

# Nuevas pilas de combustible de alcohol directo y de hidrógeno para aplicaciones navales y aeronáuticas

## New direct alcohol and hydrogen fuel cells for naval and aeronautical applications "PILCONAER"

J. Mosa<sup>1</sup>, C. del Río<sup>2</sup>, P. G. Escribano<sup>2</sup>, E. Chinarro<sup>1</sup>, E. Morales<sup>2</sup>, O. Santiago<sup>3</sup>, I. Carrillo<sup>3</sup>, E. Mora<sup>3</sup>, E. Navarro<sup>3</sup>, J. Maellas<sup>4</sup>, E. López<sup>4</sup>, M. C. García<sup>4</sup>, P. Argumosa<sup>4</sup>, M. A. Raso<sup>5</sup>, T. J. Leo<sup>3</sup>, M. Aparicio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Campus UAM-CSIC, C/ Kelsen 5, 28049 Madrid, Spain.

<sup>2</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), C/ Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain.

<sup>3</sup> Escuela Técnica Superior de Ingenieros Navales (UPM), Av. Arco de la Victoria, 4, 28040 Madrid, Spain.

<sup>4</sup> Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), Ctra. Torrejón-Ajalvir, km4, 28850 Torrejón de Ardoz, Spain.

<sup>5</sup> Facultad de Ciencias Químicas (UCM), Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain.

### Abstract

In the current context of demand for reliable, low cost and low environmental impact energy sources, many countries and companies are mostly focused on fuel cells (FCs) in fields as transportation, stationary power generation and portable devices. Lately, FCs have begun to be applied in naval and aeronautical systems due to their high efficiency, low noise and environmental advantages. These applications could range from propulsion systems to auxiliary power units (APUs). The main problems associated with the use of FCs in these areas are the current high cost due to the materials used, i.e. Nafion and Pt, the lack of durability testing in these specific conditions, security issues to flammability, high H<sub>2</sub> pressures and low availability as a fuel, or the toxicity of methanol used as a fuel, and specific parameters such as weight in aircraft applications and volume in marine applications. Scientific community is currently working on each of these issues and at this point, ethanol as direct fuel is considered crucial. The use of ethanol as fuel has the advantage of easy transportation, storage and refueling, and is nontoxic. Bioethanol is a promising energy source, produced from raw materials containing sugar or starch. These raw materials exist in all parts of the world and are renewable, which involves the use of local energy sources contributing to the diversification of energy supply, reducing import dependence, increasing security of supply and generating new opportunities for agriculture.

The main objective of this work is the development of low power stacks (stacks) fed with H<sub>2</sub> (PEMFC), methanol (DMFC) and ethanol (DEFC) in the frame of a regional project entitled PILCONAER founded by Community Government of Madrid within the program Actividades de I+D Tecnologías 2013 (S2013/MAE2975) based on the development of new catalysts and membranes. The proposed development of new FCs fed with alcohols, especially ethanol, is considered a technology of sustainable use, further commitment to the restoration of the natural environment and biodiversity conservation.

### Resumen

En un contexto actual de demanda de fuentes de energía fiables, de bajo coste y con un bajo impacto ambiental, diversos países y empresas están centrados de forma cada vez más incisiva en el uso de pilas de combustible en campos tan diversos como el transporte y la generación de potencia estacionaria o en dispositivos portátiles. Últimamente las pilas de combustible comienzan a tener aplicación en sistemas navales y aeronáuticos gracias a su elevada eficiencia, bajo nivel de ruido y ventajas medioambientales. Estas aplicaciones podrían ir desde sistemas de propulsión a unidades auxiliares de potencia.

Por otro lado, los principales problemas asociados con el uso de pilas de combustible en este ámbito son su elevado coste actual como consecuencia de los materiales empleados, como Nafion y Pt, la inexistencia de ensayos de durabilidad en estas condiciones particulares, problemas de seguridad relacionados con la inflamabilidad y las altas presiones del hidrógeno, así como su baja disponibilidad como combustible, o la toxicidad del metanol cuando es éste el que se utiliza como combustible, además de parámetros muy específicos como es el peso en el caso de aplicaciones aeronáuticas y el volumen en aplicaciones navales. En la actualidad se está trabajando en cada uno de estos aspectos, y en este punto la entrada del etanol como combustible directo se considera crucial. Además la utilización del etanol como combustible tiene la ventaja de su fácil transporte, sencillo repostaje y almacenamiento y, a diferencia del metanol, no es tóxico. El bioetanol es una fuente energética con un futuro prometedor, ya que se puede producir a partir de casi todas las materias primas que contengan azúcar o almidón. De esta forma, la materia prima no sólo existe en todas las partes del mundo sino que además es renovable, lo que conlleva el uso de fuentes locales de energía contribuyendo a la diversificación del suministro de energía, reduciendo la dependencia de las importaciones, aumentando la seguridad del suministro y generando nuevas oportunidades para el sector de la agricultura.

El objetivo principal de este trabajo es dar una idea general de los objetivos y resultados que se han logrado en el proyecto PILCONAER financiado por la Comunidad de Madrid en el Programas de Actividades de I+D Tecnologías 2013 (S2013/MAE2975), que tiene como objetivo el desarrollo final de stacks (apilamiento) de baja potencia alimentados con hidrógeno (PEMFC), metanol (DMFC) y etanol (DEFC) tomando como base el desarrollo de nuevos electrocatalizadores y membranas.

## 1. Introducción

El mercado energético en la actualidad demanda fuentes de energía fiables, de bajo coste y con un bajo impacto ambiental. A día de hoy, el suministro de energía está basado en el uso de combustibles fósiles que se utilizan para la generación de más del 90% del total de la energía eléctrica que se genera en el mundo y es el principal vector energético utilizado en los diferentes medios de transporte [1]. La brusca reducción de las reservas de estos combustibles y el aumento de los problemas relacionados con la contaminación ambiental y el cambio climático global han propiciado en muchos países un aumento del interés por el desarrollo de técnicas de generación de energía con alta eficiencia. Estos problemas son particularmente acuciantes en países, como España, donde existe una carencia de fuentes primarias de combustible (principalmente petróleo y gas natural), un rechazo social a la implantación de nuevas centrales nucleares, así como una saturación del aporte de energía por saltos hídricos (1). En este contexto diversos países y empresas de todo el mundo han comenzado a centrar su atención en un nuevo horizonte todavía no suficientemente explorado: el uso de pilas de combustible en campos tan diversos como el transporte y la generación de potencia estacionaria o en dispositivos portátiles de índole diversa. Este interés viene motivado en parte porque las pilas de combustible en general presentan ventajas tan importantes como son una alta eficiencia, flexibilidad en el uso de combustibles, cero o bajas emisiones y funcionamiento con bajos niveles de vibración y ruido [2]. De entre todos los tipos de pilas de combustible implantados hasta ahora, las pilas de combustible de intercambio de protones, PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), han sido el dispositivo electroquímico mejor considerado para aplicaciones portátiles y vehículos eléctricos debido a su arranque rápido, baja temperatura de trabajo, ausencia de problemas de corrosión y peso y volumen reducidos [2].

Últimamente las pilas de combustible comienzan a tener aplicación en diferentes sistemas navales y aeronáuticos gracias a su elevada eficiencia, su bajo nivel de ruido y ventajas medioambientales [3-6]. Estas aplicaciones podrían ir desde sistemas de propulsión a unidades auxiliares de potencia. En la actualidad ya se han aplicado en sistemas de generación de energía a pequeña escala a bordo de submarinos y en aeronaves como son los UAVs. Por otra parte, la normativa actual sobre emisión de

contaminantes en sistemas navales y aeronáuticos anima de forma significativa la implantación de pilas de combustible en estos campos. En determinadas aplicaciones navales, donde es necesario limitar tanto la contaminación por emisiones como la contaminación acústica y en las que existen además limitaciones de velocidad, están cobrando cada vez mayor auge las iniciativas que tiendan a implantar la propulsión y otros servicios exclusivamente eléctricos. Sin embargo, los principales problemas asociados con el uso de pilas de combustible en este ámbito son su elevado coste actual como consecuencia de los materiales empleados, como Nafion y Pt, la inexistencia de ensayos de durabilidad en estas condiciones particulares, problemas de seguridad relacionados con la inflamabilidad y las altas presiones del hidrógeno así como su baja disponibilidad como combustible, o la toxicidad del metanol cuando es éste el que se utiliza como combustible, además de parámetros muy específicos como es el peso en el caso de aplicaciones aeronáuticas y el volumen en aplicaciones navales. En la actualidad se está trabajando en cada uno de estos aspectos, y en este punto la entrada del etanol como combustible directo se considera crucial. Además la utilización del etanol como combustible tiene la ventaja de su fácil transporte, sencillo repostaje y almacenamiento y, a diferencia del metanol, no es tóxico. En este sentido, las aplicaciones de las pilas de hidrógeno y alcohol directo estarían centradas en sistemas de propulsión para pequeñas embarcaciones y aeronaves y en unidades auxiliares de potencia [5,6].

Se ha abordado por lo tanto, el desarrollo de nuevos electrocatalizadores y membranas y su estudio en monoceldas alimentadas con hidrógeno o alcoholes. y la evaluación de la eficiencia de los materiales. Con el fin de poder lograr el objetivo principal citado anteriormente se proponen una serie de soluciones a investigar, que llevarán a lograr mediante su implantación desarrollos aplicables al campo aeronáutico y naval.

Hasta el momento, ha sido el hidrógeno el elegido como el combustible ideal para las pilas de combustible PEMFC debido a su elevada actividad electroquímica (ánodo) y a que su oxidación no genera dióxido de carbono. Considerando que el hidrógeno no es un combustible que exista en la naturaleza, la mayor parte de este gas utilizado en pilas PEMFC procede de procesos de reformado externos. Por otro lado, aunque la baja temperatura de operación de este tipo de pila de combustible es una de sus principales ventajas, la pureza del hidrógeno utilizado debe ser muy elevada ya que un contenido mayor de 10 ppm de monóxido de carbono origina una reducción significativa de las prestaciones de la pila de combustible. Esta situación ha estimulado a numerosos investigadores a usar de forma directa combustibles líquidos en pilas PEMFC, evitando de esta forma las dificultades y riesgos asociados con el manejo, almacenaje, transporte y distribución del hidrógeno. En este contexto, el metanol ha sido el combustible líquido más estudiado en los últimos

años debido a su elevada actividad electroquímica comparada con otros combustibles líquidos. Se han realizado importantes avances en el desarrollo de nuevos catalizadores, electrolitos, ensamblajes membrana-electrodos y "stacks" de pilas PEMFC alimentadas con metanol, identificadas como DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) [7].

El combustible de la pila DMFC es una solución acuosa de metanol que se incorpora en el ánodo, donde con la ayuda de electrocatalizadores se oxida produciendo dióxido de carbono, protones y electrones. Los protones, que se desplazan a través del electrolito o membrana, y los electrones que lo hacen a través de un circuito externo, llegan al cátodo donde reaccionan con oxígeno procedente del exterior para formar agua. A diferencia de las PEMFC alimentadas con hidrógeno, la principal pérdida de eficiencia se atribuye a la lenta reacción de oxidación del metanol en el compartimento anódico [7]. Las características principales que debe reunir una membrana para su uso en pilas DMFC son: 1) reducida difusión de metanol ( $< 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ); 2) alta conductividad iónica ( $> 80 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ); 3) elevada estabilidad química y mecánica, especialmente a temperaturas superiores a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , con el fin de aumentar la tolerancia al CO; 4) baja difusión de Ru (en el caso de utilizar este metal en el ánodo) y 5) bajo coste.

Varios motivos han ralentizado la aplicación de ese nuevo tipo de pila de combustible, como son la toxicidad del metanol, su lenta cinética de oxidación, la difusión de metanol a través de la membrana ("crossover") y la ausencia de catalizadores estables frente al metanol con alta actividad para la reducción de oxígeno. Una alternativa prometedora al uso de metanol como combustible es el etanol en las llamadas pilas de etanol directo DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell) [8-11]. El etanol es el combustible ideal para pila de combustible si se pretende atraer la atención del mercado a un nivel global. El etanol está disponible en todo el mundo, es un líquido no tóxico que cualquiera puede utilizar fácilmente y con seguridad, su producción es ambientalmente aceptable, el producto en sí es ecológicamente inofensivo y proporciona mayor densidad de energía química que las baterías convencionales. Todo esto significa que la logística involucrada en las pilas de combustible que utilizan etanol es significativamente más simple que con otros combustibles y que su entrada en el mercado sería más fácil ya que la normativa ya existe y las soluciones de almacenamiento son de bajo coste a consecuencia de que los requisitos de seguridad son menos estrictos y la eliminación de residuos es más sencilla [9].

## 2. Desarrollo de electrocatalizadores

Unos de los propósitos de este proyecto es disminuir, e incluso eliminar, el empleo de platino de los electrodos manteniendo un compromiso entre eficiencia y coste de los mismo [12,13]. Se ha llevado a cabo la síntesis de aleaciones bi y trimetálicas

(PtNi, PtRu, PtCo, PtSn, PtRuNi, PtRuCo, con diferentes proporciones molares de los elementos) y cermets basados en platino (PtTiO<sub>2</sub> y PtTiN con diferentes proporciones molares de los elementos) para reducir su contenido en la composición final del catalizador, también se han preparado catalizadores libres de Pt (LaMO<sub>3</sub> (M=Co, Fe, Mn), RuNi, FeCo) y catalizadores basados en Pd. Se han empleado la combustión como método de síntesis, modificando su diseño para lograr las características adecuadas en los materiales. En algunos casos para eliminar restos carbonosos, productos de la síntesis, así como para conseguir la fase deseada de algunos catalizadores, se llevó a cabo el tratamiento térmico en N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> entre 300 y 500°C de 3 a 5h posterior a la síntesis. Se ha evaluado en celdas electroquímicas la actividad de los catalizadores frente a la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), de metanol (ROM) y etanol (ROE) en medio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y básico (NaOH y KOH). También se ha evaluado la actividad frente a la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Se ha empleado fundamentalmente la voltametría cíclica a diferentes temperaturas (T ambiente, 40°C, 60°C y 80°C), para determinar la actividad catalítica de los materiales a las temperaturas de trabajo del tipo de pilas que se están estudiando. Entre todos los resultados obtenidos, se puede subrayar el RuNi (libre de Pt) ya que presenta actividad frente a la ROH desde temperatura ambiente, aumentando su respuesta a 80°C en un orden de magnitud (figura 1).

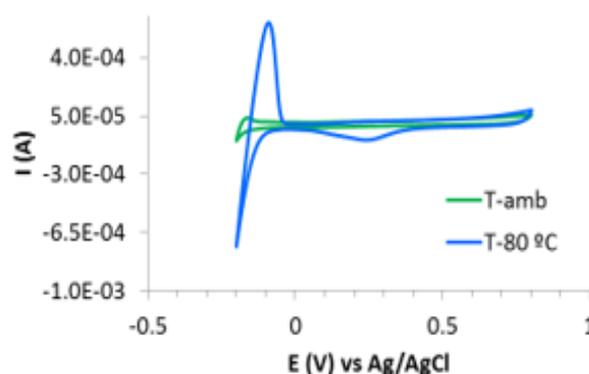


Figura 1. Voltametría cíclica de RuNi en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M burbujado con Ar.

Figure 1. Cyclic voltammetry of RuNi electrode in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M under Ar.

Respecto a la oxidación del metanol y etanol, cabe destacar la actividad presentada por el cermet (cerámica-metal) PtTiO<sub>2</sub> (75:25) con un área específica electroquímica (ECSA) de 9.14 m<sup>2</sup>/g, comparable al del catalizador comercial PtRu/C (9.16 m<sup>2</sup>/g), en la reacción de oxidación del metanol en medio ácido. Y la respuesta del RuNi frente a la ROH, aunque frente a la oxidación de metanol el resultado ha sido bastante pobre.

### 3. Desarrollo de membranas híbridas orgánico-inorgánicas

Al igual que con los catalizadores existe el propósito de sustituir al Nafion como electrolito en las pilas de combustible poliméricas. Entre los materiales que pueden ser utilizados como electrolitos para pilas poliméricas se encuentran los poliméricos fluorados y no-fluorados, y los materiales híbridos orgánico-inorgánicos, tanto fluorados como no-fluorados. En estos materiales híbridos, el procesamiento sol-gel juega un papel determinante ya que permite una variabilidad grande de composiciones y condiciones de síntesis [14,15].

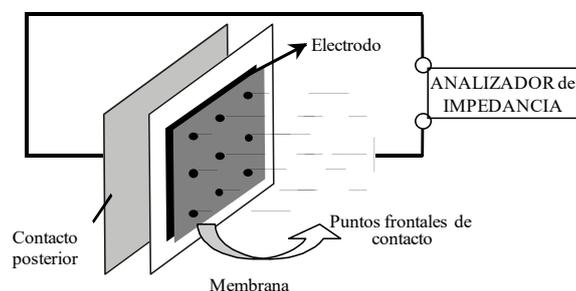
Las membranas híbridas que se han evaluado tanto en pilas alimentadas con hidrógeno como con alcoholes están basadas en el copolímero de bloque comercial estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) que se sulfona en fase heterogénea y se utiliza como material de partida. Se prepararon membranas poliméricas puras (sSEBS) de bajo coste, con facilidad de procesado y alta conductividad protónica [16-19]. Por otro lado, se han preparado membranas híbridas orgánico-inorgánicas basadas en el copolímero sulfonado sSEBS y un componente inorgánico de composición  $40\text{SiO}_2 - 40\text{P}_2\text{O}_5 - 20\text{ZrO}_2$  con el fin de mejorar la estabilidad mecánica y la durabilidad de las membranas sSEBS en estado húmedo [20-24]. El método más efectivo de preparación de estas membranas híbridas es el de la infiltración y posterior gelificación del componente inorgánico únicamente en el interior de la fase iónica del copolímero, lo cual se verificó mediante una completa caracterización microestructural y morfológica [25]. Las diferentes rutas investigadas implicaron la modificación de numerosos parámetros: los tratamientos previos realizados a la membrana polimérica y/o a la solución del sol inorgánico, los tiempos de infiltración, la temperatura y las variaciones en los procesos de secado o gelificación.

Finalmente, se consiguió desarrollar membranas híbridas orgánico-inorgánicas infiltradas por sol-gel con menor grado de hinchamiento en agua y mayor estabilidad dimensional que sSEBS y con una buena conductividad protónica y elevada resistencia química. Se optimizó el proceso de infiltración para tiempos de inmersión en el sol de hasta 40 minutos ya que tiempos más prolongados implican la formación de una capa de revestimiento sol-gel sobre la superficie causante de una importante caída de la conductividad protónica y pérdida de las prestaciones eléctricas de las membranas. También se ha evaluado dicho sistema en pilas alimentadas con MeOH y en EtOH, y ya se tienen resultados preliminares prometedores. Con MeOH se han obtenido conductividades protónicas superiores al Nafion y al sSEBS con permeabilidades al MeOH hasta un orden de magnitud mejores que es uno de los mejores resultados reportados en la bibliografía hasta el momento. Se han preparado membranas a distintos tiempos de infiltración para su evaluación con hidrógeno en MEAs de 5 y 50 cm<sup>2</sup> y con MeOH en MEAs de 5 cm<sup>2</sup>.

### 4. Fabricación de las capas catalíticas y ensamblado de nuevas membranas y electrodos (MEAs) y ensayos en monocelda

Desde el punto de vista experimental existen dos rutas alternativas para la preparación de los ensamblajes membrana-electrodos, MEA ("Membrane-Electrodes Assembly"): 1) fabricación de electrodos por separado, en el que la capa catalítica es depositada sobre la capa difusora de gases, que son fijados a ambos lados de la membrana mediante prensado (directamente en la celda o en caliente), y 2) fabricación de electrodos sobre el electrolito, en el que las capas catalíticas son depositadas sobre los dos lados de la membrana que posteriormente es prensada junto a una capa difusora a cada lado (3). En este proyecto se ha empleado el método 1 para la preparación de los MEAs.

Se han preparado electrodos con diferentes áreas (5 o 50 cm<sup>2</sup>) y MEAs, tanto de materiales comerciales (Pt/C, PtRu/C) y Nafion® como de los materiales desarrollados (catalizadores y membranas infiltradas) mencionados antes, y se han realizado ensayos de curva de polarización en pilas alimentadas con hidrógeno o metanol. Las MEAs preparadas mediante prensado en caliente se han preparado con electrodos de Pt a diferentes cargas (0.5 mgPt/cm<sup>2</sup>) y diferentes membranas de Nafion® (117, 115, 112 y 212) y se han auscultado para una detección precoz de fallos en el ensamblado (figura 2).

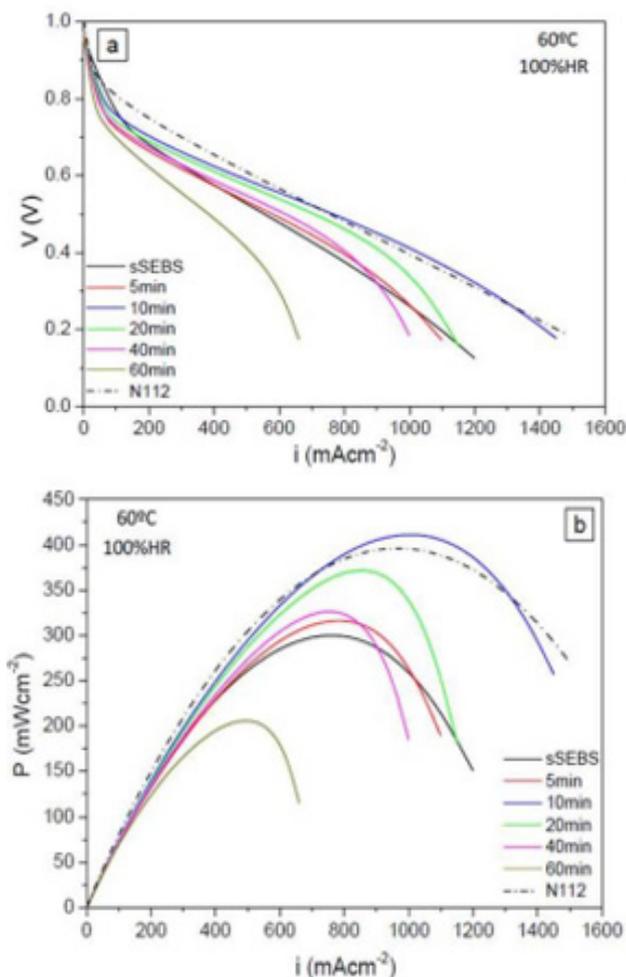


**Figura 2.** Método de auscultación mediante medidas de impedancia compleja, para detección de fallos en el ensamblaje.

**Figure 2.** Scheme of the equipment used in the analysis by impedance spectroscopy of assembly fails.

Se ha llevado a cabo la caracterización electroquímica completa tanto de los catalizadores preparados (empleando Nafion® de electrolito) como de las membranas comerciales de Nafion N117, N115 y N112 y de las membranas poliméricas puras sSEBS como materiales de referencia, empleando para ello catalizadores comerciales de Pt/C y PtRu/C (con cargas de 1 mgPt/cm<sup>2</sup> o 1-3 mgPtRu/cm<sup>2</sup>), para facilitar la comparativa común posterior de resultados con los nuevos materiales desarrollados en el proyecto. La preparación de las capas catalíticas se ha realizado diseñando la composición más adecuada de la tinta, variando las proporciones catalizador:suporte del mismo:disolvente:ionómero correspondiente (nafion o el ionómero los nuevos electrolitos híbridos preparados), que aerografiada (capa catalítica sobre papel de carbón (capa difusora de gases, SIGRACET BC39) conforma los

electrodos. La caracterización electroquímica de los MEAs se realizó en monocelda de  $5\text{ cm}^2$  a diferentes temperaturas de celda ( $60, 70$  y  $80^\circ\text{C}$ ) y humedades relativas ( $50, 75$  y  $100\%$ ) en una estación integral de ensayo para PEMFC (Scribner 850e), tanto con electrolito comercial (Nafion®) como con las membranas híbridas  $\text{sSEBS}/40\text{SiO}_2 - 40\text{P}_2\text{O}_5 - 20\text{ZrO}_2$ . Se han obtenido las curvas de polarización y potencia según el protocolo de ensayos establecido, la determinación de la conductividad iónica in situ mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y la determinación de la permeabilidad de las membranas al combustible mediante ensayos cronoamperométricos. En la figura 3 aparecen como resultados destacados las curvas voltaje y densidad de potencia, a  $60^\circ\text{C}$  y  $100\%\text{HR}$ , de membranas  $\text{sSEBS}$  infiltradas con el sistema  $40\text{SiO}_2 - 40\text{P}_2\text{O}_5 - 20\text{ZrO}_2$  durante diferentes tiempos, así como del polímero puro y de N112 para comparación de resultados, alcanzándose rendimientos y densidades de potencia superiores a los del polímero puro para las membranas infiltradas hasta 10 minutos [25].

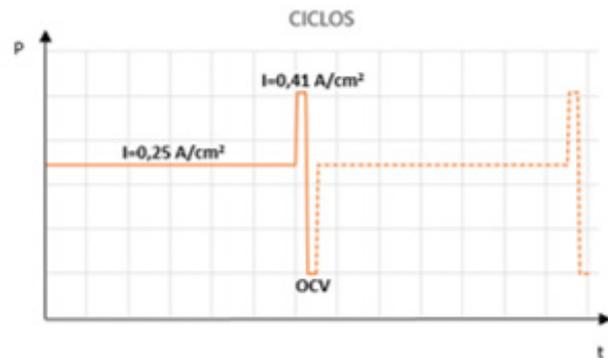


**Figura 3.** Curvas voltaje y densidad de potencia, a  $60^\circ\text{C}$  y  $100\%\text{HR}$ , de membranas infiltradas  $\text{sSEBS}/40\text{SiO}_2 - 40\text{P}_2\text{O}_5 - 20\text{ZrO}_2$  durante diferentes tiempos, así como del polímero puro y de N112 para su comparación.

**Figure 3.** Polarization (a) and power density (b) curves of  $\text{sSEBS}$ , hybrid membranes and commercial N112 at  $60^\circ\text{C}$  and  $100\%\text{HR}$ .

Se han fabricado las correspondientes MEAs de  $50\text{cm}^2$  para evaluarlas en pilas alimentadas con

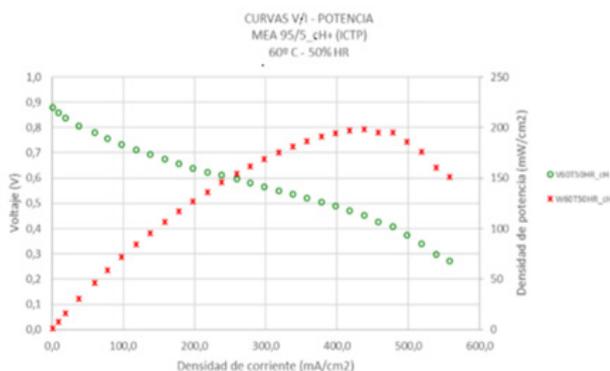
hidrógeno a escala industrial. Se han realizado ensayos de ciclabilidad para MEAs comerciales de alta y baja temperatura, y stack de dos MEAs siguiendo perfiles dinámicos de carga característico para aplicaciones aeronáuticas y navales (Figura 4).

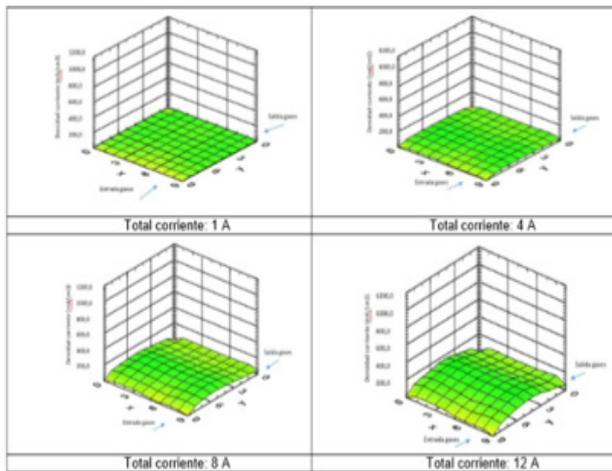


**Figura 4.** Perfil dinámico de carga usado en ensayos de ciclabilidad.

**Figure 4.** Dynamic load profile used in cyclability tests.

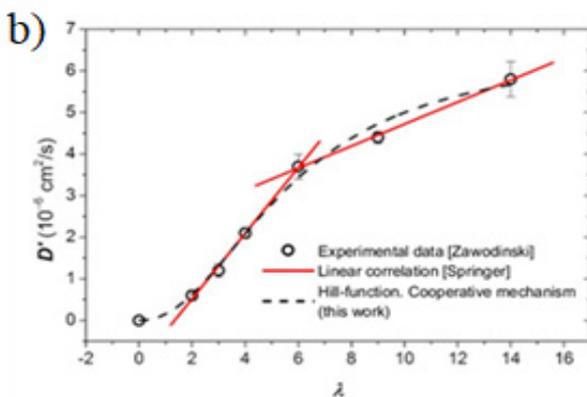
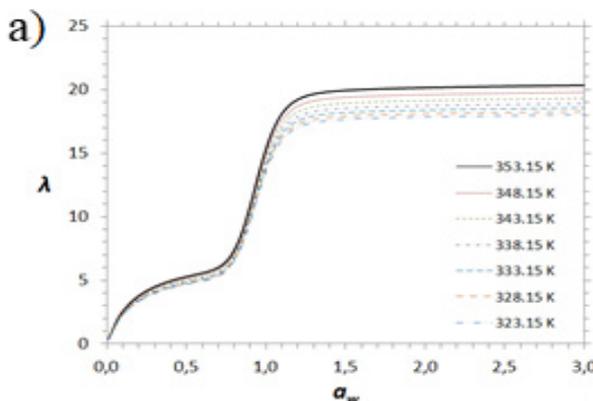
Estos ensayos consistieron en realizar 80 ciclos a distintas temperaturas, utilizando una membrana nueva para cada temperatura, para estudiar la degradación se realizó una curva de polarización cada 10, 20 40 60 y 80 ciclos y se compararon entre ellas. Para ello se ha utilizado un banco de monoceldas con control de humedad relativa desde  $0-100\%$  y temperatura  $T=10^\circ\text{C}-90^\circ\text{C}$ , en ánodo y cátodo. Para mejorar la repetitividad de los resultados se utilizó el quickCONNECTfixtur de Baltic FuelCells GmbH [26]. También se realizaron ensayos de curva de polarización y la adquisición de datos de medidas de distribución de densidad de corriente para membranas comerciales e híbridas, a distintas temperaturas ( $60^\circ\text{C}, 70^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ ) y humedades ( $50\%, 75\%$  y  $100\%$ ). Para obtener las medidas de distribución de densidad de corriente se usó la herramienta "Current Scan Lin" (S++ Simulation Services), la cual de una forma no intrusiva a la vez que se está haciendo el ensayo de caracterización electroquímica de la membrana, permite obtener una distribución de las zonas más y menos activas electroquímicamente, lo que permitiría identificar regiones dentro de la membrana. Con el objeto de identificar estas regiones, se utilizó una técnica estadística de cálculo de anomalías que permitió regionalizar una membrana en zonas de tres tipos: comportamiento malo, normal y bueno (figura 5).





**Figura 5.** Curva de polarización a 60°C y 50% HR y gráficos de distribución de densidad de corriente obtenidos de dicha celda. **Figure 5.** Polarization curve of a MEA Curva de polarización a 60°C y 50% HR y gráficos de distribución de densidad de corriente obtenidos de dicha celda.

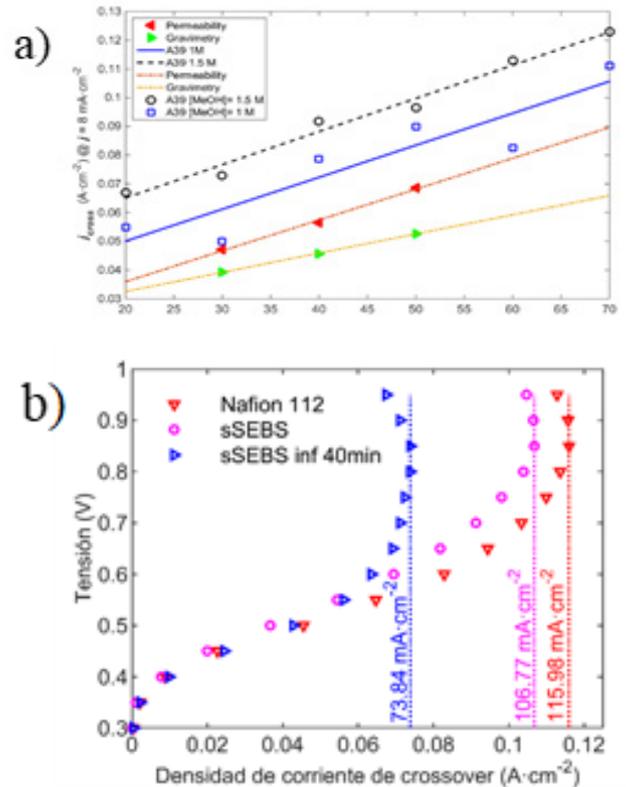
En el caso de las pilas alimentadas con alcoholes determinar la permeabilidad al combustible es imprescindible. Se ha puesto punto un sistema para determinar el “crossover” de metanol en las membranas poliméricas ensambladas en monocelda partiendo de la curva de polarización registrada, comprobando su fiabilidad por métodos físicos y químicos. Primero se comprobó su utilidad utilizando membranas comerciales tipo Nafion, que permitió elaborar un modelo matemático que fue capaz de reproducir todos los datos experimentales encontrados en la bibliografía (Figura 6) [2].



**Figura 6.** Modelo de determinación de la absorción de agua por la membrana en función de la temperatura y resultados del cálculo de la conductividad en función de la absorción de agua.

**Figure 6.** a) Model for determining the absorption of water through the membrane as a function of temperature, b) results of the calculation of conductivity as a function of water absorption.

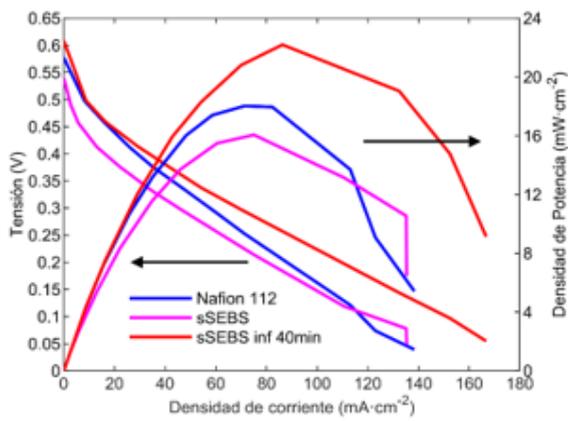
Este estudio, que simplifica el cálculo del transporte de protones y moléculas de combustible en la membrana y el cálculo de la conductividad de la misma, se implementó para calcular el crossover del Nafion 117. Una vez optimizado se realizó la medida para las membranas del polímero puro sSEBS y las membranas híbridas infiltradas, en la Figura 7 aparecen comparadas Nafion 112, sSEBS y sSEBS-40SiO<sub>2</sub>- 40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- 20ZrO<sub>2</sub> infiltrada 40 minutos, observándose de manera evidente el mejor comportamiento de las membranas infiltradas en términos de crossover al metanol en comparación con los materiales de referencia [26].



**Figura 7.** a) Estudio del crossover del metanol a través de la membrana de Nafion 117 b) Comparación del crossover del metanol de Nafion 117, s-SEBS y membrana híbrida sSEBS-40SiO<sub>2</sub>- 40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- 20ZrO<sub>2</sub> infiltrada 40 minutos.

**Figure 7.** a) Study of the methanol crossover through the Nafion membrane 117 b) Comparison of the methanol crossover of Nafion 117, s-SEBS and hybrid membrane sSEBS-40SiO<sub>2</sub>- 40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- 20ZrO<sub>2</sub> infiltrated for 40 minutes.

Se ha realizado la caracterización electroquímica de las MEAs determinando también la conductividad protónica mediante espectroscopía de impedancia compleja así como las curvas de polarización en DMFC. Una MEA patrón con una membrana comercial de Nafion 112 y de sSEBS se sometió a estos mismos ensayos electroquímicos a fin de poder comparar los resultados. Los resultados de las curvas de polarización corroboran el potencial de las membranas híbridas sintetizadas, obteniéndose densidades de potencias mayores al aumentar el tiempo de infiltración, siendo estas superiores además a los resultados obtenidos con la membrana comercial N112 y sSEBS (figura 8).

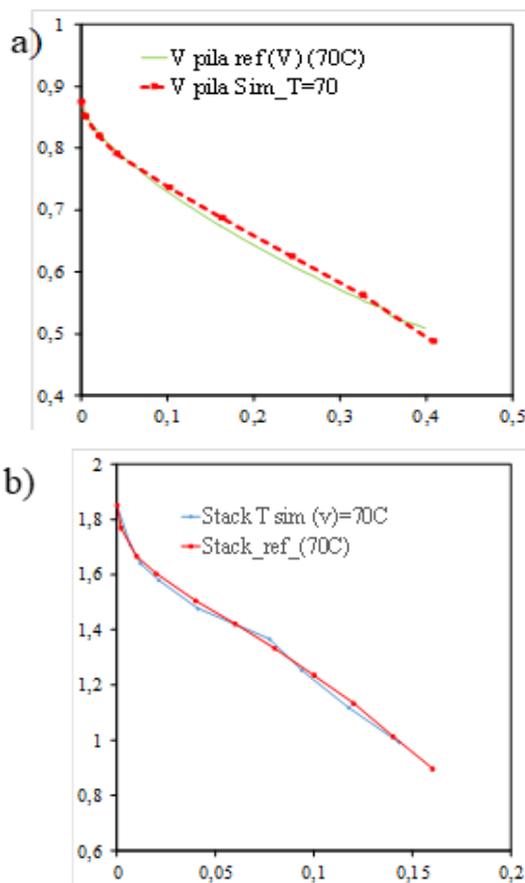


**Figura 8.** Comparación de las eficiencias en la pila DMFC de las MEAs ensambladas con las diferentes membranas a) curvas de polarización b) curvas de densidad de corriente para N112, sSEBS y membrana híbrida  $40\text{SiO}_2-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{ZrO}_2$  infiltrada 40 minutos.

**Figure 8.** Comparison of the efficiencies in the DMFC monocell of the assembled MEAs with the different membranes a) polarization curves b) current density curves for N112, sSEBS and  $40\text{SiO}_2-40\text{P}_2\text{O}_5-20\text{ZrO}_2$  hybrid membrane infiltrated 40 minutes.

### 5. Diseño y fabricación de stacks de pilas de combustible para aplicaciones navales y aeronáuticas.

Se ha realizado y validado dos modelos CFD, uno para monocelda y otro para stack a distintas temperaturas simulando el comportamiento de una pila a escala de laboratorio (figura 9).



**Figura 9.** Comparación curvas de polarización medida y simulada a) para monocelda y b) stack para 70°C de temperatura y 75% de Humedad Relativa.

**Figure 9.** Comparison of measured and simulated polarization curves a) for monocell and b) stack at 70°C of temperature and 75% of Relative Humidity.

Uno de los grandes problemas que presentó la realización de estas simulaciones fue la gran cantidad de parámetros que es necesario introducir y su dificultad de determinarlos, particularmente los 9 parámetros de la ecuación de Butler-Volmer para implementar el comportamiento electroquímico. Con el objeto de reducir el número de estos parámetros, se realizó una investigación de la que se obtuvieron dos expresiones que describen el comportamiento característico de la curva de polarización de una pila con un error medio del 1% respecto a la curva medida y para lo cual sólo necesitan 4 y 5 parámetros respectivamente, los cuales son relativamente fáciles de obtener mediante experimentos. Además estas dos expresiones presentan otra ventaja fundamental, ya que permiten relacionar los resultados de los ensayos de Impedancia Espectroscópica con los de Curvas de Polarización. También se ha realizado distintos montajes de Stacks para las diferentes MEAs a estudio, utilizándose diferentes placas terminales y bipolares con distintas configuraciones de canales y materiales (figura 10).



**Figura 10.** Geometrías de placas usadas en los ensayos.

**Figure 10.** Bipolar plates geometries used in the fuel cell tests.

Los ensayos consistieron en obtener las curvas de polarización para tres Stacks distintos formados con tres tipos de membranas diferentes: N112, sSEBS y membranas híbridas sSEBS-40SiO<sub>2</sub>-40P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20ZrO<sub>2</sub> infiltradas 10 min, a 70°C y 100% de humedad relativa, para las distintas geometrías (grafito paralelo, grafito serpentín y grafito metálica). Los mejores resultados se han obtenido para las placas de grafito con configuración de canales en forma de serpentín, apuntándose como las posibles causas del peor comportamiento de las placas de grafito paralelo a una peor evacuación del agua formada, y para las placas metálicas a la aparición de una mayor resistencia óhmica entre las placas y las capas difusoras de grafito. También se han preparado stacks de alcohol directo para evaluar la eficiencia de las membranas híbridas infiltradas y los electrocatalizadores desarrollados mediante el depósito de capas catalíticas de Pt o PtRu, según si el electrodo va a ser empleado como cátodo o ánodo, mediante aerografía sobre la GDL comercial de papel de carbón. Los electrodos para pilas de combustible de etanol son de PtNi/ C y PtSn/ C. Se ha fabricado un stack de demostración en acero inoxidable que consta de 3 celdas con un área activa de aproximadamente 3,8 cm<sup>2</sup> cada una. Se han ensayado estos electrodos en monocelda empleando los combustibles correspondientes, mediante los resultados de curva de polarización se concluye que las pilas de combustible de etanol presentan una densidad de potencia entre 25 y 50 veces inferior a las pilas de combustible de metanol.

Se ha desarrollado también un sistema de diseño automático por ordenador para la rápida optimización de los parámetros constructivos de las pilas de combustible de metanol directo mediante la minimización de una función de diseño multicriterio que incluye la masa, el volumen y el consumo de combustible [4]. Este sistema de diseño se ha traducido en un programa de ordenador inscrito en el Registro Territorial de la Propiedad Intelectual [26]. Este software cubre la falta de metodologías de optimización de los parámetros constructivos de los stacks durante su etapa de diseño que permitan reducir su masa, su volumen, su consumo de combustible o un conjunto de estas variables. El programa desarrollado permite una gran versatilidad al poder trabajar con cuatro configuraciones diferentes de los stacks: en U o Z y con cátodo abierto o cerrado. Con la herramienta desarrollada se demuestra las capacidades de los algoritmos genéticos en la optimización del diseño de sistemas de pila de combustible. Finalmente, se ha llevado a cabo la adaptación de un banco de ensayo para permitir la simulación de distintas condiciones ambiente como las que tienen lugar en el vuelo de una aeronave no tripulada. Los resultados obtenidos con MEAs fabricadas con componentes comerciales ponen de manifiesto la capacidad del banco para estudiar la respuesta en distintas condiciones ambiente de las MEAs desarrolladas.

## Agradecimientos

Los autores agradecen por la financiación recibida: a la Comunidad de Madrid and y al European Social Fund (ESF) del proyecto S2013/MAE-2975 PILCONAER; al MINECO por los proyectos MINECO ENE2013-49111-C2-1-R, ENE2014-53734-C2-2-R, ENE2017-86711-C3-1-R, ENE2017-86711-C3-2-R, ENE2017-90932-REDT and RTI2018-095373-J-100. Y también quieren agradecer a S. Serena, R. Navidad, D. Ruiz, E. Blazquez y S. Yomara Rivera por su apoyo y ayuda en el procedimiento experimental.

## Bibliografía

- [1] Plan de energías renovables en España MITECO [https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/legislacion/documentacion/PER\\_2011-2020\\_VOL\\_II\\_tcm30-178650.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/legislacion/documentacion/PER_2011-2020_VOL_II_tcm30-178650.pdf)
- [2] Peighambardoust, SJ, Rowshanzamir S, Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications International J. Hydrogen Energy 35(17), pp. 9349-9384 (2010).
- [3] González-Espasandín O, Leo TJ, Navarro-Arévalo E. Fuel Cells: A Real Option for Unmanned Aerial Vehicles Propulsion. The Scientific World Journal 2014; 497642.
- [4] González-Espasandín O, Leo TJ, Raso MA, Navarro E. Direct methanol fuel cell (DMFC) and H<sub>2</sub> proton exchange membrane fuel (PEMFC/H<sub>2</sub>) cell performance under atmospheric flight conditions of Unmanned Aerial Vehicles Renewable Energy 2019; 130:762-773.
- [5] van Biert L, Godjevac M, Visser K, Aravind PV. A review of fuel cell systems for maritime applications J. Power Sources 2016; 327:345-364.
- [6] Kang K, Park S, Cho S, O, Choi K, Ju H. Development of Lightweight 200 W Direct Methanol Fuel Cell System for Unmanned Aerial Vehicle Applications and Flight Demonstration. FUEL CELLS 2014; 14:694-700.
- [7] Song S, Tsiakaras P. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). Applied Catalysis B: Environmental 2006; 63:187-193.
- [8] Brouzgou A, Podias A, Tsiakaras P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. J. Appl. Electrochem. 2013; 43:119-136.
- [9] Fujiwara N, Siroma Z, Yamazaki S, Loro T, Senoh H, Yasuda K. Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane J. Power Sources 2008; 185: 621-626.
- [10] Kamarudin MZF, Kamarudin SK, Masdar MS, Daud WRW. Review: Direct ethanol fuel cells Int. J. Hydrogen Energy 2013; 38: 9438-9453.
- [11] Antolini E, Gonzalez ER. Alkaline direct alcohol fuel cells. J. Power Sources 2010; 195: 3431-3450.
- [12] Correa PDS, Da Silva EL, Da Silva RF, Radtke C, Moreno B, Chinarro E, Malfatti CDF. Effect of decreasing platinum amount in Pt-Sn- Ni alloys supported on carbon as electrocatalysts for ethanol electrooxidation. Int. J. Hydrogen Energy 2012; 37: 9314-9323.
- [13] Wasmus S, Küver A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: A selective review. J. Electroanalytical Chemistry 1999; 461:14-31.

- [14] Neburchilov V, Martin J, Wang H, Zhang J. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources* 2007; 169: 221–238.
- [15] Aricò AS, Srinivasan S, Antonucci V. DMFCs: from fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells* 2001; 1: 133-161.
- [16] Navarro A, del Río C, Acosta JL. Kinetic study of the sulfonation of hydrogenated styrene butadiene block copolymer (HSBS). Microstructural and electrical characterization. *J Membr Sci* 2007; 300: 79-87.
- [17] del Río C, García O, Morales E, Escribano PG. Single cell performance and electrochemical characterization of photocrosslinked and post-sulfonated SEBS-DVB membranes. *Electrochim Acta* 2015; 176: 378-87.
- [18] Jurado JR, Chinarró E, Colomer MT, Pat No. ES 2 209 657; 2005.
- [19] Leo TJ, Raso MA, Navarro E, de la Blanca ES, Villanueva M, Moreno B. Response of a direct methanol fuel cell to fuel change. *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35: 11642-8.
- [20] del Río C, Jurado JR, Acosta JL. Hybrid membranes based on block co-polymer ionomers and silica gel. Synthesis and characterization. *Polymer* 2005; 46: 3975-85.
- [21] Mosa J, Aparicio M. Sol-gel materials for batteries and fuel cells. In: Levy D, Zayat M, editors. *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2015, p. 1071-117.
- [22] Mosa J, Larramona G, Durán A, Aparicio M. Synthesis and characterization of P2O5–ZrO2–SiO2 membranes doped with tungstophosphoric acid (PWA) for applications in PEMFC. *J Membr Sci* 2008; 307: 21-7.
- [23] Mosa J, Aparicio M, Durán A, Castro Y. Mesostructured HSO3-functionalized TiO2-P2O5 sol-gel films prepared by evaporation induced self-assembly method with high proton conductivity. *Electrochim Acta* 2015; 173: 215-22.
- [24] Castro Y, Mosa J, Aparicio M, Pérez-Carrillo LA, Vílchez S, Esquena J, Durán A. Sol-gel hybrid membranes loaded with meso/macroporous SiO2, TiO2–P2O5 and SiO2–TiO2–P2O5 materials with high proton conductivity. *Mater Chem Phys* 2015; 149: 686-94.
- [25] Castro Y, Mosa J, Durán A. Recubrimientos mesoporosos de SiO2-TiO2-P2O5 para aplicaciones en pilas de combustible de intercambio protónico. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 2014; 53: 171-8.
- [26] Escribano PG, del Río C, Morales E, Aparicio M, Mosa J. Infiltration of 40SiO2–40P2O5–20ZrO2 sol-gel in sSEBS membranes for PEMFCs application. *J Membr Sci* 2018; 551: 136-44.
- [27] Aero-Marine DMFC Designer, Número de asiento registral: 16 / 2018 / 5707.