

Caracterización 'In Situ' de una Pila de Combustible Polimérica mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

'In Situ' Characterization of a Polymer Fuel Cell by Electrochemical Impedance Spectroscopy

C. del Río

Inst. de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC) Juan de la Cierva, 3, 28006, Madrid

Abstract

In order to improve the durability and reliability of polymer fuel cells (PEMFCs) towards their final entry into the energy market is essential to have adequate electrochemical characterization techniques to analyze and quantify the different potential losses during operation. The overall performance of a fuel cell cannot be determined simply by summing the performances of its individual components. Besides the losses due to the components themselves, the interfaces between components also contribute significantly to the final behavior. Therefore it is very useful to characterize the stack under real operating conditions (in situ characterization).

Resumen

Contar con técnicas de caracterización electroquímica que nos permitan analizar y cuantificar las diferentes pérdidas de potencial que se producen durante su funcionamiento resulta fundamental para mejorar la durabilidad y fiabilidad de las pilas de combustible poliméricas (PEMFCs) de cara a su definitiva introducción en el mercado. Es importante tener en cuenta que el rendimiento global de una pila de combustible no puede determinarse simplemente combinando el de sus componentes por separado ya que, además de las pérdidas de voltaje debidas a los propios componentes, las interfases entre ellos contribuyen de forma muy significativa en el comportamiento final. Por eso resulta muy útil caracterizar la pila una vez montada y mientras está funcionando, es decir, en condiciones reales de operación (caracterización electroquímica in situ).

1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La aplicación de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a la caracterización de pilas PEMFC [1-3] presenta importantes y numerosas ventajas: proporciona información sobre la pila que ayuda a optimizar su estructura y a elegir las mejores condiciones experimentales de funcionamiento. También permite modelar el sistema con el circuito equivalente que proporcione los valores de ciertos parámetros electroquímicos relacionados con los diferentes procesos que ocurren en la pila. Y, por último, EIS permite relacionar los problemas observados durante el funcionamiento con los elementos de la celda que los causan siendo posible identificar las contribuciones individuales de cada componente a la impedancia total de la pila, desde procesos de transferencia de carga a procesos de transferencia de masa.

Al igual que la resistencia, la impedancia Z es una medida de la capacidad de un sistema para impedir el paso de la corriente eléctrica. Sin embargo, y a diferencia de la resistencia, la impedancia se encarga de aquellos casos en que este impedimento al paso de la corriente es dependiente del tiempo [4]. Según la ley de Ohm la resistencia viene dada por la relación

entre voltaje y corriente eléctrica $R = V/I$. De forma análoga, la impedancia vendrá dada por la relación entre el voltaje dependiente del tiempo y la corriente

eléctrica dependiente del tiempo $Z = V(t)/I(t)$. Generalmente, las medidas de impedancia se llevan a cabo aplicando un voltaje sinusoidal de pequeña amplitud y registrando la corriente respuesta que estará desfasada un cierto ángulo ϕ con respecto al estímulo eléctrico aplicado tal y como aparece representado en la Figura 1.

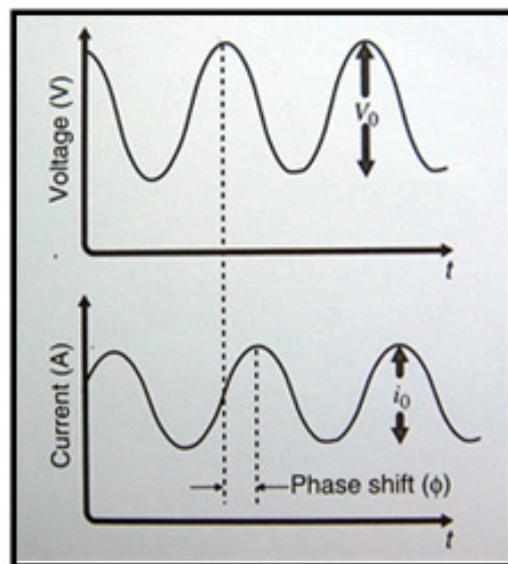


Figura 1. Perturbación sinusoidal del voltaje y respuesta sinusoidal de la corriente

Figure 1. Sinusoidal voltage disturbance and sinusoidal current response

Por tanto, la impedancia se puede escribir en términos de una componente real y una componente imaginaria y se puede representar como un vector en el plano complejo cuyo módulo se corresponde con el valor de la impedancia a unos determinados valores de frecuencia ω y ángulo de desfase ϕ .

$$Z = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \phi)}} = Z_0 e^{-j\phi} = Z_0 \cos \phi - j Z_0 \sin \phi = Z_{real} - j Z_{imag}$$

A las representaciones gráficas de los valores de $-Z_{imag}$ en el eje 'y' y Z_{real} en el eje 'x' a cada valor de frecuencia se las conoce como diagramas Nyquist. Otro tipo de gráficos muy utilizados son los diagramas Bode en los que se representan el logaritmo del módulo de la impedancia y el ángulo de desfase, ambos en función del logaritmo de la frecuencia (Figura 2).

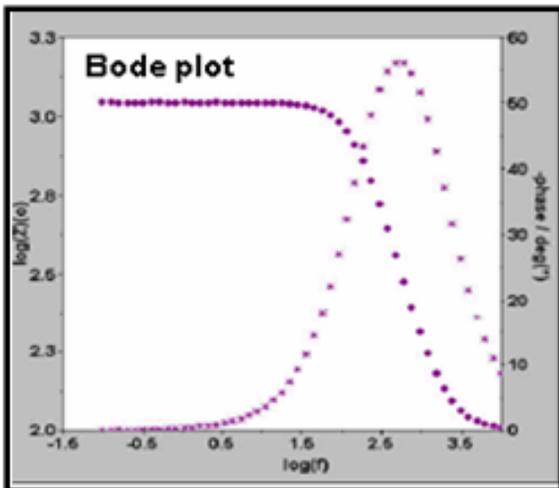
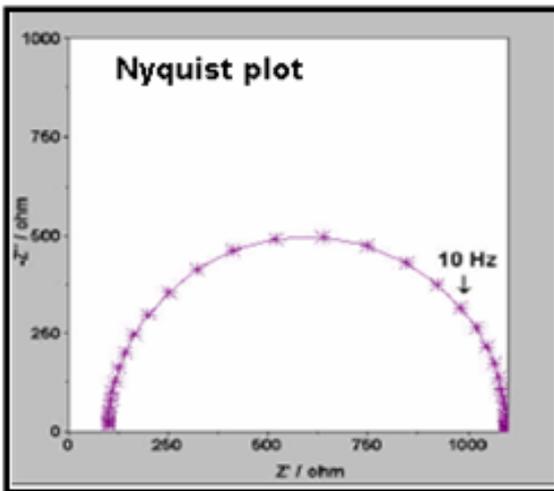


Figura 2. Diagrama de Nyquist (izquierda) y diagrama de Bode (derecha)

Figure 2. Nyquist diagram (left) and Bode diagram (right)

2. Circuitos equivalentes

Los procesos que ocurren en un determinado sistema electroquímico y, por tanto, también los que tienen lugar en el interior de una pila de combustible, se pueden modelar utilizando circuitos eléctricos equivalentes. En un sistema electroquímico tiene lugar, por una parte, el transporte de carga eléctrica que es un proceso limitante del flujo de la corriente, equivalente al concepto de resistencia y, por otra parte, existen interfases electrodo-electrolito que se comportan como condensadores eléctricos

o depósitos de carga. Mediante EIS es posible distinguir entre estos procesos que ocurren en el seno de un material y en sus interfases. Así, cuando el estímulo eléctrico que se aplica es de alta frecuencia los procesos que se manifiestan se caracterizan por su rapidez de respuesta (orientación dipolar, transporte de partículas cargadas...). Mientras que cuando la señal aplicada es de baja frecuencia también aparecen aquellos procesos más lentos (transferencia de carga en las interfases, procesos de transferencia de masa...). El único requisito para que aparezcan individualizados es una diferencia apreciable en el tiempo necesario para que las cargas perturbadas recuperen su situación de equilibrio, llamado tiempo de relajación [5,6]. Así, ajustando el espectro de impedancias de una pila de combustible a un buen circuito equivalente se puede extraer información muy útil sobre la cinética de las reacciones electroquímicas en ánodo y cátodo, la conducción protónica en la membrana y el transporte de masa [7-9].

A continuación se muestran los diferentes elementos de circuito usados para describir el comportamiento de una pila de combustible. El primero y más sencillo es una *resistencia* eléctrica. Como ya se ha comentado, la impedancia se expresa como una componente real

y otra imaginaria $Z = Z_0 \cos \phi - j Z_0 \sin \phi$. Para el caso más sencillo de una resistencia, la componente imaginaria de la impedancia es cero puesto que ϕ es cero y la impedancia no varía con la frecuencia. Así el diagrama Nyquist para una resistencia es un punto sobre el eje 'x' que se encuentra a una distancia del origen igual al valor de la resistencia R, es decir, $Z = R$ (Figura 3).

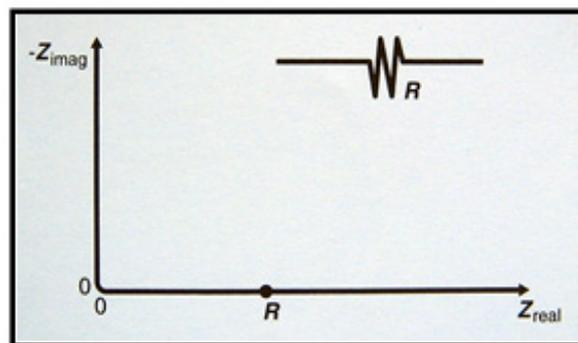


Figura 3. Diagrama Nyquist de una resistencia eléctrica

Figure 3. Nyquist diagram of an electrical resistance

El siguiente ejemplo es el de un *condensador* con una determinada capacidad C. La impedancia de un condensador es puramente imaginaria y la componente real es cero. La ecuación que relaciona el voltaje y la corriente para un condensador es $I = C \left(\frac{dV}{dt} \right)$; sustituyendo para

para un voltaje sinusoidal del tipo $V = V_0 e^{j\omega t}$ nos queda: $I(t) = C \frac{d(V_0 e^{j\omega t})}{dt} = C(j\omega)V_0 e^{j\omega t}$; por tanto, la impedancia en un condensador será:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{C(j\omega)V_0 e^{j\omega t}} = \frac{1}{j\omega C}$$

que en la representación Nyquist aparece como una recta situada sobre el eje $-Z_{imag}$ (Figura 4).

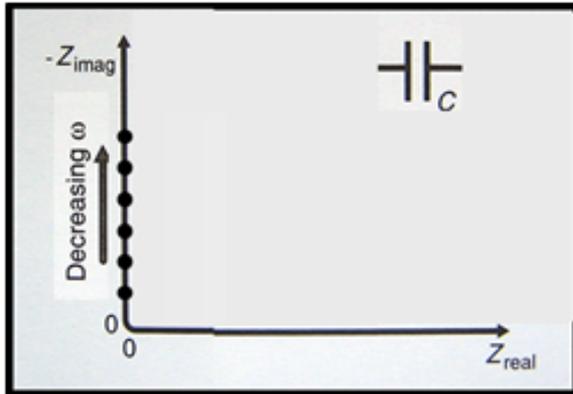


Figura 4. Diagrama Nyquist de un condensador
Figure 4. Nyquist diagram of a capacitor

Ahora vamos a colocar *resistencia y condensador en serie*. La impedancia en este caso vendrá dada por la suma de las impedancias de ambos elementos

$$Z_{serie} = Z_1 + Z_2 \text{ y será: } Z = R + \frac{1}{j\omega C}$$

El correspondiente diagrama Nyquist se puede ver en la figura 5.

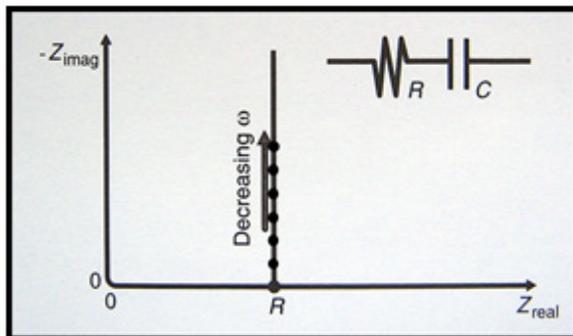


Figura 5. Diagrama Nyquist de una resistencia y un condensador colocados en serie
Figure 5. Nyquist diagram of resistor-capacitor in series combination

Cuando se aplica EIS a sistemas reales, raramente se observa la respuesta típica de un condensador ideal. La heterogeneidad del material, la posible existencia de varias fases o la presencia de fenómenos de difusión dan lugar a lo que se denominan *elementos de impedancia distributiva*. En la Figura 6 se muestra el diagrama de Nyquist Z para un condensador ideal

y el que se obtiene con elementos distributivos. Así como el condensador viene definido únicamente por el valor de la capacidad en faradios F, los elementos distributivos vienen definidos por la capacidad y por el parámetro n, que da idea de la inclinación de la recta en el plano $-Z_{imag}$ Z_{real} . El parámetro n es igual a

$$n = \frac{\alpha}{90}, \text{ siendo } \alpha \text{ el ángulo que forma la recta con}$$

el eje Z_{real} ; para un condensador ideal el valor de n es igual a la unidad, ya que el ángulo formado entre la recta y el eje Z_{real} es 90° . Un caso particular se presenta cuando n toma el valor $1/2$, y la recta forma un ángulo de 45° . En este caso el elemento distributivo se denomina *impedancia Warburg (W)* y tiene importancia debido a que permite extraer información sobre parámetros de difusión del material y por tanto, sobre el transporte de masa. El caso más general se tiene cuando n toma valores comprendidos entre 0 y 1 (distintos de $1/2$ y 1), entonces se denomina *elemento de fase constante (CPE)*, traducción del inglés 'constant phase element' y que se representa por la letra Q.

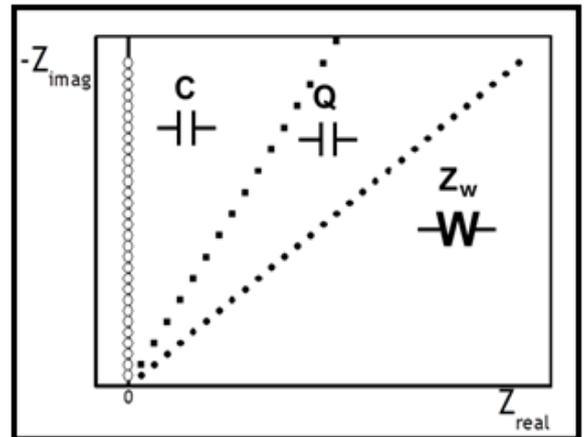


Figura 6. Diagrama Nyquist de un condensador C, un elemento de fase constante Q y una impedancia Warburg Z
Figure 6. Nyquist diagram of a capacitor (C), a constant phase element (Q) and a Warburg impedance (Z)

3. Resistencia y condensador en paralelo. Reacción electroquímica

Una vez descritos los elementos más básicos vamos a ver qué tipo de circuito modelaría el caso de una *reacción electroquímica*. En la Figura 7 se representa una interfase electrolito-electrodo en la que tiene lugar una reacción electroquímica durante la cual se producen dos procesos; por una parte, el transporte de carga de la propia reacción electroquímica cuya cinética viene representada por una determinada *resistencia (R_p)* y que, por tanto, nos informa sobre la resistencia de activación del electrodo y, por otra parte, tiene lugar una separación de cargas entre los iones y los electrones a lo largo de la interfase electrolito-electrodo que se conoce como *doble capa (double layer dl)* y que hace que ésta se comporte como un condensador. También se puede ver el diagrama Nyquist correspondiente

y el circuito equivalente formado por la resistencia R_f y el condensador C_{dl} colocados en paralelo. Al estar ambos elementos combinados en paralelo, la

impedancia total vendrá dada por $\frac{1}{Z_{paralelo}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}$

, para nuestro caso será $\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_f} + j\omega C_{dl}$ y, por tanto,

la impedancia se expresará según la ecuación:

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R_f} + j\omega C_{dl}}$$

Como se puede ver el espectro de impedancias toma la forma de un semicírculo cuyo primer corte con el eje x es cero y cuyo segundo corte con el eje x es R_{fj} . Así el diámetro del semicírculo nos informa sobre la cinética de la reacción electroquímica en la interfase. A frecuencias intermedias la impedancia presenta las dos componentes real e imaginaria. A la frecuencia correspondiente al máximo del semicírculo se cumple

que $\omega = \frac{1}{(R_f C_{dl})}$ y el valor C_{dl} se puede calcular.

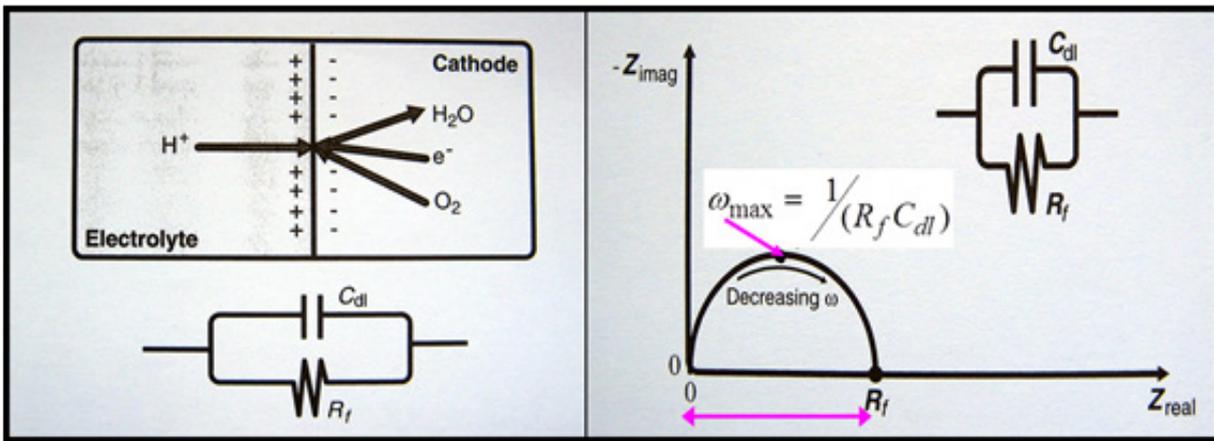


Figura 7. Esquema de la interfase electrodo-electrolito en una reacción electroquímica y circuito equivalente propuesto (izquierda). Diagrama Nyquist de una asociación resistencia-condensador en paralelo (derecha)

Figure 7. Scheme of an electrode-electrolyte interface in an electrochemical reaction and proposed equivalent circuit (left). Nyquist diagram of a resistor-capacitor in parallel association (right)

4. Espectroscopía de impedancia electroquímica y pilas de combustible poliméricas

Ahora vamos a suponer que tenemos una PEMFC que se ve afectada por las diferentes pérdidas de potencial que todos conocemos: pérdidas por activación en ánodo y cátodo, pérdidas óhmicas y pérdidas por transporte de materia la cual queremos estudiar mediante EIS [10].

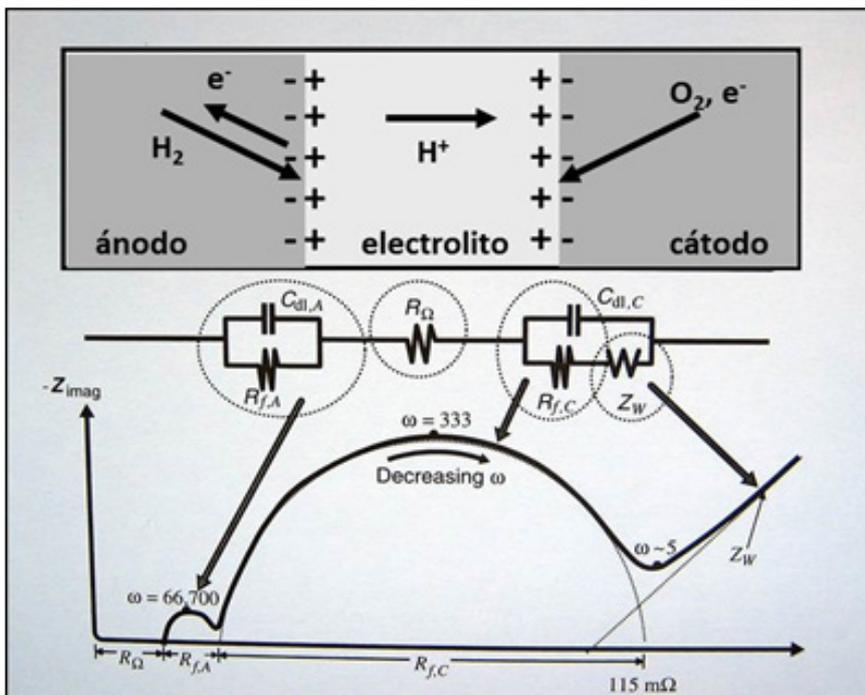


Figura 8. Esquema de pila de combustible PEMFC, circuito equivalente propuesto y diagrama de Nyquist

Figure 8. PEMFC fuel cell scheme, proposed equivalent circuit and Nyquist diagram

La Figura 8 muestra un esquema donde se recogen los diferentes procesos que se producen en ánodo, electrolito y cátodo; también aparecen el diagrama Nyquist y el circuito equivalente correspondiente que ajusta esos datos experimentales. El diagrama Nyquist muestra dos semicírculos muy claros seguidos de una recta en diagonal. Como vimos anteriormente, el primer semicírculo corresponde a un circuito resistencia-condensador (RC) en paralelo, cuya resistencia nos informa sobre la cinética de activación en el ánodo. Análogamente, el segundo semicírculo corresponde a otro circuito RC en paralelo y su valor de resistencia representa el impedimento a la transferencia de carga esta vez en el cátodo. Si nos fijamos en el tamaño de ambos semicírculos vemos como el segundo es considerablemente mayor que el primero lo cual indica que las pérdidas por activación en cátodo son mayores que en ánodo. Otro elemento del circuito a considerar es el valor de resistencia correspondiente al corte del espectro a altas frecuencias con el eje x que representa la

resistencia óhmica de la pila, es decir la resistencia iónica del electrolito. Por último, la línea recta que se observa en la zona de bajas frecuencias representa las pérdidas de voltaje por transporte de masa y en el circuito equivalente vienen modeladas por una impedancia Warburg (W).

Este ejemplo corresponde a una situación bastante ideal del comportamiento de la pila de combustible en el que se distinguen claramente ambos semicírculos. Sin embargo en muchas pilas reales lo que ocurre es que el semicírculo grande de las pérdidas catódicas enmascara al semicírculo pequeño de las pérdidas anódicas y esto puede ocurrir en mayor o menor grado según muestra la Figura 9. En ocasiones, cuando la resistencia R_a del ánodo es extremadamente pequeña, la constante de tiempo de respuesta se corresponde con frecuencias mucho más altas a las que los equipos son capaces de medir. Cuando esto ocurre, la impedancia correspondiente al ánodo no se puede determinar.

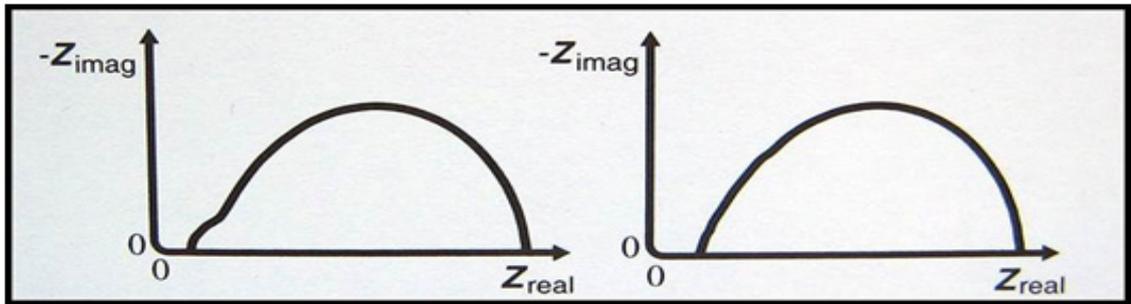


Figura 9. Ejemplos del enmascaramiento de la impedancia anódica por parte de la impedancia catódica
Figure 9. Examples of the anode impedance masking by the cathode impedance

También es interesante registrar el espectro de impedancia en diferentes puntos o zonas de la curva de polarización I-V ya que la respuesta no es la misma dependiendo de cuales sean las pérdidas de voltaje dominantes. La Figura 10 explica las diferentes situaciones. A bajas densidades de corriente (zona 'a' de la curva I-V) la cinética de los electrodos domina mientras que las pérdidas por transporte de masa son inexistentes. En esta situación el espectro de impedancias correspondería al espectro (a). A densidades de corriente intermedias (zona 'b' de la curva I-V), las pérdidas por activación de los

electrodos tienen menor importancia y siguen sin manifestarse las pérdidas por transporte de materia. El diagrama de Nyquist correspondiente a esta zona de la curva I-V sería el espectro (b). Por último, a altas densidades de corriente (zona 'c' de la curva I-V) R_a sigue disminuyendo, el semicírculo se hace todavía más pequeño que en el caso anterior y además las pérdidas por transporte de masa comienzan a manifestarse dando como respuesta una línea recta en diagonal en el espectro de impedancias, correspondiente a un elemento Warburg.

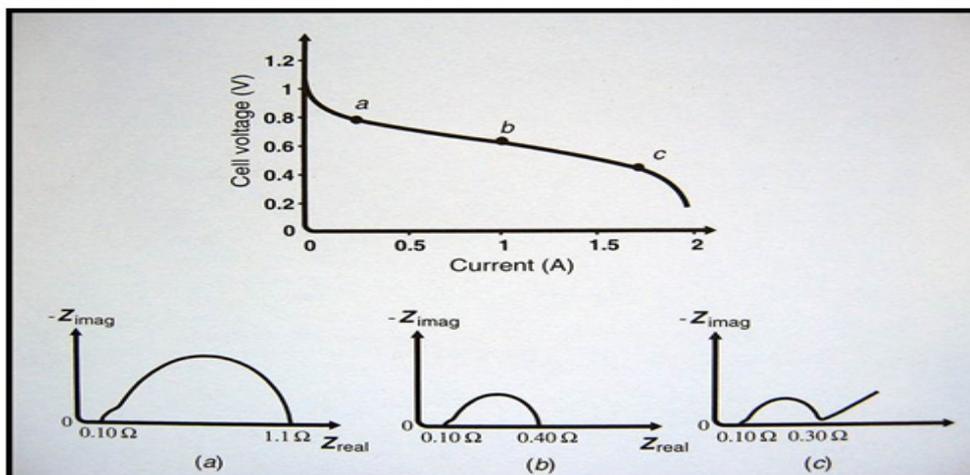


Figura 10. Caracterización de una monocelda PEMFC mediante EIS en diferentes zonas de la curva de polarización
Figure 10. Characterization of a single cell PEMFC by EIS in different zones of the polarization curve

Aunque EIS es sin duda una técnica de gran utilidad para el estudio de sistemas electroquímicos, no sólo pilas de combustible, también baterías, procesos de corrosión, electrodeposición, supercondensadores... el modelado por circuitos equivalentes tiene una importante limitación y es que diferentes circuitos eléctricos pueden ajustarse a los mismos datos experimentales. Así, por ejemplo este diagrama de Nyquist (Figura 11) presenta dos claros

semicírculos y, según lo que hemos visto hasta ahora, cada uno de ellos correspondería a una asociación RC en paralelo. Ahora bien, estas

asociaciones RC se pueden combinar entre sí hasta de tres maneras diferentes dando lugar a tres circuitos eléctricos completamente distintos y que son capaces todos ellos de ajustar correctamente los datos experimentales del espectro de impedancias. Por tanto, la espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica muy útil de la que se puede extraer mucha información pero al mismo tiempo es sumamente compleja y requiere caracterizar el sistema mediante otras técnicas complementarias para saber qué tipo de circuito equivalente es el más conveniente en cada caso.

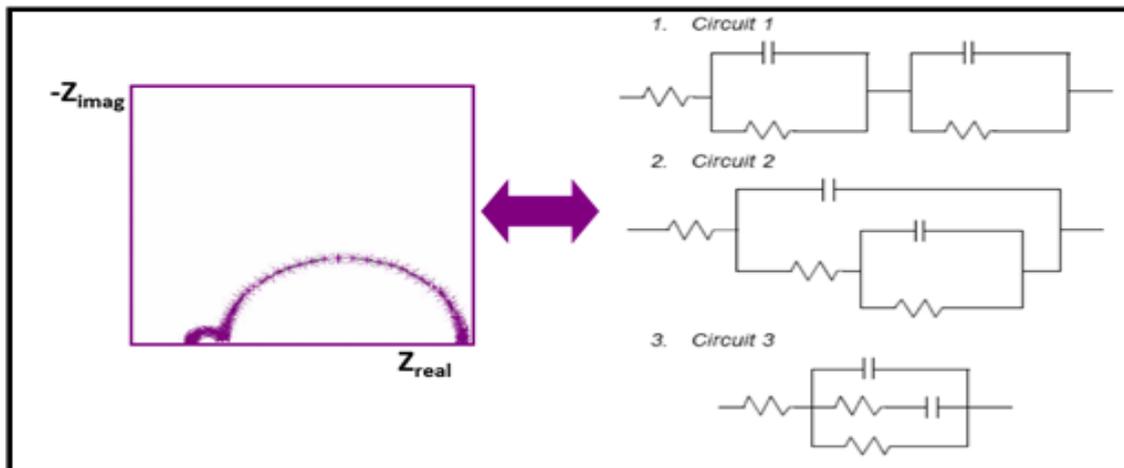


Figura 11. Limitaciones del modelado de circuitos equivalentes

Figure 11. Equivalent circuit modeling limitations

5. Conclusiones

Los procesos que ocurren durante el funcionamiento de una PEMFC y que quedan registrados en un espectro EIS se pueden modelar utilizando circuitos eléctricos equivalentes y así relacionar cada componente de la celda con las diferentes pérdidas de voltaje observadas: procesos de transferencia de carga, resistencia interna o procesos de transferencia de masa, pudiéndose así identificar problemas de funcionamiento con los elementos de la celda que los causan.

Por tanto, EIS como técnica de caracterización in situ proporciona información muy valiosa sobre la pila que ayuda a optimizar su estructura y a elegir las mejores condiciones experimentales aunque es necesario combinarla con otras técnicas de caracterización electroquímica complementarias.

6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PROTONCELL ENE2017-86711-C3-1-R y la Red de Excelencia REPICOMES ENE2017-90932-REDT.

7. Bibliografía

- [1] Yuan X, Sun JC, Blanco M, Wang H, Zhang J, Wilkinson DP. AC Impedance Diagnosis of a 500 W PEM Fuel Cell Stack Part I: Stack Impedance. *J. Power Sources* 2006; 161: 920-928.
- [2] Yuan X, Sun JC, Wang H, Zhang J. AC Impedance Diagnosis of a 500 W PEM Fuel Cell Stack Part II: Individual

Cell Impedance. *J. Power Sources* 2006; 161: 929-937.

[3] Wagner N, Gülzow E. Change of Electrochemical Impedance Spectra (EIS) with Time during CO-Poisoning of the Pt-Anode in a Membrane Fuel Cell. *J. Power Sources* 2004; 127: 341-347.

[4] Macdonald JR. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley & Sons 1987.

[5] Freire TJP, González ER. Effect of the Membrane Characteristics and Humidification Conditions on the Impedance Response of Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electroanal. Chem.* 2001; 503: 57-68.

[6] Zhu WH, Payne RU, Tatarchuk BJ. PEM Stack Test and Analysis in a Power System at Operational Load Via AC Impedance. *J. Power Sources* 2007; 168: 211-217.

[7] Wagner N, Schnurnberger W, Müller B, Lang M. Electrochemical Impedance Spectra of Solid-Oxide Fuel Cells and Polymer Membrane Fuel Cells. *Electrochim. Acta* 1998; 43: 3785-3793.

[8] Yuan X, Wang H, Sun JC, Zhang J. AC Impedance Technique in PEM Fuel Cell Diagnosis. A Review. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2007; 32: 4365-4380.

[9] Wu J, Yuan XZ, Wang H, Blanco M, Martin JJ, Zhang J. Diagnostic Tools in PEM Fuel Cell Research: Part I Electrochemical Techniques. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2008; 33: 1735-1746.

[10] O'Hayre R, Cha SW, Colella W, Prinz FB. *Fuel Cells Fundamentals*, John Wiley & Sons Ltd. 2016.