores del tipo M-N-C han demostrado un rendimiento similar al de Pt/C. Pero, tanto la durabilidad como el rendimiento de este tipo de catalizadores no se ha probado en pilas de combustible. Si se habla de catalizadores de óxidos de metal que no contienen carbono, hay que mencionar que todavía se necesita más investigación.

En general, se ha podido demostrar que el ciclo potencial de los catalizadores que tienen PGM sobre un soporte de carbono son muy perjudiciales para su estabilidad, debido a que las nanopartículas de PGM favorecen la oxidación del carbono, rompiendo así la unión con el soporte de carbono, generando un desprendimiento de nanopartículas.

Dicho proceso se encuentra relacionado con la capacidad que tienen los catalizadores PGM para la oxidación del CO que se forman espontáneamente sobre la superficie de carbono. Estas degradaciones son muy críticas, aunque

tampoco se puede decir que los catalizadores que no contienen PGM sean mejores en términos de degradación.

El proceso por el cual se aumenta la velocidad de reacción es muy difícil en este tipo de pilas, y, en definitiva, se requiere una gran investigación al respecto.

5.5.8.4- FABRICACIÓN DE MEA Y NIVEL DE SISTEMAS

El MEA tiene una importancia capital en las pilas de combustible, ya que afectan bastante al rendimiento y durabilidad de las AEMFC.

Por el momento, no existen demasiadas investigaciones acerca de la fabricación óptima de los MEA, pero hay dos métodos de fabricación que aseguran un gran rendimiento y durabilidad.

El primero se trata del método estándar de Los Álamos, consistente en preparar una disolución ionomérica en forma de hidróxido.

No se deben utilizar ionómeros que contengan aniones de halógenos ya que los halógenos envenenan gravemente a los catalizadores y, también tienen el problema de que son muy difíciles de eliminar cuando la superficie de los catalizadores los ha adsorbido.

En este proceso de fabricación hay que tener muy en cuenta cuáles son los agentes dispersantes, ya que estos determinan la morfología. Los agentes dispersantes más usados son aquellos a base de agua o aquellos que sean alcohólicos y que tengan una alta relación de hidroxilo a metilo.

Para la adhesión entre catalizador y el AEM, hay dos métodos el CCM y el GDE.

El CCM nos proporciona una mejor adhesión interfacial entre el AEM y el catalizador.

No obstante, este método requiere que haya cierta diferencia de solubilidad entre el aglutinante ionomérico y el AEM, de forma que, si no existe esta diferencia de solubilidad existe el riesgo de que el AEM se pueda disolver durante la aplicación del recubrimiento catalítico.

Es por esto, que se prefiere el método GDE. Hay un tiempo de asentamiento que varía según el ionómero y el catalizador. Normalmente el tiempo de asentamiento suelen ser de dos horas.

Cuando este tiempo de rodaje ha transcurrido, generalmente es necesario reponer células, lo que se logra haciendo fluir una solución diluida de NaOH y

un enjuague con agua para poder garantizar que no haya especies carbonatadas.

El segundo método, es el llamado método USC/Surrey. En este método se tienen polvos cuartenizados que se sinterizan y después se muelen para evitar la aglomeración.

Posteriormente, en el mortero se introduce el catalizador, algún aditivo y una pequeña cantidad de agua y se crea una suspensión. Esta suspensión se lleva a un recipiente secundario en el cual también se añade agua y 2-propanol.

Este recipiente se somete a ultrasonidos con el fin de crear una dispersión para la tinta del catalizador. Con la tinta resultante, se rocía sobre capas de difusión de gas creando GDE, que en este caso es mejor que CCM. Los electrodos se colocan a ambos lados de la membrana de la celda.

Para conseguir el asentamiento de la celda se lleva a unos 60 grados centígrados, y después el voltaje de la celda se mantiene constante hasta que se puede observar una corriente estable.

Después, se mejora el rendimiento mediante el cambio iterativo de los puntos de rocío del ánodo y del cátodo para asegurar el equilibrio de agua en la celda.

Por último, la temperatura de la celda se aumenta hasta la que utiliza en su punto de funcionamiento, realizándose en varios pasos, destacando, además, que en cada paso también optimizamos los puntos de rocío. Durante el funcionamiento, cuando utilizamos este método de fabricación las celdas no necesitan ser tratadas con NaOH o KOH.

Pero, por otro lado, los puntos de rocío debemos ajustarlos periódicamente para así garantizar un rendimiento que sea óptimo.

Aunque estos dos métodos son comúnmente utilizados, es precisa una mayor investigación acerca de la mejora de procedimientos de fabricación o la creación de estos.

Por ejemplo, las investigaciones deben centrarse en la durabilidad, como puede ser la sensibilidad de los MEA a las condiciones de trabajo, especialmente a la gestión de agua.

El funcionamiento intermitente también es un área que tiene que estudiarse en relación a los MEA.

Y, por último, debería estudiarse el comportamiento cuando la demanda de energía es variable, cómo funciona el sistema cuando trabaja a temperaturas ambientales o, cuando el sistema se reinicia a temperaturas inferiores a 0 grados centígrados.

5.6- CONCLUSIONES

Este tipo de pila todavía no ha encontrado producción en masa.

No obstante, cada vez tienen adquieren una mayor importancia ya que presentan numerosas ventajas frente a las PEM. A destacar: tienen una reducción de oxígeno y una catálisis mejorada, lo que permite el uso de catalizadores menos costosos, una amplia gama de materiales de pila, pues el entorno de este tipo de pilas es menos agresivo comparado con el de las PEM, nos permite una selección más amplia de polímeros menos costosos y, además poseen una buena durabilidad.

La situación de la investigación de este tipo de pila lleva al planteamiento de la necesidad de desarrollo de membranas de tipo alcalino que sean estables para así conseguir que el rendimiento no empeore a largo plazo.

Aunque se han conseguido grandes avances en los últimos años, todavía hay que hacer frente a grandes problemas y retos, como la estabilidad química y mecánica de los AEM, la interacción entre el catalizador e ionómero, la gestión de agua, la acumulación de carbonato entre otros.

Se deben crear catalizadores tanto HRR como ORR que no sean PGM y que sean tanto eficientes como estables y que sean capaces al menos de igualar el rendimiento de los PGM.

Se ha informado de grandes rendimientos utilizando materiales dopados con heteroátomos pero, en definitiva, se necesita mejorar la estabilidad a largo plazo.

Últimamente el rendimiento de los AEM ha aumentado, aunque todavía no es suficiente. Al igual que en los catalizadores, debe mejorarse en cuanto a estabilidad como con los AEM.

Asimismo, se debe investigar más acerca de la creación de AEMFC a gran escala.

En cuanto al diseño óptimo de ionómeros, catalizadores, electrolitos y algunos componentes de los electrodos, se debe profundizar en su diseño óptimo, para evitar que se produzcan ciertos desajustes en las propiedades electroquímicas.

Finalmente, en este tipo de pilas una de las principales vías de investigación se centra en encontrar una membrana que sea más delgada pero que pueda aportar una conductividad suficiente como para poder entregar una adecuada densidad de corriente, además de poder alcanzar un suficiente tiempo de vida útil, establecido actualmente en 5000 horas.

6- PAFC

En este tipo de pilas resulta difícil encontrar investigaciones y artículos sobre ellas, ya que es un tipo de pila de hidrógeno que se utiliza para aplicaciones estacionarias y tiene un elevado coste.

A pesar de sus grandes y ventajosas características, , plantean el inconveniente de su elevado precio, en comparación con el de su competencia. Este tipo de pilas fueron de las más usadas hasta el año 2003, momento a partir del cual empezó a decaer su utilización.

Su electrolito está compuesto de ácido fosfórico. La temperatura de funcionamiento suele ser de unos 150-200 grados. Esta temperatura tan alta consigue que aumente la conductividad, pero a cambio, disminuye la vida útil de la pila de combustible.

En general, este tipo de pila trabaja a presión atmosférica, pero en algunos casos pueden trabajar hasta a 8 atmósferas. Este aumento de presión conlleva un aumento del rendimiento general de la pila. Sin embargo, a pesar de este aumento en el rendimiento del proceso de presurización, aumenta el coste de capital, por lo que no ha sido una medida con gran éxito.

Los aspectos tratados acerca de este tipo de pila en esta revisión surgen de los artículos [23][24]

En cuanto a los componentes de este tipo de pila de combustible, se procede a exponerlos a lo largo de este epígrafe.

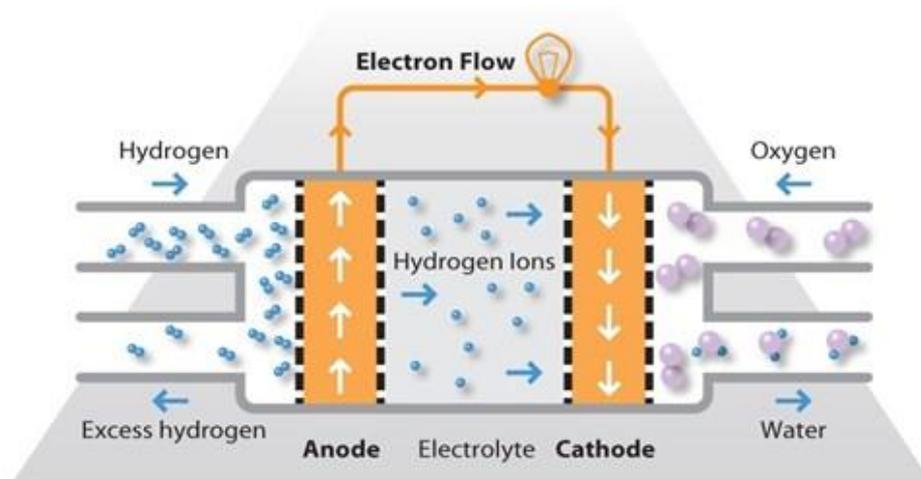


Imagen de una pila de combustible PAFC.

6.1- ELECTRODOS

Cada electrodo tiene a un lado el canal de gas y al otro, el electrolito.

En el lado del electrolito se encuentra un catalizador que favorece la reacción del gas. Debido a que el electrolito se encuentra en estado líquido y a que debemos expulsar el agua producida, los electrodos deben ser hidrofóbicos.

Los electrodos deben tener una buena conductividad eléctrica, ya que esto ayuda a que los electrones fluyan a través de los electrodos.

Actualmente, tanto el ánodo como el cátodo están fabricados de Pt/C unido con politetrafluoroetileno (PTFE). Y los soportes de los electrodos están fabricados de estructura de grafito.

6.2- PLACAS BIPOLARES

Las placas bipolares suelen mecanizarse para así conseguir que puedan actuar como canales de gas.

Los últimos avances llevan a fabricar las placas bipolares con varias capas. Usan dos capas externas, que son de materiales porosos. A su vez, estas placas están envueltas en un material conductor e impermeable que es normalmente el carbono.

6.3- ELECTROLITO Y MATRIZ

El uso de ácido fosfórico como electrolito se debe a que posee una buena estabilidad química, térmica y electroquímica.

En los inicios de esta pila, el ácido fosfórico se diluía para así evitar la corrosión, pero actualmente se utiliza al 100%.

Generalmente, el electrolito se deshidrata, lo que lleva a a tener que hidratarlo. Para ello, se crea una placa de depósito de electrolito, la cual garantiza que la pila funcione al menos 40 000 horas.

El ácido fosfórico se mantiene en una matriz de SiC.

Tras realizar algunos estudios, se ha llegado a la conclusión de que si se utilizan matrices de SiC con rellenos de $ZrSiO_4$ o $Zr_3(PO_4)_4$ se logra una mayor retención de electrolitos y se consigue una mejor uniformidad y estabilidad general.

Además, las matrices compuestas han demostrado que tienen menores pérdidas óhmicas.

Igualmente, se ha visto que empleando Pt-Co/C junto con las matrices nombradas anteriormente, se consigue aumentar el rendimiento respecto a las SiC.

6.4- TENDENCIAS FUTURAS

Este tipo de pila no ha logrado alcanzar mucho interés, y de hecho las investigaciones sobre ellas son antiguas. En ellas, se intentó que su costo fuera más competitivo e introducir mejoras en la densidad de corriente.

Este tipo de pilas, en definitiva, plantean una tecnología demasiado costosa en comparación con las demás pilas de combustible, puesto que plantean la necesidad de aumentar la densidad de corriente de la celda para poder reducir los costes.

Para intentar mejorar el rendimiento, las investigaciones se han centrado en los electrodos, los electrolizadores y la tecnología de sistemas.

7- GRAFENO EN PILAS DE COMBUSTIBLE

Se han realizado investigaciones acerca de cómo puede afectar el grafeno en pilas de combustible, ya que es un material que está adquiriendo un gran interés en la actualidad. Las ideas que se exponen han sido obtenidas del artículo [13].

Una celda de combustible normalmente tiene dos electrodos y en medio de estos un electrolito. La selección de materiales se basa en la problemática de la eficiencia, la durabilidad y la estabilidad química.

Recientemente, se ha experimentado con materiales a base de grafeno debido a las propiedades electrónicas, químicas y mecánicas de este material. Gracias a estas experimentaciones se ha llegado a varias conclusiones muy interesantes.

Se ha llegado a la conclusión de que los materiales a base de grafeno son soportes catalizadores ideales debido a que consiguen aumentar el número de sitios activos y facilitan el transporte de electrones para la reducción del oxígeno y también para la oxidación del combustible.

También se ha observado que los materiales de grafeno sin metales son buenas opciones para ORR, debido a su bajo costo, a su alta actividad electrocatalítica y a la alta tolerancia que poseen al envenenamiento.

Siguiendo con las conclusiones de la experimentación, asimismo se ha comprobado que los materiales a base de grafeno incorporados en las membranas poliméricas consiguen mejorar aún más la conductividad iónica y minimizan el cruce de combustible.

Los materiales a base de grafeno pueden mejorar la recolección de corriente, la distribución aire/combustible y la estabilidad de las placas bipolares.

Este tipo de materiales también tienen futuro como membranas de intercambio de protones debido a su alta conductividad de protones e impermeabilidad al agua, H₂ y metanol.

Una vez expuesto lo anterior, se procede a explicar las aplicaciones del grafeno.

CÁTODOS A BASE DE GRAFENO

Es sabido que la reacción electroquímica que tienen las celdas de combustible está normalmente determinada por la ORR del cátodo.

Se usan generalmente catalizadores de platino de alto coste debido a la cinética lenta de ORR.

El problema del platino, además de ser un material muy costoso, es que es muy sensible al envenenamiento por CO.

Debido a esto, se ha experimentado con otro tipo de materiales. Principalmente, destacan dos tipos:

- **Materiales conductores a base de grafeno:** se utilizan normalmente como soportes de nanopartículas con el fin de facilitar la transferencia a la superficie del electrodo. Se observa que el grafeno 3D tiene una buena porosidad, gran superficie, excelente conductividad eléctrica y una estructura de poros interconectada (mejora el transporte de los reactivos). Respecto al grafeno 3D se ha experimentado con estructura de panal. Por otro lado, el grafeno defectuoso y dopado con heteroátomos es un gran soporte para anclar un solo átomo de metal. Estos catalizadores con un solo átomo de metal (SAC) que están soportados por grafeno demostraron una estabilidad a largo plazo en condiciones alcalinas o ácidas, además de una alta actividad ORR. Dentro de estos SAC, han llamado la atención los catalizadores de grafeno co-dopado con hierro y nitrógeno debido a su bajo costo, y su alta estabilidad y actividad para ORR.
- **Materiales a base de grafeno sin metales:** en este tipo de materiales el azufre, el boro y el fósforo son dopantes que ayudan a mejorar la actividad ORR del grafeno. Se ve que el grafeno dopado con azufre tiene una mejor actividad catalítica que el Pt/C comercial en medios alcalinos. El grafeno co-dopado o tri-dopado demuestra una mayor eficiencia para la ORR que uno dopado con un solo elemento.

ANODOS A BASE DE GRAFENO

Respecto a su uso en ánodos, es apreciable la gran superficie, la alta conductividad eléctrica y los sitios de anclaje. Estas características pueden facilitar la movilidad de la carga en la oxidación de combustible y aumentar la dispersión del metal noble.

MEMBRANAS A BASE DE GRAFENO

En una pila de combustible, los electrolitos necesitan aislamiento eléctrico, alta conductividad iónica y permeabilidad baja para los reactivos.

Actualmente, la membrana polimérica que más se emplea en las pilas PMFC es Nafion.

Esta membrana tiene una alta estabilidad química y una alta conductividad de protones.

Se ha experimentado con materiales a base de grafeno como rellenos con el fin de mejorar la conductividad iónica y reducir la permeabilidad a los gases de las membranas poliméricas.

Se ha experimentado con dos tipos de grafeno:

- Membrana con óxido de grafeno: aunque el grafeno monocapa tiene una gran conductividad protónica a una temperatura alta, debido a que posee una alta conductividad eléctrica, dificulta su utilización directa como un material para las membranas de una pila de combustible. Sin embargo, el óxido de grafeno es un material muy prometedor para esta aplicación ya que tiene propiedades de aislante eléctrico, es impermeable a los gases y posee hidrofilia.
- Membranas de polímero modificado con grafeno: Las membranas compuestas se ha demostrado que tienen una menor permeabilidad a los gases, una mayor resistencia mecánica, una mayor conductividad iónica y una mayor estabilidad química que las membranas poliméricas convencionales. También se ha visto que el grafeno puede mejorar significativamente las propiedades mecánicas de las membranas poliméricas.

PLACAS BIPOLARES A BASE DE GRAFENO

Las placas bipolares se encargan de la recolección de corriente, la distribución de gas y calor y, como soporte mecánico. La idea es que las placas bipolares posean una alta conductividad eléctrica y térmica, una baja permeabilidad a los gases, una baja resistencia al contacto interfacial, una alta resistencia a la corrosión, peso ligero, una alta resistencia mecánica y un bajo coste.

Actualmente, el grafito es el material más usado en placas bipolares debido a su alta resistencia a la corrosión y una buena conductividad. Sin embargo presenta el inconveniente de que su resistencia mecánica es muy baja y su coste de fabricación es elevado.

Las placas bipolares mecánicas presentan una alta resistencia mecánica y una alta conductividad eléctrica, pero su punto débil es que su resistencia a la corrosión en un entorno ácido no es aceptable.

Estas desventajas han hecho que se promueva la investigación de placas bipolares alternativas con modificación de grafeno.

El grafeno se ha utilizado como capa protectora de placas bipolares metálicas debido a su carácter anticorrosivo.

Los materiales a base de grafeno tienen aplicaciones como rellenos en placas bipolares poliméricas altamente conductoras.

Se ha observado que la presencia de óxido de grafeno en las placas bipolares compuestas ayudó a mejorar la adhesión interfacial entre el metal y el polímero y, además, también evitó la penetración de especies corrosivas.

CONCLUSIONES

Del estudio realizado, se puede determinar que la conductividad de protones del grafeno y del óxido de grafeno no es lo suficientemente buena como para su aplicación en pilas de combustible.

Sin embargo, cuando se usan materiales a base de grafeno, como por ejemplo rellenos en membranas poliméricas, se aprecia un buen equilibrio entre las propiedades de la barrera y la conductividad de protones.

Aunque, en cualquier caso, resulta necesario experimentar más con este tipo de soluciones.

La experimentación de los electrocatalizadores a base de grafeno se realizó únicamente en media celda, por lo tanto, no se pueden extrapolar los resultados a condiciones operativas.

También, la permeabilidad y la conductividad de membranas basadas en grafeno y la resistencia a la corrosión de las placas bipolares que contienen grafeno deben probarse en entornos reales, ya que hasta ahora solo se ha experimentado con ellas en condiciones de simulación.

Respecto a la comercialización de los materiales a base de grafeno, su principal problema es la estabilidad, tanto química como mecánica, ya que la vida útil observada en este tipo de materiales es mucho menor que la deseada en aplicaciones comerciales.

En lo relativo a su comercialización, el coste de producción de estos materiales todavía es un poco elevado ya que hay que tener en cuenta los costes de síntesis, almacenamiento y procesamiento de los materiales a base de grafeno. Aún están pendientes algunos esfuerzos para transformar un proceso de laboratorio a una producción a gran escala.

No obstante, el aumento de comercialización del grafeno conlleva un aumento de la producción y, por lo tanto, una reducción de los precios.

Como último apunte, decir que los materiales a base de grafeno solo se han aplicado en pilas de combustible de baja temperatura. Pero, la excelente

estabilidad térmica del grafeno lleva a poder afirmar que se trata de un material prometedor para las pilas de combustible de alta temperatura.

8- CONCLUSIONES Y TENDENCIAS FUTURAS

La pila de hidrógeno supone una forma de conseguir energía de forma limpia y eficaz. La utilización de la pila de hidrógeno en aplicaciones motrices, como por ejemplo, en los automóviles, se consigue eliminar el problema que genera la producción y reciclaje de las baterías de los coches eléctricos. Asimismo, con ellas, se consigue aprovechar el gran rendimiento que proporciona el uso de un motor eléctrico en vez de un motor de combustión.

No obstante, el principal problema se centra en el transporte y almacenamiento de hidrógeno

En definitiva, las pilas de hidrógeno cada vez van adquiriendo mayor fuerza en una generación de energía cada vez más limpia.

Aun así, es necesario avanzar más en la investigación, para conseguir la producción de pilas de hidrógeno en masa, de forma sostenible y, económica.

8.1- PEMFC

Como se ha expuesto en el punto 4.1 de la presente revisión, el principal problema que plantean este tipo de pilas es el uso de platino en el catalizador. Por ello, habría que disminuir la carga de platino para disminuir su coste.. Se ha probado el uso de catalizadores sin PGM y, alcanzan hasta un 30% de la actividad que tienen los catalizadores PGM.

A lo largo del punto 4.3, se expone que existe una gran diversidad de materiales a la hora de fabricar placas bipolares. Sin embargo, es necesario en el futuro investigar acerca de placas bipolares que tengan una buena resistencia a la corrosión y, a la vez, una buena conductividad eléctrica.

En relación con lo expuesto en el apartado 4.2.2, hay varios métodos para la fabricación de las membranas. Encontramos los CCS y los CCM. Tras varias investigaciones, se ha visto que los CCM poseen ventajas respecto a los CCS y, por eso, son los métodos más usados en la actualidad. Dentro de los CCM también hay diversos métodos y cada uno de ellos afecta de diferente forma al rendimiento de la pila de hidrógeno.

En cuanto a los medios de fabricación de la membrana, conviene estudiar la forma de minimizar los pasos de procesamiento a la vez que se mantiene el rendimiento de la pila de combustible.

También se debe analizar si resulta posible adaptar una técnica híbrida entre CCM y CCS para obtener las ventajas que proporciona cada uno de estos.

De igual modo, se debe investigar acerca de la tendencia de la demanda del mercado, mediante la introducción de técnicas de fabricación que sean ajustables y flexibles.

Respecto a los electrodos, como se ha precisado en el punto 4.5, resultaría útil el conseguir disminuir la carga de Pt. Se ha visto que los materiales que no son del grupo PGM tienen ciertos nichos de mercado que se pueden aprovechar. Hay que investigar, acerca de nuevos métodos de fabricación, como puede ser la impresión 3D, para conseguir una reducción tanto en los costes como en los tiempos de producción.

8.2- AEMFC

Se trata de un tipo de pilas que surgieron en la década de los años 50, siendo la AFC, pero no tener mucho éxito en el mercado, se introdujo la membrana de intercambio aniónico, lo cual derivó a las AEMFC.

Este tipo de pila está ganando mucha popularidad recientemente, pero todavía cuenta con grandes desafíos.

Como se ha precisado en el apartado 5.2 de este trabajo, en los electrodos, al igual que en PEMFC también se tiene que realizar un esfuerzo para disminuir las cargas de platino.

En los electrocatalizadores de ánodo, la mejora pasa por investigar materiales que consigan mejorar la actividad de oxidación y a la vez minimicen el envenenamiento por CO. Y es que, todavía no se ha descubierto un material que consiga hacer obsoletos a los metales nobles.

Respecto a los electrocatalizadores cátodo, hay que centrar la investigación en mejorar el rendimiento, ya que la ORR, actualmente, tiene una cinética muy lenta.

A diferencia de las PEMFC, en este tipo de pila se pueden disminuir mucho las cargas de metales PGM debido a que hay menos corrosión al trabajar en ambientes más ácidos.

A lo largo del apartado 5.4 de esta revisión, se expone que en lo relativo a las membranas, el principal desafío es conseguir mantener una alta conductividad a la vez que se tiene una alta resistencia mecánica.

Como se ha precisado en el apartado 5.5 de esta revisión, el mayor desafío de este tipo de pilas es, sin ninguna duda, la durabilidad, ya que pasadas 200 horas de funcionamiento disminuye en gran medida el rendimiento de este tipo de pilas. Para conseguir mejorarla, hay que lograr el desarrollo en los AEM, en el ionómero, en los catalizadores y en la fabricación.

Este tipo de pilas no ha conseguido aún la producción en masa, pero, a pesar de ello, presentan grandes ventajas respecto a las PEMFC, pues permite fabricarla con materiales menos costosos.

También resulta necesario encontrar una membrana que sea lo suficientemente delgada como para poder entregar una adecuada densidad de corriente y, además, poder alcanzar el suficiente tiempo de vida útil.

8.3- PAFC

Las investigaciones acerca de este tipo de pila no siguen en activo, puesto que se trata de un tipo de pila que tiene un elevado coste y, no proporciona un gran rendimiento. Además, es un tipo de pila para aplicaciones estáticas.

Ahora bien, para que este tipo de pilas llegue a comercializarse, sería necesario que en la investigación se diesen grandes avances, por lo que, en comparación con sus competidores, parece difícil que puedan tener un futuro.

8.4- GRAFENO EN PILAS DE COMBUSTIBLE

En los últimos tiempos, el grafeno ha ido adquiriendo un gran interés en el mundo tecnológico, por lo que se han realizado experimentaciones acerca de sus funcionalidades en una pila de combustible.

La conductividad de protones del grafeno y del óxido de grafeno no es lo suficientemente buena como para su aplicación en pilas de combustible. Sin embargo, cuando se usan materiales a base de grafeno, como por ejemplo, rellenos en membranas poliméricas, se puede apreciar un buen equilibrio entre las propiedades de la barrera y la conductividad de protones. No obstante, resulta necesario experimentar más con este tipo de soluciones.

Respecto a la comercialización de los materiales a base de grafeno, el principal problema que plantean es la estabilidad, tanto química como mecánica, pues la vida útil observada en este tipo de materiales es mucho menor que la deseada en aplicaciones comerciales.

Por último, la excelente estabilidad térmica del grafeno permite afirmar que se trata de un material prometedor para las pilas de combustible de alta temperatura.

9- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kau, Manmeet, **Review on hydrogen storage materials and methods from an electrochemical viewpoint**, JOURNAL OF ENERGY STORAGE 23, Junio 2019, páginas 234-249.
- [2] Tang, Aubrey; Crisci Louis; Bonville Leonard; Jankovic Jasna, **An overview of bipolar plates in proton exchanges membrane fuel cells**, JOURNAL OF RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY 13, Marzo 2020, artículo número 022701. CERRADO
- [3] Kim, Yu Seung, **Polymer Electrolytes with High Ionic Concentration for Fuel Cells and Electrolyzers**, ACS APPLIED POLYMER MATERIALS 3, Marzo 2021, páginas 1250-1270.
- [4] Wang, Chenyu; Spendelow, Jacob S., **Recent developments in Pt-Co catalysts for proton-exchange membrane fuel cells**, CURRENT OPINION IN ELECTROCHEMISTRY 28, Agosto 2021, artículo número 100715.
- [5] Bohackova, Tereza; Ludvik, Jakub; Kouril, Milan, **Metallic Material Selection and Prospective Surface Treatments for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Bipolar Plates-A Review**, MATERIALS 14, mayo 2021, artículo número 2682.
- [6] Dai, Junming; Zhang, Yu; Wang, Gang; Zhuang, Yongbing, **Structural architectures of polymer proton exchange membranes suitable for high-temperature fuel cell applications**, SCIENCE CHINA-MATERIALS 65, febrero 2021, páginas 273-297.
- [7] Yuan, Xiao-Zi; Nayoze-Coynel, Christine; Shaigan, Nima; Fisher, David; Zhao, Nana ;Zamel, Nada; Gazdzicki, Pawel; Ulsh, Michael; Friedrich, Kaspar Andreas; Girard, ; Groos, Ulf, **A review of functions, attributes, properties and measurements for the quality control of proton exchange membrane fuel cell components**, JOURNAL OF POWER SOURCES 491, abril 2021, artículo número 229540.
- [8] Suter, Theo A. M.; Smith, Keenan; Hack, Jennifer; Rasha, Lara; Rana, Zahra; Angel, Gyen Ming A; Shearing, Paul R.; Miller, Thomas S.; Brett, Dan J. L., **Engineering Catalyst Layers for Next-Generation Polymer Electrolyte Fuel Cells: A Review of Design, Materials, and Methods**, ADVANCED ENERGY MATERIALS 11, octubre 2021, artículo número 2101025.
- [9] Sazali, Norazlianie; Wan Salleh, Wan Norharyati; Jamaludin, Ahmad Shahir; Mhd Razali, Mohd Nizar, **New Perspectives on Fuel Cell Technology: A Brief Review**, MEMBRANES 10, mayo 2020, artículo número 99.

- [10] Escorihuela, Jorge; Olvera-Mancilla, Jessica; Alexandrova, Larissa; del Castillo, L. Felipe; Compan, Vicente, **Recent Progress in the Development of Composite Membranes Based on Polybenzimidazole for High Temperature Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Applications**, POLYMERS 12, septiembre 2020, artículo número 1861.
- [11] Shi, Nai; Xie, Yun; Yang, Yi; Xue, Shuangshuang; Li, Xinyu; Zhu, Kang; Huan, Daoming; Peng, Ranran; Xia, Changrong; Lu, Yalin, **Review of anodic reactions in hydrocarbon fueled solid oxide fuel cells and strategies to improve anode performance and stability**, MATERIALS FOR RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY 9, marzo 2020, artículo número 6.
- [12] Hou, Junbo; Yang, Min; Ke, Changchun; Wei, Guanghua; Priest, Cameron; Qiao, Zhi; Wu, Gang; Zhang, Junliang, **Platinum-group-metal catalysts for proton exchange membrane fuel cells: From catalyst design to electrode structure optimization**, ENERGYCHEM 2, enero 2020, artículo número 100023.
- [13] Su, Hanrui; Hu, Yun Hang, **Recent advances in graphene-based materials for fuel cell applications**, ENERGY SCIENCE & ENGINEERING 9, julio 2021, páginas 958-983.
- [14] Xiao, Tao; Wang, Ranran; Chang, Zhou; Fang, Zhongwei; Zhu, Zuolei; Xu, Chenxi, **Electrolyte membranes for intermediate temperature proton exchange membrane fuel cell**, PROGRESS IN NATURAL SCIENCE-MATERIALS INTERNATIONAL 30, diciembre 2020, página 743-750.
- [15] Gittleman, Craig S.; Kongkanand, Anusorn; Masten, David; Gu, Wenbin, **Materials research and development focus areas for low cost automotive proton-exchange membrane fuel cells**, CURRENT OPINION IN ELECTROCHEMISTRY 18, diciembre 2019, páginas 81-89.
- [16] Sun, Xinwei; Simonsen, Stian Christopher; Norby, Truls; Chatzidakis, Athanasios, **Composite Membranes for High Temperature PEM Fuel Cells and Electrolysers: A Critical Review**, MEMBRANES 9, julio 2019, artículo número 83.
- [17] Meng, Yuqing; Gao, Jun; Zhao, Zeyu; Amoroso, Jake; Tong, Jianhua; Brinkman, Kyle S., **Review: recent progress in low-temperature proton-conducting ceramics**, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 54, julio 2019, páginas 9291-9312.
- [18] Rivard, Etienne; Trudeau, Michel; Zaghbi, Karim, **Hydrogen Storage for Mobility: A Review**, MATERIALS 12, junio 2019, artículo número 1973.

- [19] Molmen, L.; Eiler, K.; Fast, L.; Leisner, P.; Pellicer, E., **Recent advances in catalyst materials for proton exchange membrane fuel cells**, APL MATERIALS 9, abril 2021, artículo número 040702.
- [20] Shao, Yuyan; Yin, Geping; Wang, Zhenbo; Gao, Yunzhi, **Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges**,
- [21] Song, Yuxi; Zhang, Caizhi; Ling, Chun-Yu; Han, Ming; Yong, Rui-Yuan; Sun, Deen; Chen, Jinrui, **Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell**, INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, noviembre 2020, páginas 29832-29847
- [22] Borup, Rodney L.; Kusoglu, Ahmet; Neyerlin, Kenneth C.; Mukundan, Rangachary; Ahluwalia, Rajesh K; Cullen, David A.; More, Karren L.; Weber, Adam Z.; Myers, Deborah J., **Recent developments in catalyst -related PEM fuel cell durability**, CURRENT OPINION IN ELECTROCHEMISTRY, junio 2020, páginas 192-200.
- [23] Sammes, N; Bove, R; Stahl, K, **Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications**, CURRENT OPINION IN SOLID STATE & MATERIALS SCIENCE, octubre 2004, páginas 372-378
- [24] M. Neergat; A. K. Shukla, **A high-perormance phosphoric acid fuel cell**, Journal of Power Sources 102, diciembre 2001, páginas 317-321.
- [25] Majlan, E; Rohendi, D; Daud, W; Husaini, T; Haque, M, **Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review**, Renewable and Sustainable Energy Reviews 89, junio 2018, páginas 117-134
- [26] Lei Xing; Widong Shi; Huaneng Su; Qian Xu, Prodip k.Das; Baodong Mao; Keith Scott, **Membrane electrode assemblies for PEM fuel cells:A review of functional graded design and optimization**, Energy 177, junio 2019, páginas 445-464
- [27] Young Jun Yoon; Tae-Ho Kim; Sang Un Kim; Duk Man Yu; Young Taik Hong, **Low temperature decal transfer method for hydrocarbon membrane based membrane electrode assemblies in polymer electrolyte membrane fuel cells**, Journal of Power Sources 196, noviembre 2011, páginas 9800-9809.
- [28] Gaetano Squadrito, **Preparation of MEA**, Fuel Cells and Hydrogen, 2018, páginas 117-138
- [29] D. Rohendi; E.H. Majlan; A.B: Mohamad; W.R.W Daud; A.a.H. Kadhum; L.K. Shyuan, **Effects of temperature and backpressure on the performance**

degradation of MEA in PEMFC, International Journal of Hydrogen Energy 40, septiembre 2015, páginas 10960-10968.

[30] Shouwen Shi; Xiaoyi Sun; Qiand Lin; Jian Chen; Yuanjie Fu; Xiadong Hong; Cong Li; Xiang Guo; Gang Chen; Xu Chen, **Fatigue crack propagation behavior of fuel cell membranes after chemical degradation**, International Journal of Hydrogen Energy 45, octubre 2020, páginas 27653-27664.

[31] H.S. Thiam; W.R.W. Daud; S.K. Kamarudin; A.B. Mohammad; A.A.H. Kadhum; K.S. Loh; E.H. Majlan, **Overview on nanostructured membrane in fuel cell applications**, International Journal of Hydrogen Energy 36, febrero 2011, páginas 3187-3205.

[32] Haolin Tang; Shen Peikang; San Ping Jiang; Fang Wang; Mu Pan, **A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells**, Journal of Power Sources 170, junio 2007, páginas 85-92.

[33] Adriano C. Fernandes; Edson Antonio Ticianelli, **A performance and degradation study of Nafion 212 membrane for proton exchange membrane fuel cells**, Journal of Power Sources 193, septiembre 2009, páginas 547-554.

[34] Lei Chen; Xing Xiang; Shanyou Wang; Wenquan Tao, **Effects of Pt particle on structure and protons transport of Nafion membrane**, International Journal of Heat and Mass Transfer 148, febrero 2020.

[35] Paul C. Okonkwo; Ikram Ben Belgacem; Wilfred Emori; Paul C. Uzoma, **Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review**, International Journal of Hydrogen Energy 46, Agosto 2021, páginas 27956-27973.

[36] D.K. Madheswaran; A. Jayakumar, **Recent advancements of non-platinum based catalyst electrode material for polymer electrolyte membrane fuel cells: a mini techno-economic review**, Bulletin of Materials Science 44, 2021, artículo número 287.

[37] Rodney L. Borup; Ahmet Kusoglu; Kenneth C. Neyerlin; Rangachary Mukundan; Rajesh K. Ahluwalia; David A. Cullen; Karren L. More; Adam Z. Weber; Deborah J. Myers, **Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability**, Current Opinion in Electrochemistry 21, junio 2020, páginas 192-200.

[38] Lujin Pan; Sebastian Ott; Fabio Dionigi; Peter Strasser, **Current challenges related to the deployment of shape-controlled Pt alloy oxygen reduction reaction nanocatalysts into low Pt-loaded cathode layers of proton exchange membrane fuel cells**, Current Opinion in Electrochemistry 18, diciembre 2019, páginas 61-71.

- [39] Mark K. Debe, **Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells**, Nature 486, 2012, páginas 43-51.
- [40] Shengsheng Zhang; Hong Zhu; Hongmei Yu; Junbo Hou; Baolian Yi; Pingwen Ming, **The oxidation resistance of tungsten carbide as catalyst support for the Proton Exchange Membrane Fuel Cells**, Chinese Journal of Catalysis 28, febrero 2007, páginas 109-111.
- [41] T.B. Ferriday; P.H. Middleton, **Alkaline fuel cell technology – A review**, International Journal of Hydrogen Energy 46, mayo 2021, páginas 18489-18510.
- [42] Li. Dongguo; Chung Hoon T.; S. Maurya; I. Matanovic; K. Yu Seung, **Impact of ionomer adsorption on alkaline hydrogen oxidation activity and fuel cell performance**, Current Opinion in Electrochemistry 12, diciembre 2018, páginas 189-195.
- [43] Wei You; K.J.T Noonan; G.W. Coates, **Alkaline-stable anion exchange membranes: A review of synthetic approaches**, Progress in Polymer Science 100, enero 2020 artículo número 101177.
- [44] V. Vijayakumar; S. Yong Nam, **Recent advancements in applications of alkaline anion exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 70, febrero 2019, páginas 70-86.
- [45] G. Merle; M. Wessling; K. Nijmeijer, **Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review**, Journal of Membrane Science 377, julio 2011, páginas 1-35.
- [46] Nanjun Chen; Young Moo Lee, **Anion exchange polyelectrolytes for membranes and ionomers**, Progress in Polymer Science 113, febrero 2021, artículo número 101345.
- [47] Y.S.Li; T.S: Zhao, **A high-performance integrated electrode for anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells**, International Journal of Hydrogen Energy 36, julio 2011, páginas 7707-7713.
- [48] Jia Ma; Yogeshwar Sahai, **Effect of electrode fabrication method and substrate material on performance of alkaline fuel cells**, Electrochemistry Communications 30, mayo 2013, páginas 63-66.
- [49] Saadia Hanif; Naseem Iqbal; Xuan Shi; Tayyaba Noor; Ghulam Ali; A.M. Kannan, **NiCo-N-doped carbon nanotubes based cathode catalyst for alkaline membrane fuel cell**, Renewable Energy 154, julio 2020, páginas 508-516.
- [50] Sujoy Sarkar; Shubham Patel; S. Sampath, **Efficient oxygen reduction activity on layered palladium phosphosulphide and its application in alkaline fuel cells**, Journal of Power Sources 445, enero 2020, artículo número 227280.

- [51] Yuanyuan Cong; Baolian Yi; Jujiang Song, **Hydrogen oxidation reaction in alkaline media: From mechanism to recent electrocatalyst**, Nano Energy 44, febrero 2018, páginas 288-303.
- [52] Shimshon Gottesfeld; Dario R. Dekel; Miles Page; Chulsung Bae; Yushan Yan; Piotr Zelenay; Yu Seung Kim, **Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges**, Journal of Power Sources 375, enero 2018, páginas 170-184.
- [53] William E. Mustain; Mrian Chatenet; Miles Page; Yu Seung Kim, **Durability challenges of anion exchange membrane fuel cells**, Energy & Environmental Science 13, septiembre 2020, páginas 2805-2838.
- [54] Masa Hren; Mojca Bozic; Darinka Fakin; Karin Stana Kleinschek; Selestina Gorgieva, **Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels**, Sustainable Energy & Fuels 5, febrero 2021, páginas 604-637.
- [55] Z.F. Pan; L. An; T.S. Zhao; Z.K. Tang, **Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells**, Progress in Energy and Combustion Science 66, mayo 2018, páginas 141-175.
- [56] Z.F. Pan; R. Chen; L. An; Y.S. Li, **Alkaline anion exchange membrane fuel cells for cogeneration of electricity and valuable chemicals**, Journal of Power Sources 365, octubre 2017, páginas 430-445.
- [57] Shuaiba Samad; Kee Shyuan Loh; Wai Yin Wong; Tian Khoon Lee; Jaka Sunarso; Seng Tong Chong; Wan Ramli Wan Daude, **Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalyst in fuel cells**, International Journal of Hydrogen Energy 43, abril 2018, páginas 7823-7854.
- [58] D.K. Madheswaran; A- Jayakumar, **Recent advancements on non-platinum based catalyst electrode material for polymer electrolyte membrane fuel cells: a mini techno-economic review**, Bulletin of Materials Science 44, diciembre 2021, artículo número 287.
- [59] B.H. Lim; E.H. Majlan; A. Tajuddin; T. Husaini; W. R. W. Daud; N.A.M. Radzuan; M. A. Haque, **Comparison of catalyst-coated membranes and catalyst-coated substrate for PEMFC membrane electrode assembly: A review**, Chinese Journal of Chemical Engineering 33, mayo 2021, páginas 1-16.
- [60] T. Reshetenko; G. Randolph; M. Oddgaard; B. Zulevi; A. Serov; A. Kulikovskiy, **The Effect of Proton Conductivity of Fe-N-C Based Cathode on PEM Fuel Cell Performance**, Journal of the Electrochemical Society 167, abril 2020, artículo número 084501.
- [61] Massimiliano Cimenti; Dmitri Bessarabov; Mickey Tam; Jurgen Stumper, **Investigation of Proton Transport in the Catalyst Layer of PEM Fuel Cells by**

Electrochemical Impedance Spectroscopy, The Electrochemical Society 28, 210, artículo número 23.

[62] Tatyana Reshetenko; Andrei Kulikovsky, **Impedance Spectroscopy Characterization of Oxygen Transport in Low- and High-Pt Loaded PEM Fuel Cells**, Journal of the Electrochemical Society 164, diciembre 2017, artículo número 14.

[63] Yuxiu Liu; Chinxin Ji; Wenbin Gu; Jacob Jorne; Hubert A. Gasteiger, **Effects of Catalyst Carbon Support on Proton Conduction and Cathode Performance in PEM Fuel Cells**, Journal of the Electrochemical Society 158, abril 211, artículo número 6.

[64] Tatyana Reshetenko, Alexey Serov; Andrei Kulikovsky; Plamen Atanassov, **Impedance Spectroscopy Characterization of PEM Fuel Cells with Fe-N-C Based Cathodes**, Journal of the Electrochemical Society 166, junio 2019, artículo número 10.

[65] Lin Wang; Attila Husar; Tianhong Zhou; Hongtan Liu, **A parametric study of PEM fuel cell performances**, International Journal of Hydrogen Energy 28, noviembre 2003, páginas 1263-1272.

[66] Mehdi Amirinejad; Soosan Rowshanzamir; Mohammad H. Eikani, **Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell**, Journal of Power Sources 161, octubre 2006, páginas 872-875

[67] https://es.wikipedia.org/wiki/Pila_de_combustible

[68] <https://en.wikipedia.org/wiki/Alkali>

[69] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/hydrophilic>

[70] <https://www.cnh2.es/pilas-de-combustible/>

[71]

[http://www.instalacionesindustriales.es/documentos/divrenovables/cuadern o HIDROGENO.pdf](http://www.instalacionesindustriales.es/documentos/divrenovables/cuadern_o_HIDROGENO.pdf)

[72] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/tetramethylammonium>

[73] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/dew-point>

[74] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/ethylene-glycol>

[75] <https://es.wikipedia.org/wiki/Palygorskita>

[76] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/liquid-nitrogen>

[77] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/mitigation-strategy>

10- SIGLAS

- ORR → Reacción de reducción de oxígeno.
- HRR → Reacción de oxidación del hidrógeno.
- HT-PEMFC → PEMFC que trabajan a altas temperaturas.
- CB → Negro de Humo o negro de carbón.
- CNS → Nanoesferas de carbono.
- PBI → Polibencimidazol.
- IEC → Capacidad de intercambio iónico.
- HR → Humedad relativa.
- PGM → Metales del grupo platino.
- GDE → Electrodo de difusión de gas.
- GDL → Capa de difusión de gas.
- CCM → Membrana recubierta de catalizador.
- PPO → Óxido de p-fenileno.
- PPD → Densidad de potencia máxima.
- IPA → Alcohol isopropílico.
- PBI → Fibra de polibencimidazol
- CCM → Membranas recubiertas de catalizador.
- CCS → Sustratos recubiertos de catalizador.
- IP → Potencia-densidad de corriente.
- IV → Densidad-voltaje de corriente.
- EG → Etilenglicol.
- PTFE → Politetrafluoroetileno.
- CCM-DT → MEA que ha sido fabricado por transferencia de calcomanías CCM.
- CCM-DS → MEA que ha sido fabricado por rociado directo CCM.
- AEM → Membrana de intercambio aniónico
- PPD → Densidad de potencia pico.
- MEA → Membrana de conjunto de electrodos.