



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UN GENERADOR
DE ALTA DENSIDAD DE POTENCIA ELÉCTRICA
MEDIANTE CELDAS DE COMBUSTIBLE**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

ENERGÍA - SOLAR FOTOTÉRMICA

P R E S E N T A :

I.S.E. GLISERIO ROMELI BARBOSA POOL

TUTOR

DR. LUIS GERARDO ARRIAGA HURTADO

2007



Centro de Investigación
en Energía



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente: Dr. Fernández Madrigal Arturo

Secretario: Dr. Arriaga Hurtado Luis Gerardo

Vocal: Dr. Cano Castillo Ulises

1er Suplente: Dra. Cuentas Gallegos Ana Karina

2do Suplente: Dr. Jaramillo Salgado Oscar Alfredo

Centro de Investigación en Energía-UNAM

Temixco, Morelos

Tutor de Tesis

Dr. Arriaga Hurtado Luis Gerardo

Firma

A mis hermanos y hermanas, siempre fuertes, siempre adelante, siempre mejor.

A mi mamá, Profa. Reina Casilda Pool Ortega, por mi educación, por la libertad.

Agradecimientos

A mi director de tesis y amigo Dr. Gerardo Arriaga por su valiosa colaboración y apoyo durante la realización de esta tesis. A los integrantes del comité tutorial: Dr. Arturo Fernández, Dr. Ulises Cano, Dr. Oscar Jaramillo, Dr. Rubén Órnelas y a la Dra. Karina Cuentas, por las críticas y sugerencias que enriquecieron a este trabajo.

Un agradecimiento cariñoso a la Dra. Beatriz Escobar Morales (Azul), gracias por soportarme y ayudarme con este proyecto.

Un especial agradecimiento al Dr. Jorge Andaverde Arredondo por sus asesorías y su amistad incondicional.

A mis amigos (a): los borrachos, los deportistas, los güeros, los morenos, los negros, los flacos, los panzones, los de aquí, los de allá, los perdidos, los que vienen y los que van, a todos mi más sincero agradecimiento.

Al CONACYT, por el apoyo económico brindado en la realización de mis estudios de maestría.

A los proyectos: CONACYT QROO-2005-01-18975 y SEMARNAT-2002-C01-1300, por el apoyo económico brindado.

A la Universidad Nacional Autónoma México, al Centro de Investigación en Energía, al Instituto de Investigaciones Eléctricas y al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto de tesis. Al Instituto de Tecnología Avanzada por la Energía de Italia por la oportunidad de realizar una estancia de investigación en sus instalaciones.

Contenido

Introducción	I
Resumen	III
Objetivos	IV
Capítulo I Estado del arte de las celdas de combustible	
1.1. Generalidades de las celdas de combustible	1
1.2. Descripción de la tecnología PEM	4
1.2.1. El electrolito	4
1.2.2. Los Electroodos	7
1.2.3. Capa difusora de gases	9
1.2.4. Ensamble Membrana-electrodo	9
1.2.5. Platos colectores de corriente eléctrica	10
1.2.6. Campo de flujos	10
1.3. Funcionamiento de una PEMFC	11
1.4. Arreglo de celdas (stack)	12
1.5. Diseño de PEMFC	13
Capítulo II Bases electroquímicas y termodinámicas	
2.1 Energía liberada.	14
2.2 Potencial de Circuito Abierto	15

2.3	Eficiencia	16
2.4	Irreversibilidades de la celda	17
	2.4.1 Pérdidas de Activación	18
	2.4.2 Pérdidas Óhmicas	19
	2.4.3 Pérdidas por Concentración	20
	2.4.4 Cruce de combustible y corrientes internas	20
2.5	Degradación	21
2.6	Balance de energía	22

Capítulo III Diseño y caracterización de un stack de PEMFC

3.1	Descripción de los diseños construidos	26
3.2	Características del ensamble	28
3.3	Protocolo de pruebas experimentales	29
3.4	Técnicas de caracterización	30
	3.4.1 Polarización de la celda	30
	3.4.2 Caracterización del dispositivo <i>in-situ</i>	31
	3.4.3 Voltamperometría cíclica – área superficial electroactiva (ECA)	31
	3.4.4 Voltamperometría lineal - Cruce de combustible	33
	3.4.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	35
3.5.	Degradación mediante ciclos de carga y descarga	35
3.6	Balance de energía	38

Capítulo IV Resultados

4.1	Comparación de los diseños de canales de flujo	41
	4.2.1 Comparación de los diseños en Stack	47
4.2	Degradación	48
	4.2.1 Ciclo simulador de un refrigerador por compresión	48
	4.2.2 Caracterización de la celda degradada	50
4.3	Balance de energía	57

4.3.1	Distribución de temperatura	58
4.3.2	Balance de energía	59

Conclusiones	63
---------------------	----

Referencias bibliográficas	65
-----------------------------------	----

Introducción

La energía es un elemento vital para el desarrollo tecnológico, social y económico, de todas las naciones, tan importante que ha sido el principal motivo de las últimas guerras internacionales.

La producción de energía eléctrica de manera convencional a través de combustibles fósiles es poco amigable con el ambiente. Por otro lado, la predicción al año 2050 de demanda energética se estima de 1.5 a 3.0 veces que el presente, por lo que es urgente encontrar la solución a la demanda de energía sin producción de contaminación ambiental [1].

El hidrógeno está destinado a jugar un papel importante en la economía energética mundial, debido a factores como su alto contenido energético ya que 1 kg de hidrógeno contiene la misma cantidad de energía que 2.1 kg de gas natural o 2.8 kg de gasolina, además su combustión u oxidación electroquímica genera únicamente calor y agua, y es uno de los elementos de mayor abundancia en el universo [2, 3].

Uno de los sistemas más eficientes de generación eléctrica mediante hidrógeno que está alcanzando un gran desarrollo, son las celdas de combustible de intercambio protónico o de electrolito polimérico (PEMFC por sus siglas en inglés), sobre todo en su aplicación para la industria automotriz, residencial y aplicaciones móviles como teléfonos celulares, computadoras portátiles, etc. [4, 5]. La baja temperatura de operación de las PEMFC (cercana a 80°C), su tiempo rápido de arranque en combinación con una alta densidad de potencia y una alta eficiencia de conversión de energía son las características que hacen a la PEMFC una fuerte candidata para la generación de energía.

Este trabajo de investigación está dividido en cuatro capítulos: El primero es una reseña bibliográfica alrededor de la investigación actual llevada a cabo para las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico. El segundo capítulo son las bases teóricas del funcionamiento de la celda. El tercer capítulo presenta un nuevo diseño de celda de combustible construido, el protocolo de pruebas para la caracterización de las celdas de combustible y las bases para el balance de energía. El cuarto capítulo presenta los resultados de la comparación de los dos diseños, la caracterización, la degradación y el balance de energía de la celda.

Las aportaciones principales de este trabajo se refieren básicamente a un mejor diseño para campos de flujo, un generador con alta densidad de potencia eléctrica y un protocolo de pruebas que permita realizar experimentos comparables y reproducibles.

Resumen

El nuevo diseño del campo de flujos consiste en canales lineales delgados en el cátodo y de serpentín en el ánodo. El diseño por sus características permite una autohumidificación del ionómero en el electrodo y un mejor contacto entre membrana-electrodo-colector de corriente, generando un incremento en el desempeño de la celda. El desempeño de la celda con el diseño propuesto se comparó con el desempeño de una celda convencional de campos de flujo tipo serpentín, obteniendo el nuevo diseño una potencia 1.3 veces mejor que la celda con serpentín.

Se desarrolló un protocolo de pruebas para estandarizar los resultados de caracterización y optimizar el desempeño de la celda. Una primera prueba de estabilización para celdas nuevas es necesaria para evitar degradar aceleradamente la membrana y obtener condiciones de humidificación estables antes de cualquier tipo de caracterización. Mediante pruebas respecto al tiempo es posible conocer la estabilización del desempeño de la celda e incluso predecir el tiempo de vida. La caracterización *in-situ* permite observar efectos debidos a cambios en el electrodo o la membrana según sea el caso.

Mediante ciclos de carga y descarga de la celda se puede estimar la degradación de la celda y predecir el tiempo de vida útil. El balance global de energía de la celda permite conocer la eficiencia real y cuantificar la energía perdida exotermicamente.

Objetivos

- Diseñar platos bipolares para celdas de combustible de alta densidad de potencia eléctrica (W/cm^3).
- Construir un *stack* con el nuevo diseño de platos bipolares.
- Caracterizar el stack mediante pruebas no destructivas *in-situ* que permitan conocer los efectos del diseño sobre el desempeño de la celda.
- Estimar el tiempo de vida útil del stack al ser utilizado en un sistema real.
- Obtener el balance de energía del stack para conocer los requerimientos de entrada al sistema.

Capítulo I

Estado del arte de las celdas de combustible

1.1 Generalidades de las Celdas de Combustible

Las celdas de combustible (CC) son reactores de estado estacionario a los que se dosifican los reactivos y se extraen los productos en forma continua. Cuando se utiliza hidrógeno puro como combustible se produce hidrólisis inversa, dando agua y calor como subproductos, sin producir contaminantes, y convirtiendo directamente la energía química a energía eléctrica [6]. Una definición aceptable para las CC es la siguiente: “Un dispositivo electroquímico que convierte la energía química directamente en energía eléctrica” [7].

Los principios físico-químicos de las CC fueron descubiertos a mediados del siglo XIX por Sir William Grove. En 1960 la Agencia Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) utilizó en el programa Géminis y Apolo celdas de combustible para proveer a los astronautas electricidad y agua. En 1967 la compañía Dupont aportó la membrana Nafion[®] que significó un gran avance en las PEMFC [8].

Las PEMFC con su baja temperatura, durabilidad y un rápido ajuste en la demanda de energía, pueden ser usadas en una gran variedad de aplicaciones, desde el transporte hasta sistemas de energía para aplicaciones residenciales o como substitutos de baterías pequeñas o portátiles. El trabajo de las PEMFC se encuentra en progreso en muchos laboratorios de Canadá, Estados Unidos de América (USA), Japón y de varios otros países alrededor del mundo. Ballard Power System Inc., de Canadá, ha tomado el rol principal en la tecnología de las PEMFC, se han aliado con General Motors USA., Daimler-Benz y la Ford y han

establecido varias conexiones con la DB Ballard Fuel Cell Engines, Ballard Automotive, EcoStar etc, todas estas para la comercialización de vehículos impulsados con celdas de combustible. Ballard Power System Inc. ha mostrado un incremento substancial en la densidad de energía por unidad de peso de 125 W/kg en 1993 a 800 W/Kg en 1997 [9-11]. El rendimiento de energía se ha incrementado de 5 kW a 32 kW manteniendo las dimensiones del stack [12]. La Dow Chemical USA y el Laboratorio Nacional de los Álamos (LANL) están involucrados en un programa patrocinado por el departamento de energía de dicho país para el desarrollo de un stack para su aplicación en vehículos. Analítica Power ha desarrollado un stack de PEMFC de 10 kW para la US Navy and Marine Corps [13]. Energy Partner ha desarrollado un stack de 10 kW para aplicaciones de transporte [14].

Actualmente esta tecnología de CC enfrenta retos, igual que el resto de las tecnologías asociadas a energías renovables, sin embargo, por sus características es una de las más prometedoras. En todo el mundo hay un interés muy grande que se ve reflejado en las inversiones en investigación y desarrollo de sistemas, por ejemplo: en Canadá asciende a 116 millones de \$/US y en Estados Unidos de América 229 millones de \$/US.

Las agencias de energía de USA han hecho estudios de mercado y han fijado estándares para esta tecnología, por ejemplo: el Departamento de Energía de dicho país (DOE) fijó un costo de \$ 110 US/kW para el pasado 2006 y de \$45 US/kW para el 2010 [15]. La Agencia Internacional de Energía (IEA) identifica que un stack prototipo puede costar entre \$1800 y \$2000 US/kW, sin embargo con una producción en serie pronostica que el costo bajaría hasta \$100 US/kW [16].

En la estrategia de mercado de la Ballard Power systems [17] se pueden obtener datos interesantes de la visión de la empresa líder de las PEMFC, esta empresa ha enfocando su mercado en cuatro campos: montacargas para la industria, sistemas de respaldo energético, cogeneración residencial y automóviles. El precio del stack para sistemas de montacargas es actualmente menor a \$1000 US/kW y se pronostica para el 2010 que bajará entre \$500 y \$600 US/kW. El stack para sistemas de respaldo energético tiene un precio promedio de

\$2500 US/kW y posiblemente para el 2010 se reduzca hasta \$1400 US/kW. Los costos actuales de los sistemas de cogeneración residencial son confidenciales pero la empresa a fijado un precio promedio de \$8500 US/kW para el año 2010. En la actualidad los automóviles alimentados mediante CC de tecnología Ballard se encuentran hasta el 2011 en demostración y aceptación, se predice una introducción al mercado y reducción del costo para el año 2014.

El hecho de que el hidrógeno sea el combustible preferido en las PEMFC y que en la actualidad no es de fácil adquisición es una de sus principales desventajas, sin embargo, hay quienes sostienen que en un futuro será su principal ventaja. Se considera que, como los combustibles fósiles, el hidrógeno será el principal combustible del mundo y un vector energético.

Las CC son una familia de tecnologías que utilizan diferentes materiales y que operan a diferentes temperaturas. Según el electrolito y material electrocatalizador utilizado en su fabricación, se tienen regímenes de funcionamiento muy diversos y diferentes aplicaciones [18]. En la tabla 1.2 se resumen las ventajas, inconvenientes y aplicaciones de los distintos tipos de celdas.

Tabla 1.2 Clasificación, principales ventajas, inconvenientes y aplicaciones de los diferentes tipos de celda de combustible.

TIPO	VENTAJAS	INCONVENIENTES	APLICACIONES
Membrana de Intercambio Protónico	Costos a la baja, menos pesadas, completamente limpias	En prueba, eficiencia relativamente baja	Residencial, automotriz y portátil.
Alcalinas	Alta eficiencia, uso y eficiencia probada.	Tecnología excesivamente cara	Aeroespaciales
Ácido Fosfórico	Probadas, seguras, relativamente eficientes	Tamaño grande, pesadas, grandes costos de inversión.	Aplicaciones industriales, oficinas.
Membrana de carbonato	Altamente eficientes, usos de cogeneración.	Tamaño grande, temperaturas muy altas, inversión elevada.	Industriales, embarcaciones y buques.
Óxido Sólido	Altamente eficientes, usos de cogeneración.	Tamaño grande, funcionamiento a altas temperaturas, usos a gran escala	Industriales y oficinas

1.2 Descripción de la tecnología PEM

Para comprender el funcionamiento de las PEMFC a continuación se detalla la función de cada una de las partes que la componen, se presenta una reseña bibliográfica de las principales líneas de investigación en torno al tema en la actualidad y en la sección 1.3 se presentan los detalles del proceso dentro de la celda.

1.2.1 El electrolito

El material electrolítico más usado actualmente en las PEMFC es una membrana de polímero sólido llamada Nafion[®], la cual funciona como aislante eléctrico y conductor de protones de hidrógeno (H^+), así mismo funciona como barrera para que los gases no se mezclen. La membrana consiste en un polímero de politetrafluoroetileno (PTFE) y a lo largo de esta estructura se desprenden cadenas de doble éter terminadas en grupos sulfónicos (SO_3H), ver figura 1.1 [6]. Las moléculas ácidas se fijan al polímero y no pueden "desprenderse", en situación contraria se encuentran los protones del hidrógeno que pueden fluir libremente por la membrana.

Existen dos ventajas para el uso de este tipo de membrana en las PEMFC: La primera porque esta basada en estructuras de carbono PTFE, la membrana es relativamente muy fuerte y estable en ambos ambientes, oxidante y reductor, una durabilidad de 60,000 horas ha sido reportado [19]. La segunda ventaja es que una buena humedad en la membrana tiene como consecuencia una buena conductividad que puede ser de hasta 0.2 S/cm en una celda operando a temperaturas normales. Esto se traduce en una resistencia baja de la celda de $0.05 \Omega \text{ cm}^2$ para $100\mu\text{m}$ de espesor [20].



Figura 1.1 Estructura química básica de la membrana (Nafion 117).

La conductividad protónica de este tipo de membranas es debido a la existencia de dominios iónicos, los cuales aumentan su tamaño en presencia de agua y permiten la conducción protónica a través de la membrana. Las propiedades necesarias que deben cumplir este tipo de membranas son las siguientes:

- Buena estabilidad mecánica y química en todo el periodo de uso.
- Mantener el contenido del electrolito uniforme y prevenir secados localizados.
- Alta conductividad protónica, soportar altos flujos de carga con pérdidas mínimas por resistencia, conductividad electrónica cero en el rango de temperatura de operación de la celda. Así como buena humectación en los niveles de temperatura de operación de la celda.
- Largos periodos de operación.
- Costos compatibles con la producción.

La investigación en la fabricación de membranas se encuentra enfocado a cubrir diversas necesidades concernientes a optimizar el desempeño de las membranas como son: mayor resistencia a altas temperaturas de operación, menor necesidad de agua para una buena conducción, mayor tiempo de vida y menor costo.

Trabajar a altas temperaturas de operación (~130°C) tiene como consecuencia inmediata un aumento en la cinética electroquímica, el manejo del agua es mas sencillo, evita el congelamiento en lugares de bajas temperaturas, el calor generado puede ser usado en cogeneración y pueden ser utilizados combustibles como metanol o hidrógeno

reformado ya que a estas temperaturas el platino es más resistente a la inhibición por CO [21, 22]. Por otro lado, la necesidad de que las membranas dependan del agua para tener una buena conductividad es un problema, ya que el control de agua en el electrodo es muy complicado y una inundación impide el contacto de los gases reactantes con el material electrocatalítico [23]. También se busca que las PEMFC trabajen con diferentes combustibles por ejemplo metanol, por lo que se necesita que las membranas no difundan a través de ellas el combustible [24, 25].

Actualmente se está trabajando con diversas formas de síntesis y muchos materiales alternativos [26]. La modificación de composites a base de Nafion[®] con el fin de aumentar su estabilidad térmica, disminuir su degradación y su dependencia del agua, han sido muy estudiados, esto lo demuestra la variedad de materiales como: Nafion[®] - TiO₂ [27, 28]; Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ - Nafion[®] [29]; Nafion[®] - HPA [30, 31]; Nafion[®] - sílice [32].

En la síntesis de nuevas membranas se han realizado variados trabajos, de los cuales todas tienen alguna mejora en comparación con el Nafion[®], a continuación se proporcionan algunos ejemplos (en las referencias se describe el método de síntesis):

- Con una matriz de polímeros sulfurados (éter-éter-cetona) [24].
- Electrolitos compuestos por una matriz de macroporos de sílica ordenados en tres dimensiones, de polímeros sulfurados (PAMPS, SPEES y SPI) [33].
- Composites de líquidos iónicos de [EMIm] (FH)_nF [34].
- Polímero orgánico-inorgánico formado por (PMo₁₂) y (ABPBI) [35].
- Polímero orgánico-inorgánico (SiPPSU) con ligas de grupos -SiPh(OH)₂ [36].
- La aplicación de (PAni) dopado con ácidos halide [37].
- Biomembranas de fosfatos de uracil y quitina [38].
- Inorgánicas a base de cerámica porosa (vidrio poroso y xerogels) [39].

Otras membranas aparte del Nafion[®] han sido elaboradas como lo son Flemion[®] y Aciplex-S[®], desarrolladas por Ashai Glass y Ashai Chemical, respectivamente, pero no superan al Nafion[®] en conducción, estabilidad y resistencia mecánica [40, 41]. La Dow

Chemical Company ha producido una membrana, el XUS 13204.10, que presenta una resistencia mas baja y permite densidades de corriente más altas que la del Nafion[®], particularmente cuando es utilizada en su forma mas delgada [42]. Estas membranas presentan un buen funcionamiento así como estabilidad, pero el costo es demasiado alto comparado con el Nafion[®], alrededor de \$780 USD/m², debido a los largos procesos de preparación y al espesor de las mismas.

1.2.2 Los Electroodos

Los electrodos en las PEMFC son depósitos ubicados en los dos lados de la membrana electrolítica similar a hojas porosas delgadas, conteniendo típicamente Pt/C y material electrolítico (Nafion[®]), esta triple unión de materiales es indispensable en el electrodo, en ausencia de alguno de ellos (conductor electrónico, conductor protónico o electrocatalizador) la reacción no se llevará acabo (figura 1.2). Los electrodos principalmente deben ser porosos para permitir el contacto de los gases con la triple unión, contar con área electroactiva grande, y por supuesto, gran actividad electrocatalítica y resistentes a la oxidación en medios ácidos, a potenciales y flujos de corriente.

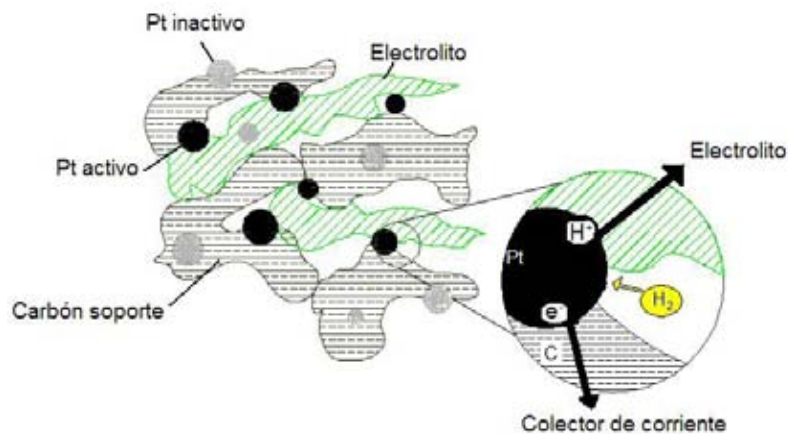


Figura 1.2 Tres uniones necesarias en el electrodo: electrocatalizador, conductor iónico y conductor electrónico. La falta de uno de ellos no permitiría que la reacción se lleve acabo.

El platino o aleaciones de platino es la opción como material electrocatalizador en las PEMFC debido a su alta actividad catalítica y a su estabilidad en el medio ambiente de

la celda de combustible. Estos materiales son muy caros, de ahí la necesidad de minimizar la carga de platino y maximizar la utilidad del material catalizador sin sacrificar la actividad catalítica. Problemas comunes como la inhibición de su actividad electrocatalítica por el CO [43] y su alto costo hacen que la ciencia esté enfocada en la búsqueda de materiales híbridos, aleaciones y suplentes [44]. Compuestos con carbonilos de metales de transición aparecen como candidatos potenciales para materiales de electrodos que puedan desprender oxígeno molecular del agua o reducirlo [45].

Como la reducción catalítica del oxígeno o la oxidación catalítica del hidrógeno son procesos de superficie, una forma para maximizar la utilidad del catalizador es aumentar el área de superficie externa del platino por unidad de masa (actividad específica). El camino más eficiente para lograr esto es reducir el tamaño de las partículas del platino, de aquí surge el auge de los materiales nanoestructurados, los cuales constituyen otra línea de investigación que ha dado buenos resultados, estos materiales aumentan la velocidad de reacción, la eficiencia de los procesos químicos y logran significativamente un incremento en la superficie de reacción [46-48].

Por otro lado, la oxidación del carbón es una de las principales causas de la degradación del electrodo, por lo que se han propuesto materiales como el óxido de estaño-indio para ser materiales alternativos usados en el soporte del catalizador [49].

En lo que respecta a la investigación de materiales electrocatalíticos alternos se han desarrollado compuestos tales como: Pt-Ru-WC y Pt-Ru-Co, los cuales son más eficientes en actividad electrocatalítica y más tolerantes al CO [50]. Además el Pt₈₀Ru₂₀, Pt₈₀Os₂₀ y Pt₈₅Co₁₅ al igual que los anteriores toleran más la presencia de CO [33]. Materiales como el Ru_xCr_ySe_z presentan actividad electrocatalítica satisfactoria y uniformidad en la nanoestructura [51].

1.2.3 Capa difusora de gases

Sobre los electrodos en las PEMFC se usa una capa difusora de gases (GDL). Esta capa es altamente conductora electrónica, muy porosa para que difunda los gases, hidrofóbica en el cátodo para eliminar el exceso de agua generado, además se encarga de difundir los gases reactantes, mejora el contacto eléctrico entre el electrodo y la placa colectora de corriente, favorece la vida del ensamble y permite una mejor resistencia mecánica [52].

En esta área también se han hecho estudios con nanomateriales [53] donde se reporta que una micro capa tiene una mejor permeabilidad, una buena conductividad eléctrica y que maneja apropiadamente las cantidades de agua generadas.

Para eliminar la necesidad de la capa difusora de gases se han hecho estudios donde se prueban electrodos preparados con materiales híbridos de poly(etilen glycol) (PEG)/SiO₂ y Pt/C [54]. Se han realizado diferentes tipos de síntesis para innovar nuevas estructuras de electrodos, donde se mejore la unión electrodo-membrana [55].

1.2.4 Ensamble Membrana-electrodo

La combinación del Ánodo–Membrana–Cátodo es conocida como ensamble membrana-electrodo (Membrane Electrode Assembly “MEA”), la cual ha tenido significativos avances en su fabricación y ensamblado [22, 56], presentando comúnmente densidades de corriente de 10 amperes por miligramo de platino empleado, en comparación con los 0.5 amperes por miligramo en los primeros diseños, mejorando con ello la densidad de potencia (W/m³) y la potencia específica (W/Kg). Se ha disminuido la cantidad de Pt utilizado desde 28 mg/cm² hasta alcanzar 0.4 mg/cm² que actualmente se utiliza sin afectar el desempeño de la celda [49, 57]. En este trabajo de tesis se usa una carga de Pt de 0.3 mg/cm², el ensamble presenta una densidad de potencia de 83.5 kW/m³, 40.4 W/Kg y 5.8 amperes por miligramo de Pt.

1.2.5 Platos colectores de corriente eléctrica

Otro punto clave en la construcción de PEMFC, son los platos colectores de corriente. Estos platos son la parte de mayor impacto económico en las celdas [58-61]. Se han realizado muchos estudios económicos respecto al tema, inclusive se han desarrollado modelos matemáticos que ayudan en la decisión del uso de algún material en especial de acuerdo con diversas necesidades [62- 64].

Estos platos, deben poseer las siguientes características: Altamente conductores eléctricos y térmicos, muy estables en medios ácidos, no permeable a los gases, livianos, delgados, fuertes y de fácil manejo para el maquinado de campos de flujo [65-68].

Actualmente el material más utilizado es una mezcla de grafito-polímero [69-71], el cual soporta con gran aceptación la corrosión en medios ácidos y es buen conductor electrónico. El principal inconveniente de usar metales es la corrosión [61, 72], sin embargo hay estudios de recubrimientos anticorrosivos [73-75]; nuevos materiales como fibras de la aleación del acero inoxidable S316L y de Nylon-6 [76], polipirrol sobre acero inoxidable 316L de diferentes morfologías [63] y materiales basados en Fe ($\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_8\text{Al}_2\text{Y}_2\text{C}_{14}\text{B}_6$ y $\text{Fe}_{44}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6\text{N}_4$) [77], los cuales presentan buenas propiedades para ser usadas en PEMFC. También el desempeño del niobio ha sido estudiado [78] y se reporta que es uno de los mejores materiales pero su rentabilidad todavía debe ser demostrada. Nuevas formas en la síntesis de compuestos grafito-polimero son estudiados, donde se demuestra que es posible moldear el material con estampado [59] o con inyección de polipropileno fénilico [79].

1.2.6 Campo de flujos

En la superficie de las placas colectoras de corriente se maquinan los campos de flujo, para entrada y salida de los gases. Sus funciones más importantes son: 1) mejorar la

difusión de los gases reactantes, 2) drenar el agua generada por la reacción catódica y 3) colectar el flujo de corriente en la superficie de contacto con el electrodo [69, 80].

La geometría y diseño afecta significativamente el desempeño de salida, el tamaño del canal afecta la velocidad de los gases y la caída de presión, esta geometría puede ser distinta para ánodo y cátodo, con lo que las relaciones de flujo entre electrodos pueden variar [81]. El diseño del campo de flujos debe obedecer condiciones de operación, principalmente a la humedad relativa y a la presión de los gases de entrada [82-84].

Se han realizado varios estudios acerca del ancho óptimo del canal [82, 85-88], los resultados son muy parecidos y oscilan entre 0.5 y 1.5 mm. Si se mantiene el mismo flujo de gases, el desempeño de la celda aumenta al ir disminuyendo el ancho del canal [89]. Durante la operación de la celda los gases son consumidos y hay un gradiente de concentración, este gradiente provoca una distribución de temperaturas, corriente y producción de agua en la celda. Estos efectos secundarios provocan cambios en la velocidad de reacción debidos a la generación de agua y resistencia iónica puntual que causan problemas de estabilidad, durabilidad y mal desempeño de la celda. Al disminuir el ancho de canal esta distribución es más homogénea [88], por último, al tener una caída de presión debida al cambio de flujo en el diseño se tienen zonas puntuales muy marcadas, por lo que se recomiendan campos de flujo con las menores caídas de presión posibles [90].

1.3 Funcionamiento de una PEMFC

El hidrógeno se inyecta en el ánodo, donde se oxida, los protones fluyen a través de la membrana electrolítica y los electrones a través de un circuito externo (carga eléctrica), ambos (electrón y protón) en dirección al cátodo, en este último electrodo se inyecta el oxígeno, el cual en conjunto con el electrocatalizador, los protones y electrones llevan a cabo la reducción del oxígeno. La figura 1.3 es una representación de las partes descritas, flujo de gases, productos y subproductos.

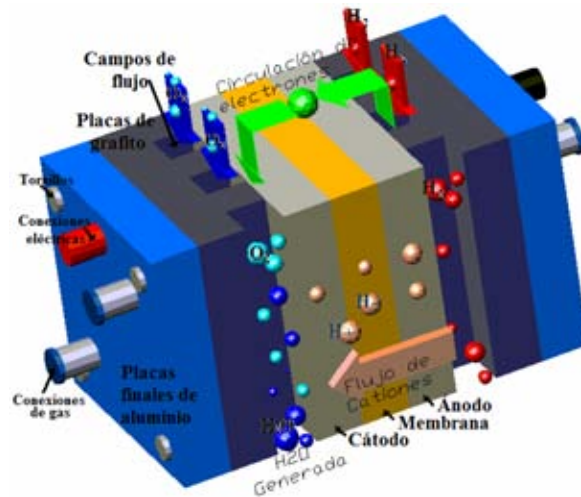


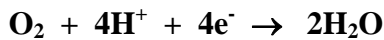
Figura 1.3 Representación grafica de una celda de combustible tipo PEM.

Las reacciones electroquímicas que ocurren en la celda consisten de dos reacciones separadas: de oxidación que ocurre en el ánodo y de reducción que ocurre en el cátodo.

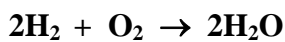
En el ánodo:



En el cátodo:



Global en la celda:



1.4 Arreglo de celdas (stack)

Los requerimientos de potencia eléctrica casi siempre son superiores a los ofrecidos de manera individual por una PEMFC. La densidad de corriente eléctrica esta limitada por el área electroactiva del electrodo y para alcanzar niveles de voltaje deseados, se tienen que hacer conexiones en serie de un conjunto de monoceldas (stack). Para reducir el peso y volumen de un stack, se acoplan las celdas mediante placas bipolares, que tienen la característica de enlazar el ánodo con el cátodo, cada una de estas placas significa una conexión eléctrica en serie, el voltaje se suma para alcanzar los niveles deseados (figura 1.4).

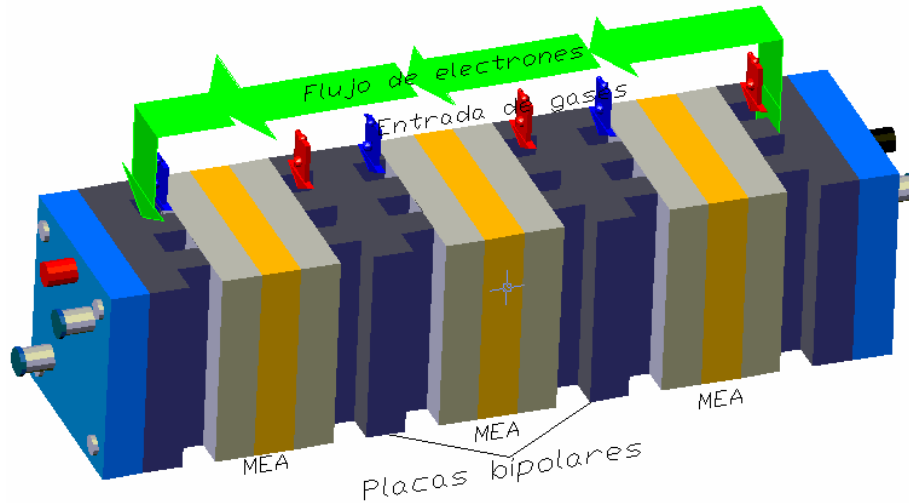


Figura 1.4 Esquema de un apilamiento de monoceldas (stack).

1.5 Diseño de PEMFC

Las primeras aplicaciones de las PEMFC fueron en sistemas que requerían una alta confiabilidad, donde no importaba el costo de generación [91]. Los estudios que se realizan actualmente están dirigidos a la ingeniería de las celdas [92], hacerlas mas compactas y aumentar su densidad de potencia por unidad de masa y volumen [81, 93]; aumentar el rendimiento, durabilidad y alta estabilidad para diferentes aplicaciones [36,94-96]. Los modelos matemáticos han demostrado ser muy útiles en la predicción del comportamiento de la celda con base en cambios de diseño [97-101].

En nuestro grupo de trabajo hemos adquirido experiencia respecto al funcionamiento y evaluación de las PEMFC que nos ha permitido tener criterios para la selección de un diseño óptimo y para conocer cuales son los principales parámetros que afectan el diseño y desempeño [102-106].

Capítulo II

Bases electroquímicas y termodinámicas

2.1 Energía liberada

En un proceso químico el concepto de energía está asociado con la entalpía, la función de Helmholtz, la energía libre de Gibbs y el poder calorífico de los productos que intervienen. De manera puntual para una PEMFC, la energía se asocia con la energía libre de Gibbs, que puede definirse como: “la energía disponible para la realización de un trabajo externo, sin importar el trabajo realizado por los cambios en la presión y/o el volumen” [107]

En el caso de una celda de combustible de hidrógeno, la energía total disponible es igual a la energía libre del producto de la reacción (H_2O) menos la energía libre del hidrógeno (H_2) y del oxígeno (O_2), la expresión matemática representada sobre unidades de mol, sería [108]:

$$\Delta g^\circ = (g^\circ)_{H_2O} - (g^\circ)_{H_2} - \frac{1}{2}(g^\circ)_{O_2} \quad (1)$$

donde g° es la energía libre de Gibbs de formación, las variaciones de la ecuación están en función de los cambios en la temperatura y del estado (líquido o gas) en que se encuentren los reactantes y los productos, y puede leerse como: “la energía específica molar libre de Gibbs de formación del producto o del reactante” y representa la energía liberada en función de sus reactantes y sus productos.

2.2 Potencial de Circuito Abierto

Suponiendo que el proceso de las PEMFC es reversible, entonces por un mol de hidrógeno se tienen zN electrones (e^-) a través del circuito de carga.

$$-zNe^- = -zF \quad (2)$$

donde F es la constante de Faraday (96485 Coulombs), N es el número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas) y z el número de e^- liberados.

Suponiendo que el sistema es reversible y sabiendo que el trabajo eléctrico realizado es el producto de la carga por la tensión eléctrica, se puede decir que el trabajo eléctrico realizado es igual a la energía libre de Gibbs liberada, es decir, toda la energía contenida en el combustible es convertida en energía eléctrica, sin pérdidas de calor.

$$\text{Trabajo Eléctrico Realizado} = \Delta g^\circ = \text{Carga} \times \text{Potencial} = -zF * E [J] \quad (3)$$

Despejando de la ecuación (3) el potencial reversible (E_{Rev}) en circuito abierto es:

$$E_{Rev} = \frac{-\Delta g^\circ}{zF} \quad (4)$$

donde el signo negativo se anula con el signo negativo obtenido en la ecuación (1). Por ejemplo, una PEMFC que utiliza H_2 como combustible y que opera a $200^\circ C$ tiene una $\Delta \hat{g}_f = -220 \text{ kJ}$ y $z=2$, por lo que:

$$E_{Rev} = \frac{220000}{2 \cdot 96485} = 1.14V$$

Que representa el potencial a circuito abierto reversible de una celda de combustible.

2.3 Eficiencia

La eficiencia de una CC esta definida por la primera ley de la termodinámica como [109]:

$$\eta_{I_{cc}} = \frac{W_{neto,salida}}{W_{neto,entrada}} \quad (5)$$

donde el $W_{neto,salida}$ es el trabajo máximo posible de extraerle a la celda y el $W_{neto,entrada}$ es el trabajo máximo que se puede extraer a la reacción. El trabajo máximo posible de extraer a la reacción ($W_{neto,entrada}$) esta definido por el cambio de la entalpía de formación (Δh^0) y el trabajo máximo posible de extraer a la celda contempla las irreversibilidades del sistema:

$$W_{neto,salida} = \Delta h^0 - Q - \varepsilon_{eq} \quad (6)$$

donde Q es el calor generado debido principalmente a la reacción exotérmica y al calentamiento por efecto joule y ε_{eq} son las pérdidas electroquímicas debidas al material electrocatalizador, a la activación e inclusive a la morfología del electrodo por dar algunos ejemplos.

La eficiencia máxima de salida de la celda ($\eta_{ccm\acute{a}x}$) se obtiene cuando se define un sistema ideal, es decir las pérdidas electroquímicas son cero. El calor generado se sigue considerando porque esta irreversibilidad es inherente a la reacción y no al sistema. Sustituyendo $Q=T\Delta S$ (definido por la termodinámica) en la ecuación (6) es posible definir el trabajo máximo ($W_{m\acute{a}x}$):

$$W_{m\acute{a}x} = \Delta h^0 - T\Delta S^0 = -\Delta g^0 \quad (7)$$

y sustituyendo en la ecuación (5), es posible definir la eficiencia máxima ($\eta_{ccm\acute{a}x}$) de la celda de combustible:

$$\eta_{ccm\acute{a}x} = \frac{\Delta h^0 - Q}{\Delta h^0} = 1 - T \frac{\Delta S^0}{\Delta h^0} = \frac{\Delta g^0}{\Delta h^0} \quad (8)$$

donde todos los parámetros están referidos a condiciones estándar de temperatura y presión (25°C, 1atm), ΔS° es el cambio de la entropía en la reacción y Δg° es el cambio de la energía libre de Gibbs. Sustituyendo los valores termodinámicos obtenemos:

$$\eta_{cc\max} = 1 - (298.15[K]) \frac{163.31[kJ/molK]}{286042[kJ/mol]} = 0.83 \quad (9)$$

La eficiencia de la primera ley es una medida del desempeño de los dispositivos, pero no hace referencia al mejor desempeño posible. La eficiencia de la segunda ley (η_{II}) es definida como la relación entre la eficiencia real y la eficiencia máxima posible.

$$\eta_{II} = \frac{\eta_{real}}{\eta_{cc\max}} \quad (10)$$

donde η_{real} es la eficiencia real del sistema y se define por los resultados experimentales como:

$$\eta_{real} = \frac{E_{\acute{u}til}}{W_{neto,entra}} \quad (11)$$

donde $E_{\acute{u}til}$ es el trabajo eléctrico utilizable, sustituyendo la ecuación (8) y (11) en (10) obtenemos:

$$\eta_{II} = \frac{VI\Delta t}{\Delta g^\circ} \quad (12)$$

En términos del potencial y definiendo un coeficiente de utilización del combustible (μ_f), ya que no todo el combustible de entrada es utilizado, se puede calcular la eficiencia de voltaje total de una PEMFC como:

$$\eta_{eq} = \mu_f \frac{E_c}{E_{Rev}} \cdot 100 \quad (13)$$

donde η_{eq} es la eficiencia de voltaje, E_c es el potencial de salida real generado por la CC, E_{Rev} es el potencial reversible, μ_f es el coeficiente de combustible efectivo que es igual a la relación entre el combustible reactante y el combustible de entrada.

2.4 Irreversibilidades de la celda

El potencial a circuito abierto de una PEMFC reversible está representado por la ecuación 4, con un valor máximo de 1.14 V para celdas que operan por debajo de 200° C. Sin embargo, cuando una celda de combustible entra en operación se observa que el potencial es dependiente de la corriente demandada. La Figura 2.1 muestra el comportamiento de una PEMFC operando a 40° C, utilizando H₂ y aire como gas combustible y oxidante respectivamente.

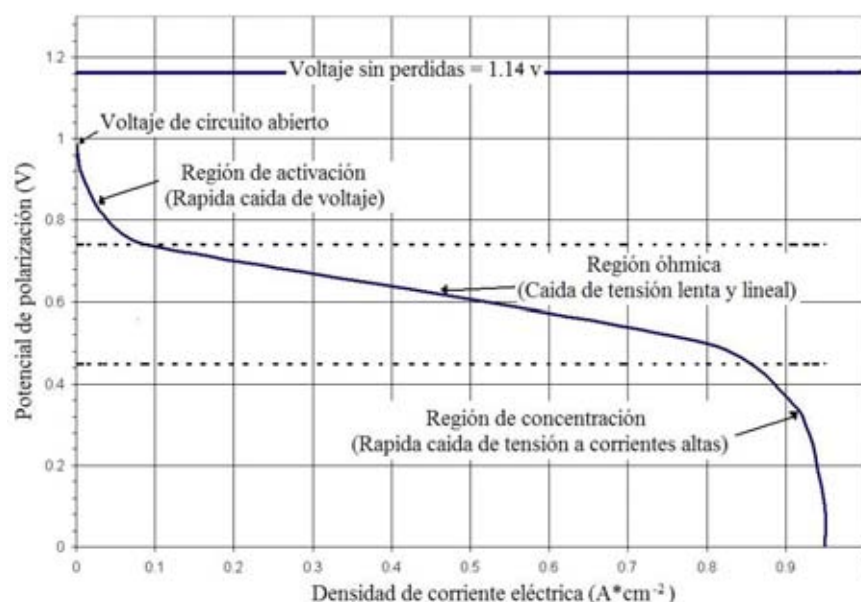


Figura 2.1 Curva del potencial en función de la densidad de corriente eléctrica de una celda de combustible de baja temperatura.

De esta figura se observa que las caídas del potencial corresponden a las irreversibilidades del sistema, en la curva se observan regiones específicas que han sido estudiadas [110]. La primera región se conoce como zona de activación, el voltaje de circuito abierto es menor que el teórico y al empezar la reacción se tiene una caída logarítmica de potencial. La segunda región conocida como óhmica corresponde a una caída de potencial lenta y lineal. Por último la región de concentración donde el potencial cae rápida y logarítmicamente respecto a la corriente. Estas irreversibilidades del sistema

son debidas a fenómenos físicos y electroquímicos, a continuación se describen brevemente.

2.4.1 Pérdidas de Activación

Las pérdidas de activación son causadas por la lentitud de las reacciones, que toman lugar en la superficie de los electrodos, una proporción del potencial generado se pierde por la actividad electroquímica en los electrodos. Las pérdidas por activación dependen en gran parte del material electrocatalítico empleado. Esta caída de voltaje es no lineal y puede ser representada mediante la ecuación de Tafel cuando el combustible es hidrógeno [107]:

$$E_{act} = \frac{RT}{nF\alpha} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (14)$$

donde E_{act} es la pérdida de potencial debida a la activación del electrodo (V), R es la constante universal de los gases, T es la temperatura de la celda (K), F la constante de Faraday, n en número de electrones intercambiados, α el coeficiente de transferencia de la reacción, i la corriente de operación de la celda (A) e i_0 la corriente de intercambio (A).

La ecuación de Tafel también puede expresarse como

$$E_{act} = a + b \log i \quad (15)$$

donde: $a = (-2.3 RT / \alpha nF) \log i_0$ y $b = 2.3 RT / \alpha nF$. El término b es conocido como pendiente de Tafel y se obtiene de la pendiente de η_{act} en función del log i.

Para reducir las pérdidas por activación, es necesario incrementar el valor de la densidad de corriente de intercambio (i_0), mediante los siguientes mecanismos:

1. Incrementar la temperatura de operación de la CC, porque a altas temperaturas prácticamente desaparece esta pérdida ($\sim 120^\circ\text{C}$).
2. Utilizar catalizadores más efectivos a bajas temperaturas de operación.
3. Incrementar la porosidad de los electrodos, con lo cual se incrementa el área efectiva superficial de cada cm^2 .

4. Incrementar la concentración de los reactantes, es decir, usar hidrógeno de alta pureza y oxígeno puro para tener una mejor reacción con el catalizador.
5. Incrementar la presión del combustible en el interior de la celda, lo que incrementa la reacción con el catalizador por tener una mejor interacción.

2.4.2 Pérdidas Óhmicas

Es ocasionada por la resistencia natural de los materiales al paso de la corriente, tanto en los electrodos, placas bipolares, interconectores y cualquier otro componente por donde fluyen los electrones; así como por la resistencia iónica de la membrana electrolítica. Las pérdidas son proporcionales a la densidad de la corriente (i) y se pueden representar mediante la ecuación de Ohm:

$$E_{ohm} = iR \quad (16)$$

donde E_{ohm} es la pérdida de potencial debida a la resistencia al flujo de carga y R es la resistencia específica de todos los materiales de la celda [110].

Esta pérdida es importante y puede ser minimizada mediante los siguientes mecanismos:

1. Uso de materiales con alta conducción eléctrica en la fabricación de los electrodos.
2. Buena distribución de los materiales en el electrodo.
3. Hidratación óptima de la membrana para una buena conducción iónica.
4. Diseños apropiados y empleo de materiales con buena conducción electrónica en las placas bipolares, interconectores y cualquier otro componente por donde fluyen los electrones.
5. Elaborar la membrana electrolítica tan delgada como sea posible.
6. Temperaturas de operación altas, ya que la conducción iónica de la membrana es favorecida a altas temperaturas.

2.4.3 Pérdidas por Concentración

Cuando la celda entra en operación los gases reactantes empiezan a consumirse; a grandes demandas de corriente eléctrica corresponde un mayor consumo de gas, y éste a su

vez crea una baja concentración de los gases en el electrodo. Este gradiente de concentración puede ser disminuido y casi eliminado mediante dos mecanismos: 1) aumentando la difusión de los gases en el electrodo con un adecuado diseño del MEA y 2) aumentando la concentración de los gases, ya sea, con mayor presión o en el caso de gases no puros mayor flujo.

2.4.4 Cruce de combustible y corrientes internas

No obstante que la membrana electrolítica de una CC, que separa al ánodo del cátodo, está diseñada para la conducción de iones (H^+), funcionando como un “filtro” de electrones (e^-) para obligarlos a fluir por el circuito externo de carga; al momento de hacer la MEA o al armar la celda es posible que pequeñas fibras de los electrodos se unan causando cortos circuitos, provocando con ello la reacción con el oxígeno sin generar corriente eléctrica. En el mismo sentido, puede darse el caso que una molécula de hidrógeno sea transportada directamente al cátodo a través de la membrana, teniendo el mismo efecto que el electrón, reacción con el oxígeno sin generación de energía eléctrica. Lo anterior se conoce como corrientes internas y cruce de combustible respectivamente, ambos son equivalentes y traen consigo pérdidas de energía en la celda.

2.5 Degradación

Para que un producto sea viable en el mercado, la industria que desarrolla PEMFC ha fijado el estándar para las celdas que incluye: una durabilidad de más de 40,000 horas a una potencia mayor al 80%, para aplicaciones estacionarias. Para autobuses y automóviles son requeridas más de 20,000 horas de operación [111, 112]. En la celda prácticamente todos los componentes están sujetos a algún tipo de degradación: oxidación, contaminación, formación de aglomerados, pérdida de material, entre otros. Se describen a continuación algunos de los casos, sin embargo el entendimiento de la degradación las PEMFC esta todavía en investigación.

En el electrodo, los componentes que son conductores eléctricos se oxidan, principalmente el soporte del catalizador ya que esta llevando acabo la reacción en un medio ácido [113], se ha reportado que el potencial a circuito abierto es una de las causas principales en la degradación del electrodo, ya que a potenciales más altos la oxidación es mayor [114]. El catalizador puede perder sus propiedades por la presencia de contaminantes en los gases de entrada o en los subproductos de la reacción [43]. Se ha reportado que el funcionamiento de la celda bajo condiciones cíclicas provoca una aceleración de la corrosión del carbón [115] y una pérdida de material electrocatalítico debido al crecimiento de aglomerados en el electrodo, este crecimiento esta en función de los potenciales del ciclo, de la temperatura y el tiempo de operación [115, 116].

La membrana es uno de los componentes que más limita el tiempo de vida de las PEMFC, y presenta tres tipos diferentes de degradación: mecánica, térmica y química. La degradación mecánica puede ser causada en la manufactura del ensamble, durante el armado de celda, y/o por partículas ajenas al material deseado dentro de la celda, esta degradación origina principalmente la pérdida del ión fluoruro de la estructura básica del Nafion®[117] y reduce la eficiencia de la celda significativamente. La degradación térmica se refiere a la descomposición de la estructura de la membrana, el Nafion® soporta trabajar hasta 150°C sin afectar su estructura química, sin embargo después de los 200°C se pierden los grupos sulfónicos [118]. Por otro lado, a temperaturas cercanas a 100°C, si no se tiene cuidado del manejo de la humedad de los gases, se puede deshidratar, y un bajo contenido de agua en la membrana ocasionara que se ponga frágil y quebradiza aumentando el riesgo de degradación mecánica [113]. La degradación química es debida al ataque de radicales (H_2O_2 y HO_2^+) formados al haber cruce de gas no deseado ya sea combustible al cátodo o de oxidante al ánodo [119-123] y por falta de oxidante en el cátodo también se puede formar dióxido de carbono que es letal para el Pt. Al operar la celda bajo condiciones cíclicas, se originan esfuerzos mecánicos debido a los cambios repentinos de la corriente demandada, del flujo de gases y al calentamiento local [124], teniendo como consecuencia la degradación de la membrana, que se traduce directamente a un incremento del cruce de combustible [125].

2.6 Balance de energía

Otra caracterización de la celda es mediante la evaluación de un balance de energía, el cual nos permita cuantificar las pérdidas y determinar la eficiencia real de la celda por segunda ley. El principio de conservación de energía determina la ecuación del balance de energía, la cual puede ser expresada como la suma:

$$E_{entra} - E_{sale} = E_{sistema} \quad (17)$$

donde E_{entra} es la energía que entra al sistema, E_{sale} es la energía de salida y $E_{sistema}$ es la energía almacenada.

La energía de entrada, de acuerdo la segunda ley de la termodinámica, es la energía libre de Gibbs, supeditada por la cantidad de moles de gas consumido en la reacción:

$$E_{entra} = N_e * \Delta g_f^\circ \quad (18)$$

donde N_e es la cantidad de moles consumidos en la reacción y Δg_f° es la energía libre de Gibbs de formación del H_2O .

La energía de salida contempla la producción de energía útil y las pérdidas del sistema debidas a las irreversibilidades de la celda, calentamiento debido a la reacción exotérmica, calentamiento por efecto Joule y difusión de los gases reactantes a través de la membrana.

$$E_{sale} = E_{útil} + E_{pérdidas} \quad (19)$$

La energía útil del sistema es la energía eléctrica que puede ser utilizada para alimentar una carga externa. La corriente eléctrica del stack I_s esta en función de la potencia eléctrica demandada (P_d):

$$E_{útil} = P_d = E_s * I_s \quad (20)$$

donde: E_s e I_s son el potencial y corriente generados por el stack respectivamente.

La suma de las pérdidas debidas a las irreversibilidades del sistema es:

$$E_{p\acute{e}rdidas} = N_{cc} + Q + \epsilon_{eq} \quad (21)$$

donde N_{cc} es el cruce de combustible a través de la membrana por difusión, Q es la suma de los flujos de calor y ϵ_{eq} son las pérdidas inherentes a la eficiencia electroquímica de la celda.

La distribución del calor generado dentro del stack es un fenómeno muy complejo, el cual depende de factores tales como: la morfología del electrodo, la humedad de la celda, la presión de los gases, el diseño del campo de flujos, etc. Sin embargo, para un balance global de energía se pueden hacer experimentos y plantear suposiciones que simplifiquen las variables, la figura 2.2 es el esquema de un generador de calor y potencia eléctrica rodeado por una pared adiabática.

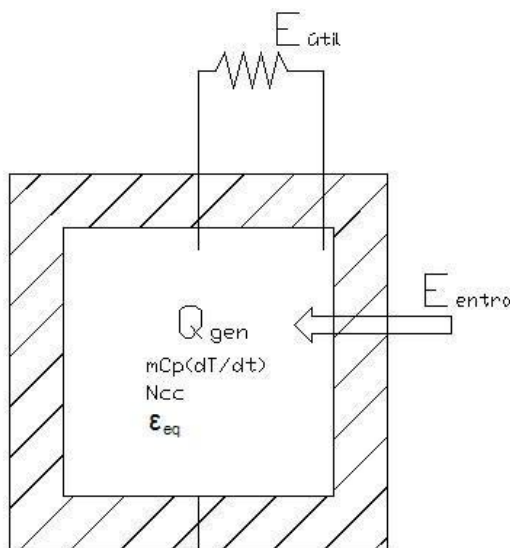


Figura 2.1 Flujos de energía en la celda de combustible.

Con base al experimento planteado se pueden formular las siguientes suposiciones:

- El stack esta envuelto por un material aislante simulando una pared adiabática de tal forma que podemos despreciar las pérdidas de calor al exterior.

- La distribución de temperatura es homogénea en todo el volumen de la celda.
- Todo el calor generado en el electrodo es transmitido por conducción al exterior de la celda.
- El calor transmitido por el flujo de los gases consumidos es despreciable.
- El efecto del incremento de temperatura en la celda sobre la generación de calor es insignificante.
- La densidad de los gases reactantes no cambia respecto a la temperatura.

La pared adiabática permite despreciar las pérdidas de calor de la celda hacia el exterior, de tal forma que el calor generado por la reacción pueda ser considerado como la suma de calor almacenado en cada uno de los componentes de la celda.

$$Q = \sum mC_p \frac{dT}{dt} \quad (22)$$

donde m es la masa de los componentes que forman la celda, Cp es el poder calorífico de los mismos componentes y dT/dt el cambio de la temperatura respecto al tiempo.

El balance de energía reacomodado y despejando el término debido a las pérdidas electroquímicas puede ser resumido como sigue:

$$N * \Delta g^\circ - E_s * I_s - \sum mC_p \Delta T - Ncc = \varepsilon_{eq} \quad (23)$$

La ecuación (17) cuantifica las pérdidas de energía inherentes a la reacción, llamadas pérdidas electroquímicas, corresponden a la energía consumida en cada electrodo para lograr la oxidación y la reducción en el ánodo y cátodo respectivamente.

El porcentaje de energía útil respecto a la energía de entrada es la eficiencia real de la celda.

$$\eta_{real} = \frac{E_{\acute{u}til}}{E_{entra}} \quad (24)$$

En el capítulo de técnicas experimentales se describen los experimentos realizados para obtener los datos reales de entrada y salida de energía y poder cuantificar las pérdidas electroquímicas y la eficiencia real.

Capítulo III

Diseño y caracterización de un stack de PEMFC

En este capítulo se presenta parte fundamental de los estudios realizados en esta tesis, en él radica la aportación a la investigación en PEMFC principalmente en lo que respecta al diseño de los canales de flujo y el protocolo de pruebas. El diseño de los canales de flujo requirió experiencia para poder construir platos bipolares con los diseños desarrollados. Por otro lado, el protocolo de pruebas está cuidadosamente diseñado para la reproducibilidad de los experimentos. Finalmente se plantean las bases para dos nuevas formas de caracterización de las PEMFC que incluyen degradación acelerada bajo un ciclo de carga para un sistema estacionario con el fin de pronosticar el tiempo de vida de la celda y el balance de planta que caracteriza de forma real la eficiencia de la celda así como los porcentajes de pérdidas del sistema.

3.1 Descripción de los diseños construidos

Se construyeron dos diseños diferentes de PEMFC, el primero consiste de una celda de 25 cm² de área del electrodo con un diseño de serpiente como campo de flujo para cátodo y ánodo; el canal es de 3.17mm de ancho y de 0.9mm de profundidad, la relación de contacto eléctrico (pared de canal) y espacio de gas (canal) es de 24% y 76% respectivamente este diseño es denominado como **DSP** (figura 3.1 a). El segundo diseño es de forma rectangular con un área de electrodo de 32 cm², con un diseño de multilíneas en el cátodo y serpiente en ánodo, el canal en el cátodo es de 0.8mm con 0.9mm de profundidad y de 1/16" y 0.5 mm de profundidad en el ánodo, la relación contacto eléctrico y espacio de gas es de 60% y 40%, respectivamente, este diseño es denominado **DML** (figura 3.1 b). El material usado como plato bipolar es un compuesto de grafito-polímero comercial

distribuido por la empresa “SGL Group”, con un espesor de 0.4 cm. La figura 3.1 muestra los dos diseños y la figura 3.2 una foto de los stack construidos.

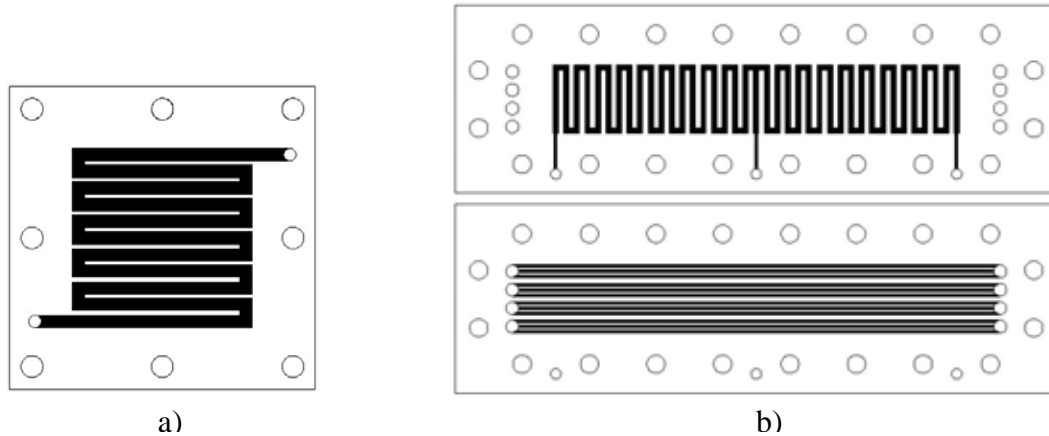


Figura 3.1. Diseño del campo de flujo para las celdas construidas, a) diseño serpentin DMP, b) diseño multilíneas DML.

El diseño rectangular responde a la optimización de la PEMFC, para una mejor distribución de esfuerzos, un mejor manejo del agua generada y menor pérdida de presión. En el cátodo los canales de flujo son más angostos, con la finalidad de obtener una mejor auto humidificación de la membrana y disminuir la dependencia del agua contenida en los gases de entrada [88, 89]. El diseño es lineal con múltiples entradas y salidas para reducir la caída de presión [90], en el ánodo el diseño es de tipo serpentin ya que en este lado se introduce H_2 puro el cual no presenta muchos problemas de difusión. Diferentes diseños en el ánodo y cátodo permiten tener una mejor distribución de los gases para la reacción electroquímica, ya que la dirección de los gases es de tipo “contra flujo no lineal”, es decir el flujo del ánodo circula, en algún tiempo, de forma perpendicular al flujo del cátodo.

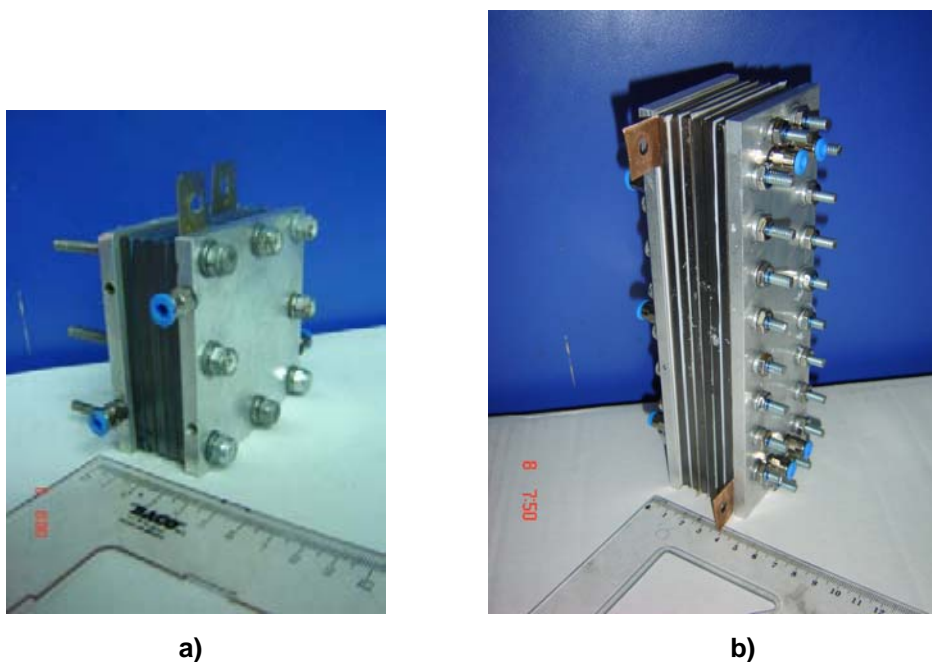


Figura 3.2 Imágenes de los stack construidos, a) diseño DSP, b) diseño DML.

Por otro lado, el diseño rectangular permite que los platos bipolares ejerzan un prensado más homogéneo del ensamble debido a que el área efectiva del esfuerzo de los tornillos se incrementa y se logra una mayor superficie de contacto entre el plato bipolar y electrodo, disminuyendo la resistencia de contacto. Estos cambios benefician el desempeño de la celda y logran una menor degradación del ensamble.

3.2 Características del ensamble

Hay dos maneras de fabricar el ensamble: 1) aplicación de la capa catalizadora a la membrana seguida por la adición de los difusores y 2) aplicación de la capa catalizadora a los difusores, mediante esta última técnica se prepararon los ensambles para este proyecto de tesis. Se fabricaron MEAs para ser usadas en una PEMFC que trabaja con H_2 puro como combustible a bajas temperaturas, el catalizador utilizado fue platino vulcan (XC72) y se dispuso de difusores de tela con cubierta de teflón.

La membrana utilizada es Nafion[®] (N115), el material catalizador es Pt soportado sobre carbón al 30 %, la carga de Pt en cada uno de los electrodos es de 0.3 mg/cm² también se utilizó Nafion líquido como ionómero (33% sobre el peso de la carga), posteriormente los electrodos son depositados sobre los difusores de tela (Etek Lt 1200w) por la técnica de spray. Los difusores, el electrodo y la membrana se ensamblaron mediante el método de prensado en caliente a 130°C, aplicando 20 Kg/cm² durante 3 minutos.

3.3 Protocolo de pruebas experimentales

El protocolo de pruebas es un proceso sistemático con el fin de estandarizar los procedimientos y condiciones, buscando tener pruebas experimentales reproducibles y comparables. Consiste de diferentes pasos cada uno con propósitos definidos y se aplican según el tipo de prueba que se realiza. Las bases generales del protocolo de prueba son:

- a) Estabilización de electrodo y humidificación del ionómero (MEA nueva o con uso poco frecuente).
- b) Evaluación en el tiempo: Mediciones de estabilidad, degradación o desempeño de la celda a diferentes condiciones respecto al tiempo.
- c) Caracterización.

a) Acondicionamiento de electrodo y humidificación del ionomero en el ensamble: Cuando el ensamble no ha sido utilizado con anterioridad, es necesario un primer tiempo de acondicionamiento. Esta prueba consiste en operar la celda bajo condiciones óptimas: gases 100% humidificados, bajo flujos estequiométricos de 1.5 y 2.0 calculados a 1 A/cm² para H₂ y O₂ respectivamente, se opera la celda a 80°C durante 4 horas por una cronoamperometría a 0.5 V, posteriormente se deja reposar a condiciones ambientales, la caracterización y/o prueba de tiempo comienza al día siguiente.

b) Evaluación en el Tiempo. La evaluación de tiempo es realizada cuando es necesario conocer la respuesta de la celda a diferentes condiciones de operación respecto al tiempo, por ejemplo: estabilidad a diferentes presiones, flujos, temperaturas, degradación

por ciclos de carga y descarga, operación a voltajes de circuito abierto, a potencias máximas, etc.

c) **Caracterización.** La caracterización permite conocer el estado en que se encuentra la celda. Es efectuada con la finalidad de conocer la respuesta de la celda a diferentes condiciones de operación o para evaluar el cambio de la celda en diferentes intervalos de la prueba de tiempo. La caracterización consiste en diferentes técnicas que permiten separar fenómenos para después atribuirlos a diferentes partes de la celda. Es importante que las condiciones de la celda para la caracterización siempre sean las mismas (temperatura, presión, humedad relativa, fuerza, flujo, etc.).

3.4 Técnicas de caracterización

Después de optimizar las condiciones experimentales de celda se realiza la caracterización. En el caso de los experimentos de degradación, la caracterización se hizo cada determinado número de ciclos. A continuación se describen los fundamentos teóricos y experimentales de las técnicas que han sido utilizadas en esta tesis.

3.4.1 Polarización de la celda

Las curvas de polarización son una forma rápida de establecer el comportamiento global de la celda de combustible, esta curva puede ser separada en diferentes regiones, de acuerdo con la sección 2.4, se pueden determinar cambios en la zona de resistencia óhmica y en la zona de activación de la celda. Además, permiten conocer si el electrodo se encuentra inundado o si las condiciones de operación son estables. Las curvas (I-E) son un barrido de potencial desde circuito abierto hasta alcanzar una densidad de corriente límite y son realizadas con una carga electrónica. Para sobrepotenciales entre 0.0-0.2 V se establecen pasos de potencial de 5mV y para sobrepotenciales entre 0.2-0.8 V, 30 mV. El programa que controla la carga involucra un tiempo de estabilización hasta que la diferencia de dos puntos con el mismo potencial durante 3 segundos sea menor que 1 mV. Antes de realizar esta prueba es necesario estabilizar el ensamble, la estabilización consiste en operar la celda a condiciones de caracterización durante 30 minutos a 0.6V.

3.4.2 Caracterización del electrodo *in-situ*.

Después de armar los elementos que constituyen la celda con el objetivo de que opere como dispositivo (electrolito, electrodos, difusores de gas, etc.) es difícil regresar a técnicas de caracterización electroquímicas fuera de la celda (*ex-situ*), por lo general estas pruebas requieren separar las partes para ser analizadas individualmente. Realizar experimentos electroquímicos en la celda de combustible nos permite obtener parámetros reales para evaluar los electrodos y la membrana.

La evaluación dentro de la celda (*in-situ*) propuesta se refiere a la caracterización de un electrodo por separado y utiliza un compartimiento de la celda como simulador de un electrodo de referencia. El cátodo de la celda (electrodo de trabajo) es purgado con nitrógeno mientras se alimenta hidrógeno en el compartimiento del ánodo. Este último compartimiento es utilizado como contra electrodo y electrodo de referencia (CE/RE) con el conocimiento que la polarización de dicho electrodo es relativamente pequeña comparada con la polarización impuesta por el cátodo de la celda.

3.4.3 Voltamperometría cíclica - área superficial electroactiva (ECA)

La voltamperometría cíclica (VC), es una técnica electroquímica moderna de amplia aplicación para análisis cinéticos y de mecanismos de reacción que ocurren en una interfase electrificada. La VC es una técnica potencioestática donde se determina la corriente de la celda en función del potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia [110].

Un electrodo típico de una PEMFC consiste de una mezcla de platino soportado sobre carbón depositada sobre un material conductor de protones como el Nafion[®]. De tal forma que al hacer el barrido de potencial cíclico sobre el electrodo se obtienen voltamperogramas que caracterizan el Pt que esta dispuesto a reaccionar. La integración de

los picos de desorción y absorción de hidrógeno que resultan de los barridos hacia adelante y de regreso respectivamente, puede ser empleada para estimar el área superficial electroactiva del electrocatalizador.

La reacción que nos interesa es la reducción electroquímica de protones (H^+) y subsecuentemente el depósito del hidrógeno atómico en la superficie del electrocatalizador de platino, la cual es:



La densidad de carga de la absorción del hidrógeno atómico (q en C/cm^2) debida a esta reacción es determinada mediante la integración de los picos de adsorción de hidrógeno (A_{eq}) resultantes de la curva VC y la velocidad de barrido (v).

$$q(C/cm^2) = \frac{A_{eq}}{v} \quad (26)$$

La figura 3.3 muestra una curva de VC *in-situ* típica para una PEMFC y la región que se integra para obtener A_{eq} .

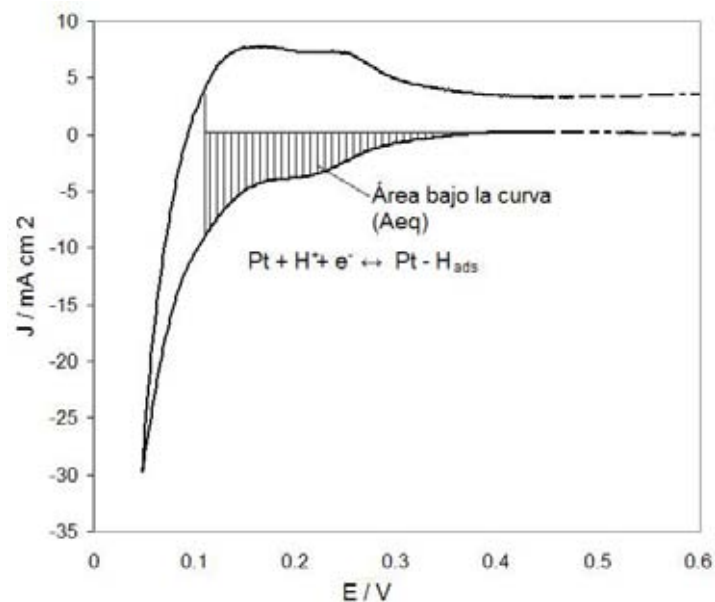


Figura 3.3 Voltamperometría cíclica *in-situ* en una PEMFC y el área bajo la curva para estimar el área electroactiva.

El área superficial electroactiva (ECA) del catalizador (Pt) es calculada mediante la densidad de carga (q), la cantidad estabilizada de la carga para reducir una monocapa de protones sobre Pt ($\Gamma=210\mu\text{C}/\text{cm}^2 \text{ Pt}$) y el contenido de Pt en el electrodo (L), [110]:

$$ECA(\text{cm}^2 \text{ Pt} / \text{gPt}) = \frac{q}{\Gamma \cdot L} \quad (27)$$

Para realizar las pruebas es necesario purgar el ánodo de la celda con H_2 y al cátodo con N_2 ambos gases al 100 % de humedad relativa, posteriormente se realiza una voltamperometría cíclica de 0.05 a 0.8 V con una velocidad de barrido de 40 mV/seg.

3.4.4 Voltamperometría lineal - Cruce de combustible (Ncc)

El cruce del combustible (H_2) del ánodo al cátodo por permeabilidad, a través del electrolito reduce el funcionamiento de la celda debido a que disminuye el voltaje a circuito abierto, induce potenciales no deseados en el lado donde se encuentren los dos gases y reduce la eficiencia del combustible al reaccionar sin liberar iones y electrones, este fenómeno es conocido como cruzamiento de combustible. El traspaso del oxidante también puede ocurrir por un mecanismo similar (en sentido opuesto). La conducción de electrones entre los electrodos a través del electrolito (corto circuito) es también una fuente de pérdidas en la celda. Aunque el electrolito de la celda es diseñado para ser aislante eléctrico y conductor iónico, una cantidad de conducción eléctrica puede ocurrir si proporciones pequeñas de un electrodo contactan al otro debido a la compresión del electrolito, como el cruce de combustible, este fenómeno también reduce el desempeño de la celda.

Mediante la técnica de voltamperometría lineal (VL) se puede determinar la cantidad de cruce de combustible. La técnica consiste en aplicar un barrido de potencial lineal al cátodo (ahora electrodo de trabajo), en el cual todo el hidrógeno presente es oxidado inmediatamente, la corriente total en cantidades de tiempo es directamente proporcional a la cantidad de productos formados como lo expresa la ley de Faraday:

$$I = \frac{m \cdot n \cdot F}{s \cdot M \cdot t} \quad (28)$$

donde F es la constante de Faraday [96485 C/mol]; “ n ” son los moles de electrones producidos por mol de H_2 reactante [$n= 2$ para PEMFC]; I la corriente [A]; “ m ” la masa del reactante consumido o producto formado [g]; “ s ” el coeficiente de estequiometría de cada especie, los productos (valor positivo) o los reactantes (valor negativo), “ M ” la masa atómica o molecular de las especies [g/mol] y “ t ” el lapso de tiempo [s].

La figura 3.4 muestra una VL típica para una PEMFC, la corriente generada (I_{Ncc}) en la celda en la región de doble capa ($\sim 0.4-0.6$ V), para estos experimentos corresponde al H_2 que cruza la membrana por difusión [110].

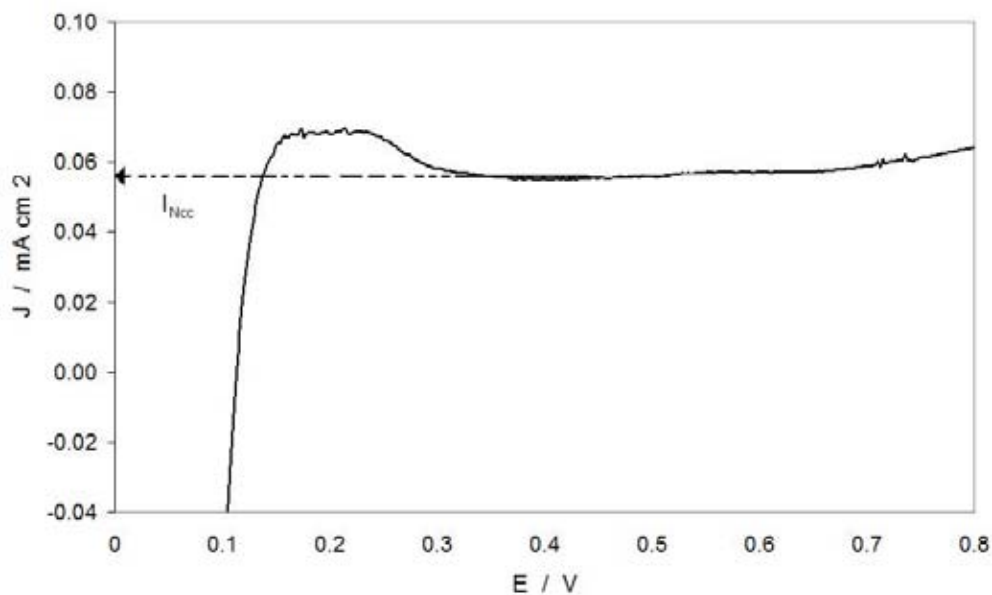


Figura 3.3 Voltamperometría cíclica *in-situ* en una PEMFC y el área bajo la curva para estimar el área electroactiva.

La ecuación 21 es válida para un proceso de corriente constante, la ley de Faraday puede ser escrita como una expresión de razón de cambio cinético para una celda H_2/O_2 , como:

$$N_{cc}(\text{mol} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}) = \frac{d(\text{moles}H_2O)}{dt} = \frac{-d(\text{moles}H_2)}{dt} = \frac{I}{2 \cdot F} \quad (29)$$

El barrido y el intervalo de potencial debe ser el indicado para observar la difusión del hidrógeno. En los experimentos de esta tesis se utiliza un barrido de 1 mV/s, en un rango de circuito abierto a 0.8 V. El ánodo de la celda (referencia y contra electrodo) es

purgado con H_2 y el cátodo (electrodo de trabajo) con N_2 ambos gases al 100 % de humedad relativa.

La presencia de cortos circuitos significativos internos dentro de la celda también puede ser detectada con los resultados de este experimento y se observan como una pendiente positiva en la curva potencial – corriente.

3.4.5 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia es una técnica electroquímica en la cual se aplica al sistema estudiado una perturbación eléctrica de forma sinusoidal (potencial o corriente) de pequeña amplitud a distintas frecuencias. La respuesta obtenida, también es sinusoidal y se compara con la perturbación para conocer la impedancia a cada frecuencia aplicada [20, 21].

La relación perturbación-respuesta expresada como cantidad vectorial, esta determinada por dos parámetros, la razón de amplitudes de las señales de perturbación y de respuesta, la cual define la magnitud de la impedancia $|Z|$, y la diferencia de fase entre las mismas, que fija la dirección o ángulo de fase (θ) del vector impedancia.

Esta técnica será utilizada en un intervalo de frecuencia de 100 Hz-10 KHz, evaluando el ánodo y el cátodo al potencial de circuito abierto. Esta técnica nos permite determinar la resistencia total de la celda, es decir, la resistencia iónica y óhmica de todas las partes de la celda.

3.5 Degradación mediante ciclos de carga y descarga

La degradación acelerada empleada en esta tesis, queda dentro del protocolo de pruebas como una evaluación en el tiempo y sirve como una herramienta de caracterización del tiempo de vida de la celda. Mediante pendientes de decaimiento se pueden pronosticar desempeños futuros en base a ciclos de carga.

Una forma de acelerar la degradación de la celda consiste en aplicar ciclos de carga y descarga (de alguna aplicación particular) con tiempos de operación más cortos que los

reales. En este trabajo de investigación se usa el ciclo de funcionamiento de un refrigerador por compresión. La energía eléctrica demandada por el refrigerador a lo largo del día responde a distintas variables como lo son: cambios de temperatura ambiente, condiciones de uso, carga térmica, frecuencia de uso, eficiencia de compresor y muchas otras. Sin embargo la potencia nominal y pico se mantienen. Por lo anterior se justifica hacer ciclos con tiempos no reales y respetar simplemente los picos de demanda. Si se toma la potencia máxima demandada como la unidad se tiene que la demanda en estado estable es $0.63 \cdot P_{max}$ y por iluminación $0.08 \cdot P_{max}$.

Por otro lado, el tiempo mínimo de estabilización de la monocelda DML y la carga electrónica ante una demanda de potencia eléctrica, se caracterizó mediante un osciloscopio (HAMEG/HM5014-2), el tiempo fue de 1.5 segundos. Para asegurar esta estabilización se toma como tiempo mínimo 4 segundos.

El ciclo completo tiene un tiempo de duración de 12 segundos con tres escalones de potencia, el orden de los escalones es la secuencia real de operación. El primero de $8\%_{p_{max}}$ corresponde a cargas auxiliares en el uso del refrigerador, principalmente por iluminación, el siguiente escalón corresponde al pico de potencia demandado por el compresor $100\%_{p_{max}}$ y el último es cuando el compresor se encuentra trabajando en estado estable corresponde a $63\%_{p_{max}}$. En la figura 3.4 se grafican los escalones que son aplicados a la celda.

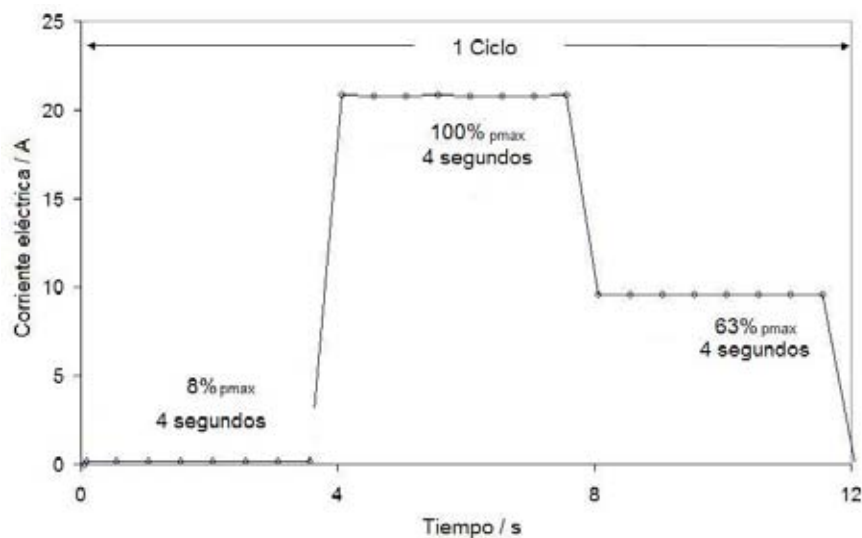


Figura 3.5 Corriente impuesta por el ciclo que simula un refrigerador por compresión

Los cambios en la celda pueden ser evaluados de manera cualitativa y cuantitativa mediante las técnicas de caracterización antes mencionadas. El protocolo de pruebas pretende que las primeras técnicas no afecten las siguientes y que los datos sean comparables. Para esta prueba se aplica la secuencia de experimentos de caracterización de la tabla 3.1, en diferentes puntos de operación, aproximadamente cada 4000 ciclos.

Tabla 3.1 Secuencia de caracterización para las pruebas de degradación.

	Nombre	Objetivo y características.	Gases
1	Acondicionamiento	Homogeniza la celda antes de cualquier curva de polarización. Operar la celda a 0.6 V durante 30 minutos	Aire, H ₂
2	Polarización	Caracteriza el desempeño de la celda, se obtiene el voltaje a circuito abierto (VCA), la pendiente en la región de activación, y la pendiente en región óhmica. Dos ciclos	Aire, H ₂
3	Descarga de O ₂	Desplaza el O ₂ dentro del cátodo. Alimentar N ₂ en el cátodo durante 10 minutos a VCA, posteriormente una cronoamperometría a 0.4 V durante 180 segundos.	N ₂ , H ₂
4	ECA	Determina la cantidad de Pt activo en el cátodo. Aplicar una Voltamperometría Cíclica a 40 mV/seg, de 0.05 a 0.80 V, 2 ciclos.	N ₂ , H ₂
5	Ncc	Determina el cruce de combustible. Aplicar una Voltamperometría Lineal a 1 mV/seg, de VCA a 0.8 V, 1 ciclo.	N ₂ , H ₂
6	IES	Determina la resistencia total de la celda. Aplicar la técnica de EIS en un intervalo de frecuencias de 100 Hz a 10 KHz.	N ₂ , H ₂
7	Evaluación en el Tiempo	Degradación con ciclos de carga.	Aire, H ₂
8	Acondicionamiento	Homogeniza la celda antes de cualquier curva de polarización. Operar la celda a 0.6 V durante 30 minutos	Aire, H ₂
9	Polarización	Caracteriza el desempeño de la celda, se obtiene el voltaje a circuito abierto (VCA), la pendiente en la región de activación, y la pendiente en región óhmica. Dos ciclos	Aire, H ₂
10	Descarga de O ₂	Desplaza el O ₂ dentro del cátodo. Alimentar N ₂ en el cátodo durante 10 minutos a VCA, posteriormente una cronoamperometría a 0.4 V durante 180 segundos.	N ₂ , H ₂
11	ECA	Determina la cantidad de Pt activo en el cátodo. Aplicar una Voltamperometría Cíclica a 40 mV/seg, de 0.05 a 0.80 V, 2 ciclos.	N ₂ , H ₂
12	Ncc	Determina el cruce de combustible. Aplicar una Voltamperometría Lineal a 1 mV/seg, de VCA a 0.8 V, 1 ciclo.	N ₂ , H ₂
13	IES	Determina la resistencia total de la celda. Aplicar la técnica de EIS en un intervalo de frecuencias de 100 Hz a 10 KHz.	N ₂ , H ₂

Balance de energía

Con base en las ecuaciones presentadas en la sección 2.6, es posible caracterizar la eficiencia real de cualquier PEMFC y evaluar por separado las pérdidas generadas por calentamiento y las pérdidas electroquímicas inherentes al sistema.

El balance planteado en este trabajo de investigación consiste en el monitoreo del flujo de los gases consumidos, el cambio de temperatura del sistema y la potencia eléctrica generada, todo respecto al tiempo.

El combustible consumido es calculado por la expresión:

$$N = \frac{\dot{V}(m^3 / s) \cdot \rho(Kg / m^3)}{P_{atómico}(Kg / mol)} \cdot t(s) \quad (30)$$

donde N es el número de moles consumidos de combustible cuando la celda esta laborando, \dot{V} es el flujo volumétrico del combustible de entrada, ρ la densidad del gas, $P_{atómico}$ es el peso molecular del gas y t es el tiempo efectivo al cual trabaja la celda.

La energía útil es la potencia generada en el tiempo y se estima al calcular el área bajo la curva de potencia vs tiempo, esta integración puede ser calculada con los datos experimentales y el teorema de trapecios:

$$E_{útil} = \left[(P_1 + P_2 + \dots + P_n) + \frac{1}{2}(P_0 - P_n) \right] \Delta t \quad (31)$$

donde $E_{útil}$ es la energía útil extraída del sistema igual a energía eléctrica, P es la potencia instantánea medida en el intervalo de tiempo y Δt es el intervalo de tiempo de la medición.

El calor generado es calculado por la ecuación 16, el cambio de la temperatura respecto al tiempo (dT/dt) se obtiene de las curvas experimentales. La suma del producto de la masa

(m) y el poder calorífico (C_p) de todos los componentes en este stack se presenta en la tabla 3.2, la masa de agua dentro de la celda se desprecia debido a que la cantidad generada en el electrodo es pequeña.

Tabla 3.2 Masa y poder calorífico de los material que componen el stack.

Material	Volumen (m ³)	Densidad (Kg/m ³)	Masa (Kg)	Cp (KJ/Kg°C)	Cantidad	Producto (KJ/°C)
Grafito	4.3E-5	2500	0.107	0.711	6	0.458
Aluminio	4.7E-5	2700	0.127	0.902	2	0.229
Latón	5.9E-6	8310	0.049	0.400	2	0.039
Acero	1.3E-6	8055	0.010	0.480	20	0.098
Suma (mCp)						0.824

Posteriormente estos valores son sustituidos en la ecuación 17 para obtener las pérdidas de reacción y la eficiencia real de la celda (ecuación 18).

El flujo másico de H₂ y O₂ es monitoreado en la entrada de la celda por un flujometro digital (Sierra, 820 series Top-Track), el cambio de temperatura en la celda es medido por 7 termopares tipo T distribuidos en el stack como se muestra en la figura 3.6. Los dos medidores (termopar, flujometro) son conectados a una tarjeta adquisidora (Agilent/34970A) la cual colecta los datos cada segundo. El potencial demandado a la celda es fijado por una carga electrónica con interfase a PC, los datos de la corriente y potencia eléctrica son adquiridos cada segundo, sincronizados con los datos de flujo másico y temperatura.

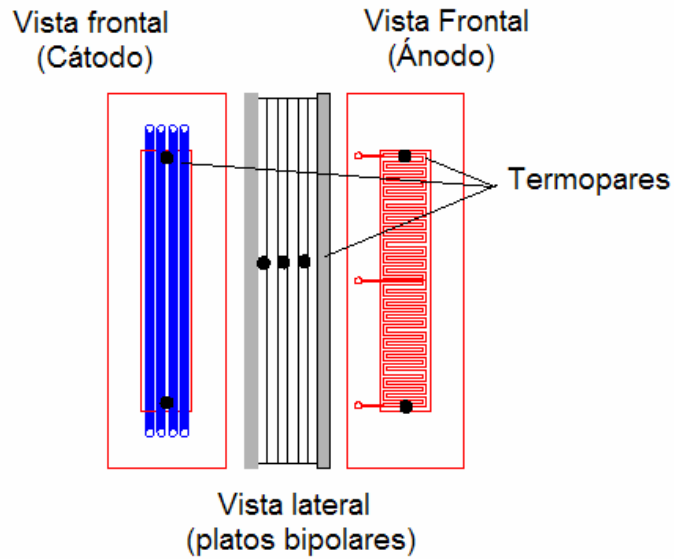


Figura 3.6 Puntos de adquisición de temperatura del stack en operación.

La celda es operada con los gases presurizados, es decir la salida de ambos, combustible y oxidante, esta cerrada, de tal forma que el flujo másico existente es debido al consumo de los gases para llevar acabo la reacción.

Capítulo IV

Resultados

Los resultados se encuentran divididos en tres secciones: 1) comparación de los diseños construidos mediante las técnicas de caracterización, se determinó la influencia del diseño de los canales de flujo propuestos sobre el desempeño de la celda; 2) degradación, mediante esta técnica es posible conocer el tiempo de vida de la celda, la cual fue operada bajo condiciones de ciclos de carga, se caracterizó a la celda antes y después de cada 4000 ciclos y 3) balance de energía del stack.

4.1 Comparación de los diseños de canales de flujo

Se construyeron dos ensambles con las características antes mencionadas (sección 3.2) para ser utilizados en dos monoceldas con diferente diseño de canales de flujo (DSP y DML). La figura 4.1 corresponde a las curvas de polarización de los diseños DSP Y DML a las mismas condiciones de operación: temperatura de celda $T_c = 80^\circ\text{C}$, presión absoluta de los gases (P) 3 bar, porcentaje de humedad relativa de los gases (HR%) 100 %. Los gases reactantes utilizados son H_2 de alta pureza (99.999) y aire grado laboratorio, los flujos de ambos gases fueron calculados para una demanda de 1 A/cm^2 y una relación estequiométrica de $1.5\text{-H}_2 / 2.0\text{-O}_2$.

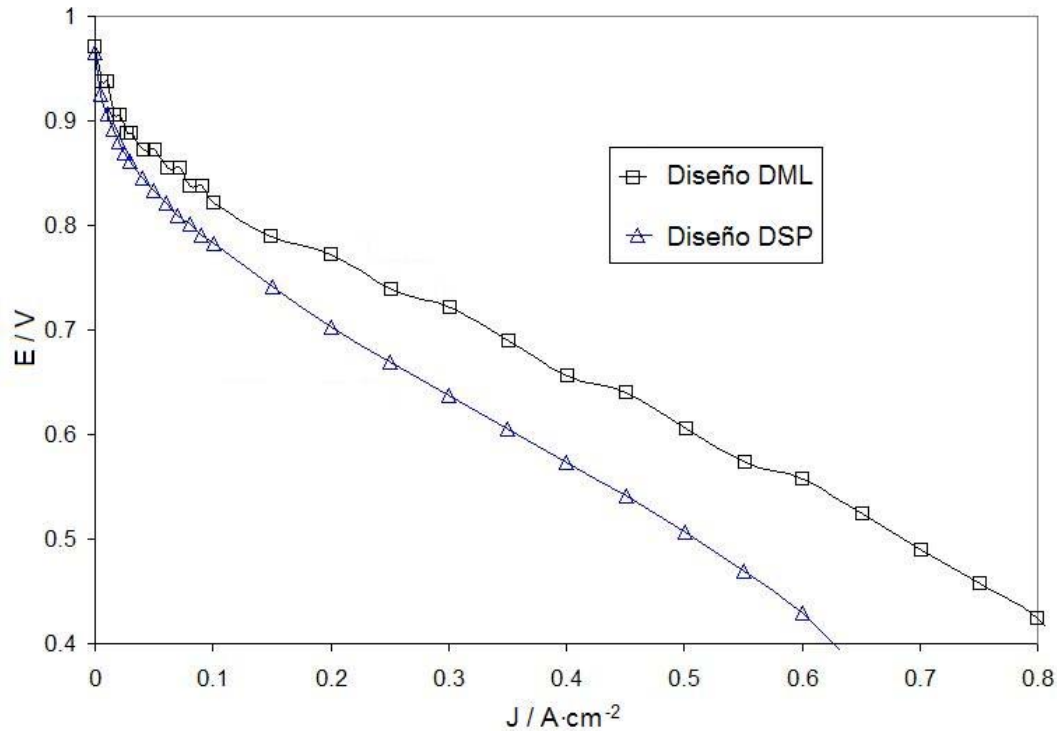


Figura 4.1. Curvas de Polarización de las monoceldas DSP Y DML.

En la grafica 4.1 podemos observar que el diseño de las monoceldas afecta las dos regiones características de la curva j - E , la región óhmica y de activación. Como se discutió en la sección 3.1, un diseño rectangular permite un mejor contacto eléctrico debido a que el área efectiva de esfuerzo de los tornillos es más homogénea, y la pared de contacto “plato bipolar-electrodo” es mayor. El mejor desempeño en la zona de activación es parte de estos cambios, al presentarse una menor pérdida de presión a lo largo del trayecto del canal se logra una mayor concentración de los gases. Un canal más angosto y una pared más grande garantiza que el agua generada en el cátodo humecte mejor al ionómero, debido a una mayor retención del agua generada en el electrodo [88, 89]. En la figura 4.2 se compara la respuesta de las celdas con las mismas condiciones de operación mediante una cronoamperometría a 0.6 V.

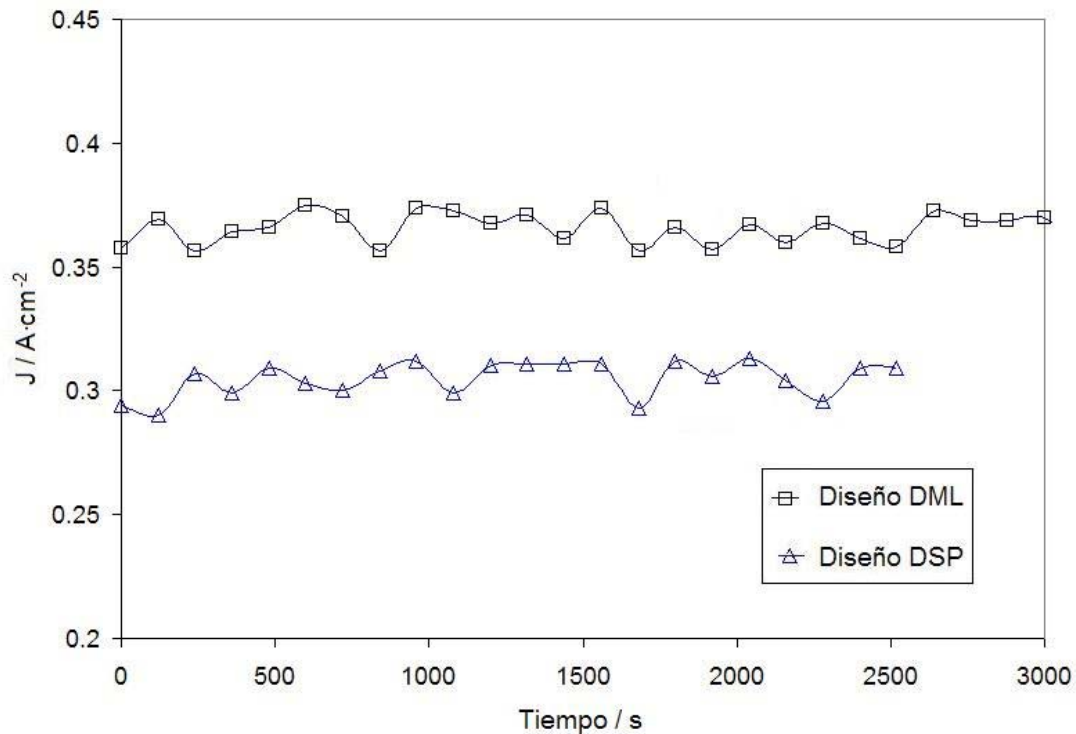


Figura 4.2. Desempeño de los dos diseños de canales de flujo de monocelda bajo una prueba de tiempo y humedad de gases al 100%.

La figura 4.2 representa la potencia obtenida de las dos monoceldas con respecto al tiempo, se observa que ambas son estables cuando trabajan con gases humectados, la potencia en las monoceldas se mantiene similar a las curvas de polarización y la monocelda DML continúa con un mejor desempeño respecto a la monocelda DSP, debido principalmente al diseño de los canales de flujo.

Para comprobar que la celda DML posee mejor control de la humedad en el ionómero se realizó una cronoamperometría con gases no humectados. La figura 4.3 muestra el desempeño de las celdas al trabajar a 0.5 V durante 3000 segundos. La temperatura de la celda y de los gases es la temperatura ambiente ($\sim 30^{\circ}\text{C}$), con H_2 y O_2 de alta pureza como combustible y oxidante respectivamente a una presión absoluta de 2 bar.

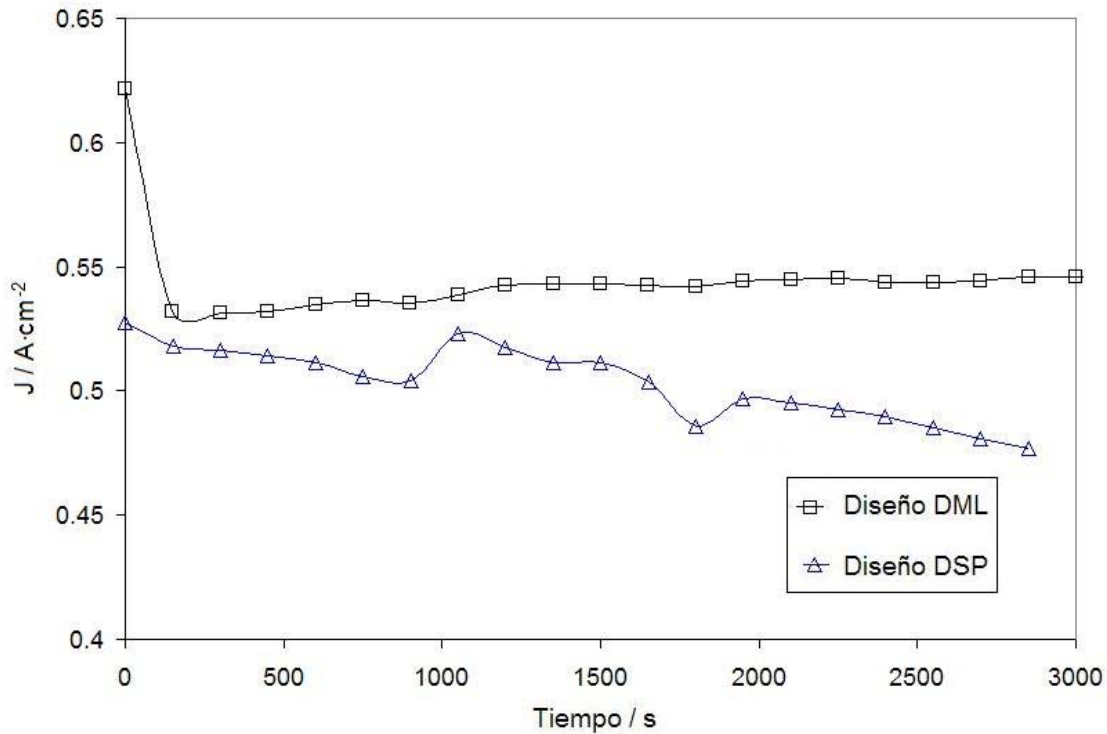


Figura 4.3 Desempeño de los dos diseños de monocelda bajo una prueba de tiempo y gases sin humectación.

Se observa de la figura 4.3 que el desempeño de la celda DSP decae cuando se alimentan gases sin humidificar a la celda, probablemente debido a una deshidratación del ionómero. La celda DML presenta un ligero incremento en el desempeño gracias a una mejor autohumidificación.

La caracterización *in-situ* de las dos celdas nos permiten comprobar las deducciones anteriores. La figura 4.4 presenta la voltamperometría cíclica *in-situ*, obtenida para las dos celdas a $T_c=80^\circ\text{C}$. En esta técnica el ánodo es drenado con H_2 para ser utilizado como pseudoreferencia y contra electrodo, el cátodo (electrodo de trabajo) es drenado con N_2 ; la presión absoluta de ambos gases es de 3 bar.

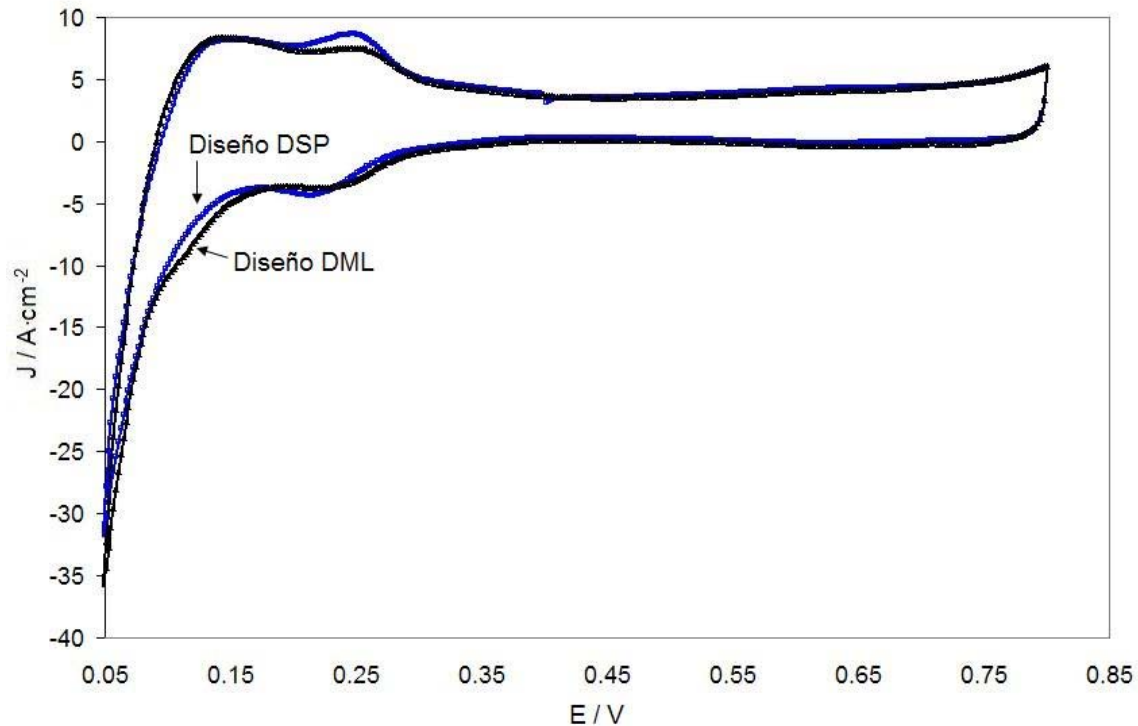


Figura 4.4 Voltamperometría cíclica *in-situ* de los dos diseños de monocelda.

La ecuación 21 (sección 3.4.3) permite cuantificar el área superficial electroactiva de los electrodos. El área bajo la curva de la VC en la zona de adsorción y desorción de H_2 es mayor para la celda DML, se deduce que el electrodo en este diseño presenta más actividad que el diseño DSP ya que el triple contacto (ionómero-catalizador-conductor electrónico) en el ensamble es mejor debido a un prensado homogéneo y una mayor humectación.

La caracterización con voltamperometría lineal *in-situ* (figura 4.5), fue realizada para las dos celdas a $T_c=80^\circ C$, $P=3$ bar. Mediante la ley de Faraday (ecuación 23, sección 3.4.4) es posible relacionar la densidad de corriente eléctrica con el cruce de combustible (N_{cc}).

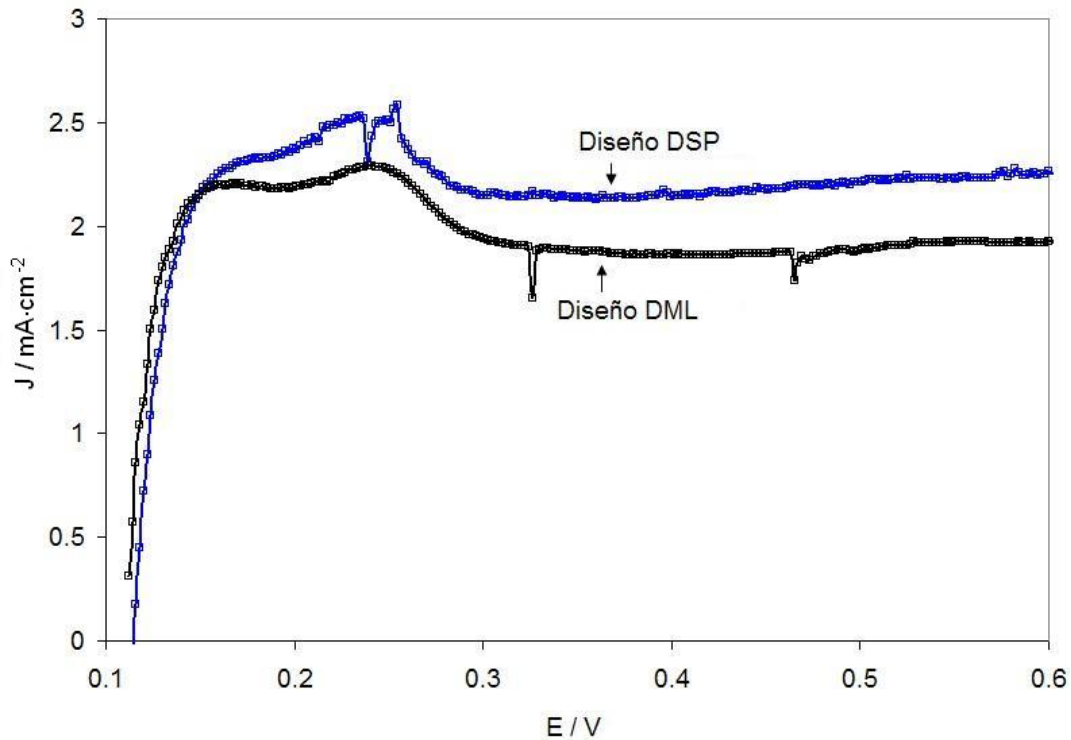


Figura 4.5 Voltamperometría lineal *in-situ* de los dos diseños de monocelda.

El diseño DSP muestra una densidad de corriente eléctrica superior debido a un mayor cruce de combustible del ánodo al cátodo comparado con el diseño DML. Esto posiblemente debido a que la fuerza ejercida por el gas sobre la membrana es menor en el diseño DML y esto se traduce a una menor difusión del gas en la membrana. La fuerza del gas sobre la membrana disminuye debido a que el ancho de canal es menor y la presión es la misma, esta ventaja en el diseño afecta todo el desempeño. En la tabla 4.1 se presenta la cuantificación de los dos parámetros *in-situ*: ECA y Ncc, obtenidos de las gráficas anteriores y las relaciones presentadas en la sección 3.4.3 y 3.4.4, respectivamente.

Tabla 4.1. Cuantificación del ECA y el Ncc de los dos diseño de monocelda.

Diseño	m ² Pt / gPt	mol/s/cm ²
DSS	28.72	1.11E-08
DML	39.83	9.64E-09

4.1.2 Comparación de los diseños en stack

Después de comparar el diseño de los canales de flujo en monocelda se procede a caracterizar los dos diseños en forma de stack mediante curvas de polarización y potencia. La figura 4.6 muestra el desempeño de los dos diseños en un stack de 5 ensamblados, a $T_c=80^\circ\text{C}$, $P=3\text{ bar}$ y $\text{HR}\%=100$. Se aprecia que el diseño DML sigue presentando un mejor desempeño en las dos regiones de la polarización. La potencia máxima del stack DSP es 78.5% de la potencia máxima del diseño DML.

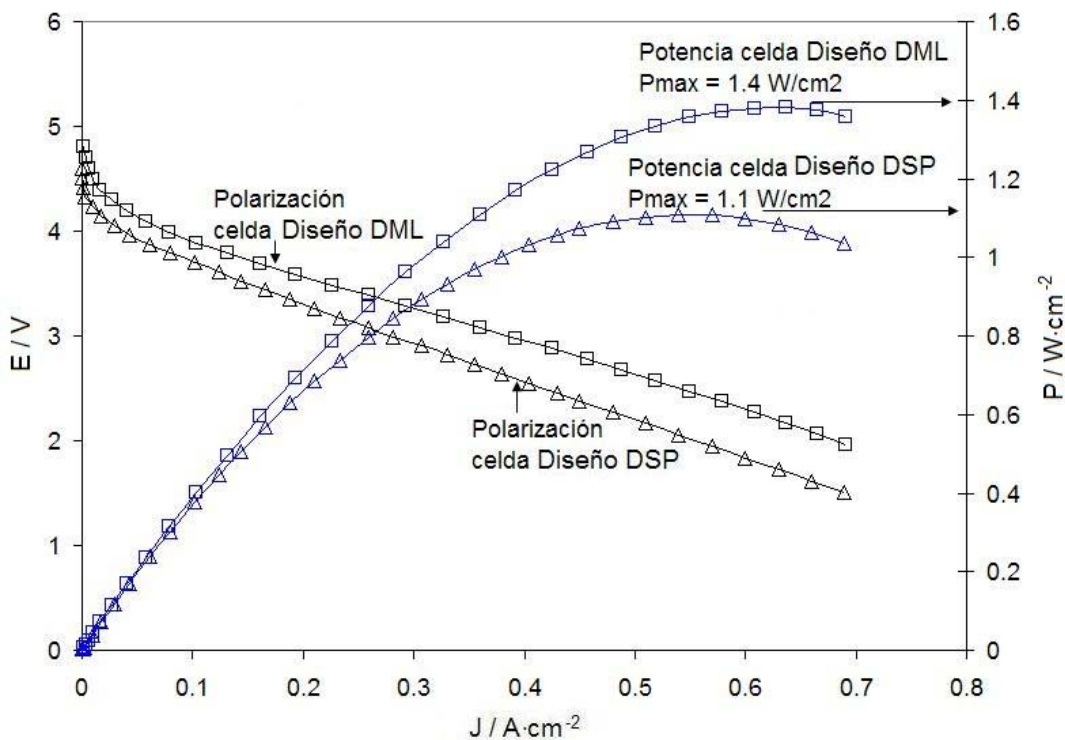


Figura 4.6 Curvas de polarización y potencia de los dos diseños en stack.

Con estos datos potenciodinámicos podemos proyectar un stack de mayor potencia y comparar ventajas en el desempeño que presenta el diseño DML sobre el diseño DSP. La tabla 4.2 muestra los valores estimados para un stack de 1 kW con aproximadamente 56 V a potencia nominal, y para dos voltajes de operación por celda (0.6 y 0.7 V por celda).

Tabla 4.2 Valores de potencia máxima y costo de los dos stack.

0.6 V por celda → eficiencia de voltaje = 53.6%			
Diseño	# MEA	Area electrodo (cm2)	Pmax (KW)
DML	95	45.8	1.2
DSP	95	63.8	1.5
0.7 V por celda → eficiencia de voltaje = 62.5%			
Diseño	# MEA	Area electrodo (cm2)	Pmax (KW)
DML	80	80	1.8
DSP	80	125	2.6

4.2 Degradación

La industria ha fijado una durabilidad mínima requerida de 40,000 horas para aplicaciones estacionarias de las PEMFC. Por otro lado, el funcionamiento de la celda bajo ciclos de carga es uno de los fenómenos que más la degrada (sección 2.5). Se construyó un ciclo de trabajo que simula un refrigerador por compresión, la degradación es acelerada con la reducción de los tiempos reales, caracterizada con la metodología de la tabla 3.1 (sección 3.5), y con ecuaciones de regresión lineal se proyecta una durabilidad en horas de vida útil. Este experimento se realizó con una monocelda del diseño DML, con H₂ puro como combustible y aire comprimido grado clínico como oxidante.

A continuación se describe la construcción del ciclo, posteriormente se muestran las pendientes de decaimiento cuando la celda opera bajo 11700 ciclos y finalmente las caracterizaciones para deducir cual es la parte degradada.

4.2.1 Ciclo simulador de un refrigerador por compresión

La potencia máxima (P_{max}) de la celda se obtiene de una curva de polarización. La curva de polarización caracteriza el desempeño del dispositivo a condiciones específicas, es importante cuidar que los datos de polarización correspondan exactamente a las condiciones de trabajo en los ciclos de carga, de igual forma se debe garantizar que el diseño de los canales de flujo y el ensamble sean los mismos durante el desarrollo de los experimentos. La metodología en la tabla 3.1 de la sección 3.5 describe detalladamente la secuencia que se debe tener en la caracterización de la celda.

La figura 4.7 muestra la curva de polarización y potencia para la monocelda de diseño DML, el ensamble es construido con las características descritas en la sección 3.2. Las condiciones de celda son: $T_c=80\text{ }^\circ\text{C}$, $P=3\text{ bar}$, flujo estequiométrico de $1.5\text{-H}_2/2.0\text{-O}_2$. La $P_{\max} = 10.7\text{ W}$, que corresponde a un potencial de 0.51 V y una corriente total de 20.8 A (650 mA/cm^2).

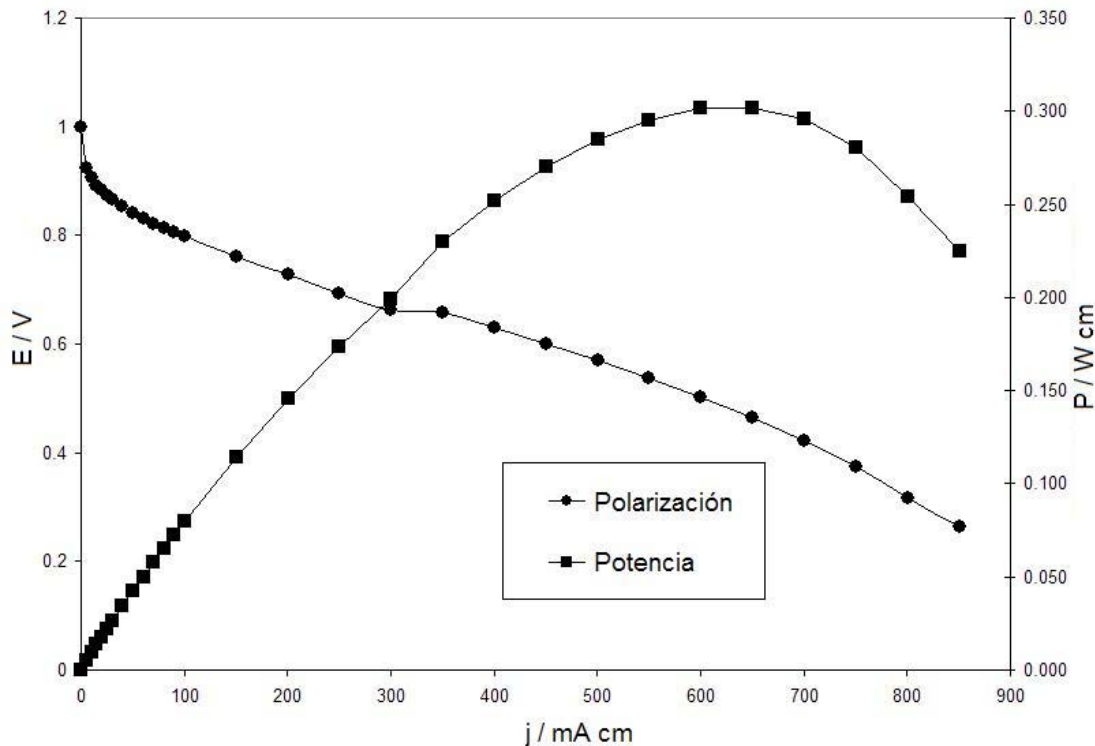


Figura 4.7 Curva de polarización y potencia de la monocelda DML.

Con los datos obtenidos de la curva de polarización de la figura 4.7 se construye el ciclo de carga presentado en la figura 4.8 el cual va a ser aplicado a la celda. El ciclo completo tiene un tiempo de duración total de 12 segundos con tres escalones de potencia, cada escalón es de 4 segundos, el orden de los escalones es la secuencia real de operación. El primero es denominado como potencia mínima (EP_{\min}), corresponde al $8\%_{p_{\max}}$, es originado en el ciclo real por las cargas auxiliares en el uso del refrigerador, principalmente iluminación. El siguiente escalón denominado como potencia máxima (EP_{\max}) corresponde al pico de potencia demandado por el compresor $100\%_{p_{\max}}$. El último escalón simula al

compresor cuando se encuentra trabajando en estado estable, es denominado como potencia media (EP_{med}) y corresponde al 63 %_{pmax}.

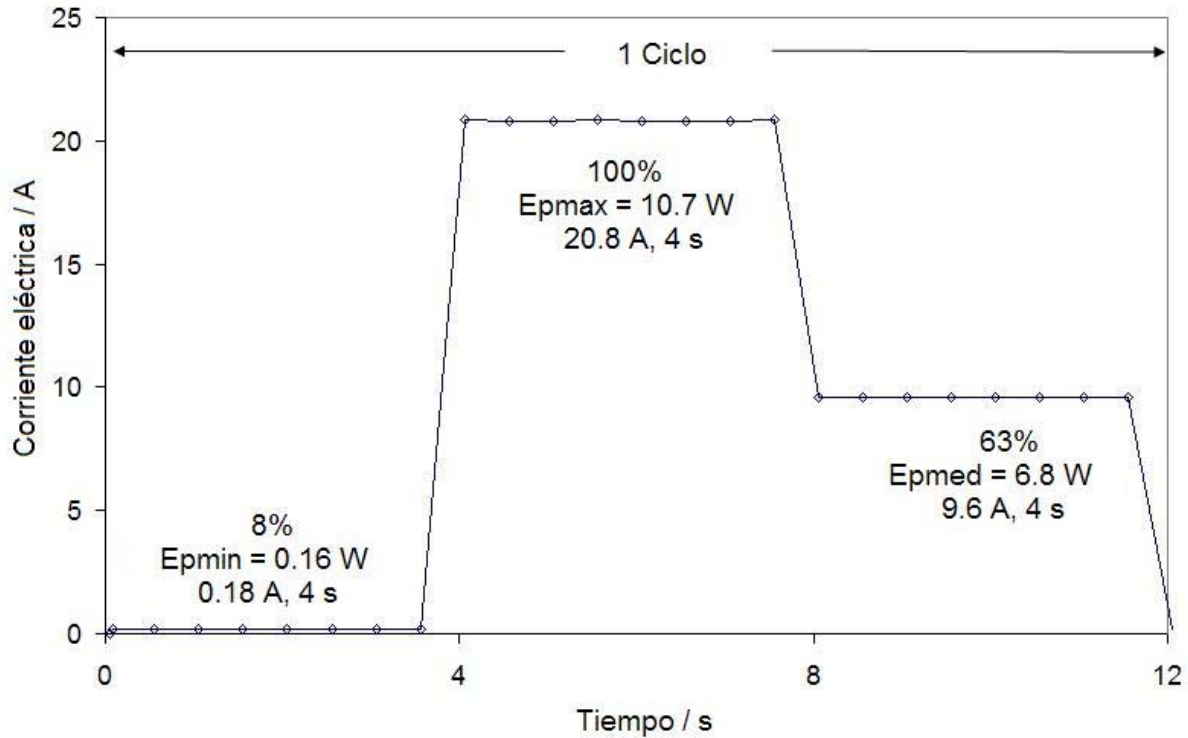


Figura 4.8 Ciclo simulador de un refrigerador por compresión, imposición de escalones de corriente.

4.2.2 Caracterización de la celda degradada

Se aplicaron de forma continua 11700 ciclos a la celda DML con la finalidad de medir la degradación de la celda, posteriormente se caracterizó cuatro veces en un intervalo de aproximadamente 4000 ciclos. Las condiciones de prueba son las mismas para los ciclos de degradación y para la caracterización: $T_c=80 \text{ }^\circ\text{C}$, $P=3 \text{ bar}$, flujo estequiométrico de 1.5- $\text{H}_2/2.0\text{-O}_2$.

La figura 4.9 presenta los 11700 ciclos continuos, los ciclos están completos pero en la figura solo se distinguen los datos capturados en sus respectivos escalones: EP_{max} , EP_{med}

y EP_{min} . Con los datos de cada escalón se calcula mediante regresión la ecuación lineal que caracteriza el decaimiento de la potencia. En la gráfica también se presentan los puntos donde fue caracterizada la celda.

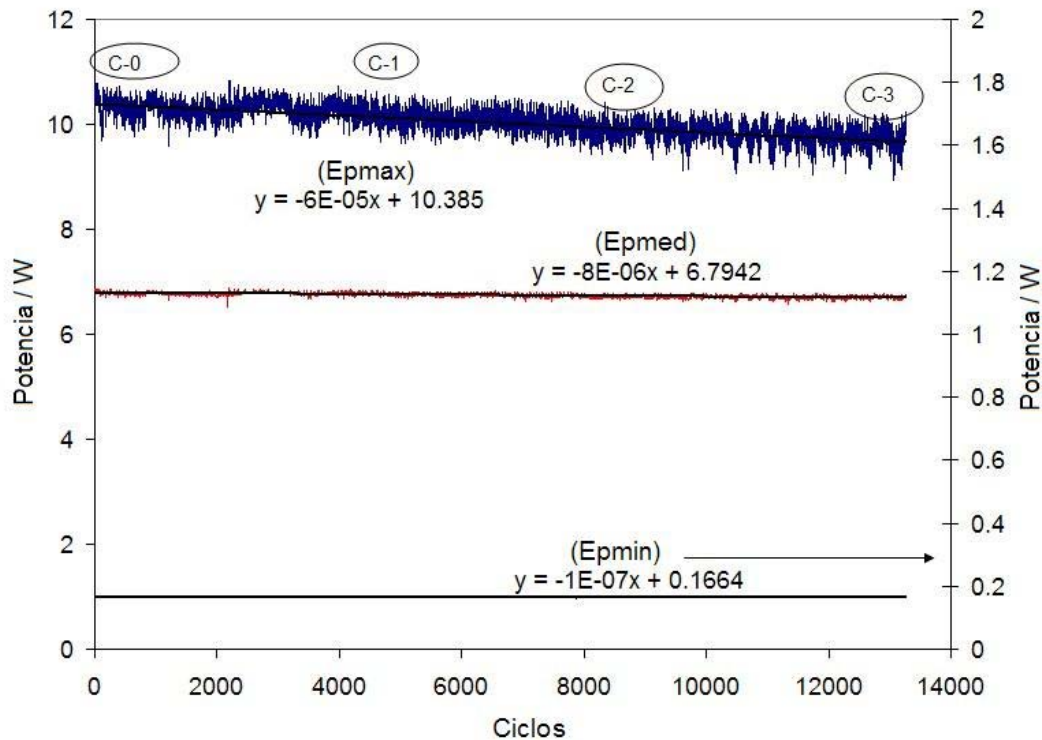


Figura 4.9 Decaimiento del desempeño de la celda a las potencias seleccionadas, puntos de caracterización y pendientes de decaimiento de potencia.

Las pendientes de la ecuación lineal representan la velocidad de decaimiento. Es posible observar que la pendiente para EP_{max} es un orden de magnitud mayor que la pendiente de EP_{med} y a su vez esta es un orden de magnitud más grande que EP_{min} . De los resultados anteriores se concluye que la degradación es más representativa para potencias mayores. La figura 4.10 grafica únicamente el primer y último ciclo.

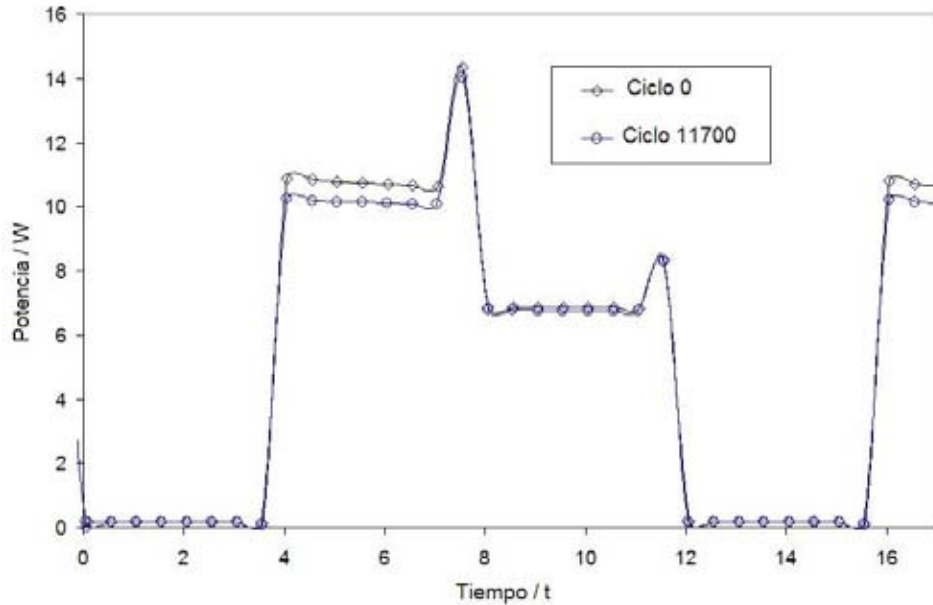


Figura 4.10 Primer y último ciclo del experimento de degradación de la monocelda DML.

La figura 4.10 muestra el primer y el último ciclo con la finalidad de estimar la degradación de la celda al transcurrir los 11700 ciclos. Mediante la gráfica es posible comprobar que la pendiente obtenida caracteriza el decaimiento de la potencia; la EP_{max} en el ciclo 0 es de 10.83 W mientras que en el ciclo 11700 es de 10.15 W, la diferencia es de 0.68 W, su equivalente por la regresión lineal es el producto de la pendiente por el ciclo en cuestión $11700 * 6E-5 = 0.70W$. Estos valores validan la pendiente de decaimiento, de tal forma que podemos estimar que EP_{max} alcanzará a EP_{med} en 66785 ciclos desde que comience a funcionar el dispositivo.

La figura 4.11 muestra las curvas de polarización de la celda en los cuatro diferentes puntos de caracterización. Se observa que la celda se degrada con mayor magnitud en la zona óhmica y que la zona de activación permanece sin modificación. El potencial correspondiente a EP_{max} corresponde a la zona óhmica, mientras que EP_{med} y EP_{min} a la zona de activación.

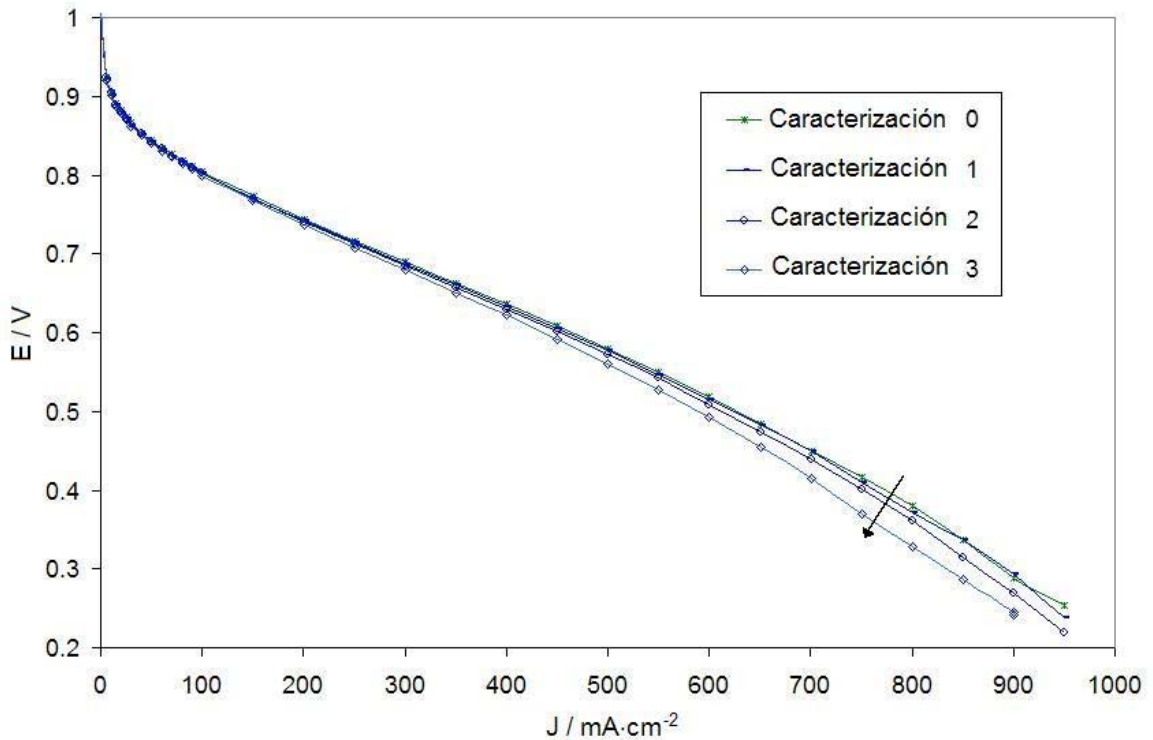


Figura 4.11 Curvas de polarización de la monocelda DML en los puntos de caracterización.

Para una mejor visualización del decaimiento en el desempeño en la figura 4.12 se grafican las pendientes de la curva de polarización derivadas de la metodología planteada en la sección 2.4.1. La pendiente en la zona de activación es obtenida cuando se grafica el sobrepotencial en esta región en función del logaritmo de la corriente. La pendiente de la zona óhmica es la correspondiente a los datos lineales (después de la zona de activación).

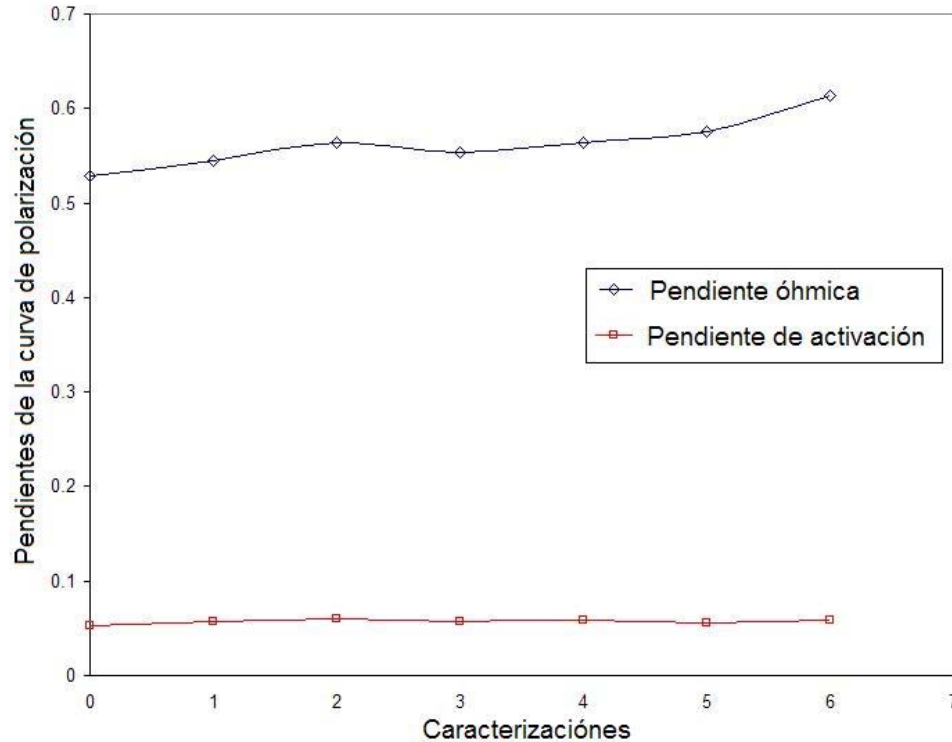


Figura 4.12 Pendientes de la curva de polarización de la monocelda DML.

En resumen, las figuras 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12 presentan las mismas características de degradación y se obtienen resultados similares: la celda se está degradando principalmente en la zona óhmica, posiblemente por la pérdida de membrana o por la modificación del electrodo [117-124]. En las siguientes pruebas se caracteriza por separado el electrodo y la membrana mediante VC y VL respectivamente.

La figura 4.13 muestra la VC correspondiente a la caracterización antes de cualquier ciclo y después de los 11700. Todos los experimentos de caracterización son realizados con las mismas condiciones: $T_c=80\text{ }^\circ\text{C}$, $P=3\text{ bar}$, flujo estequiométrico de $1.5\text{-H}_2 / 2.0\text{-O}_2$. La velocidad de barrido es 40 mV/s y el intervalo de potencial entre 0.05 a 0.80 V .

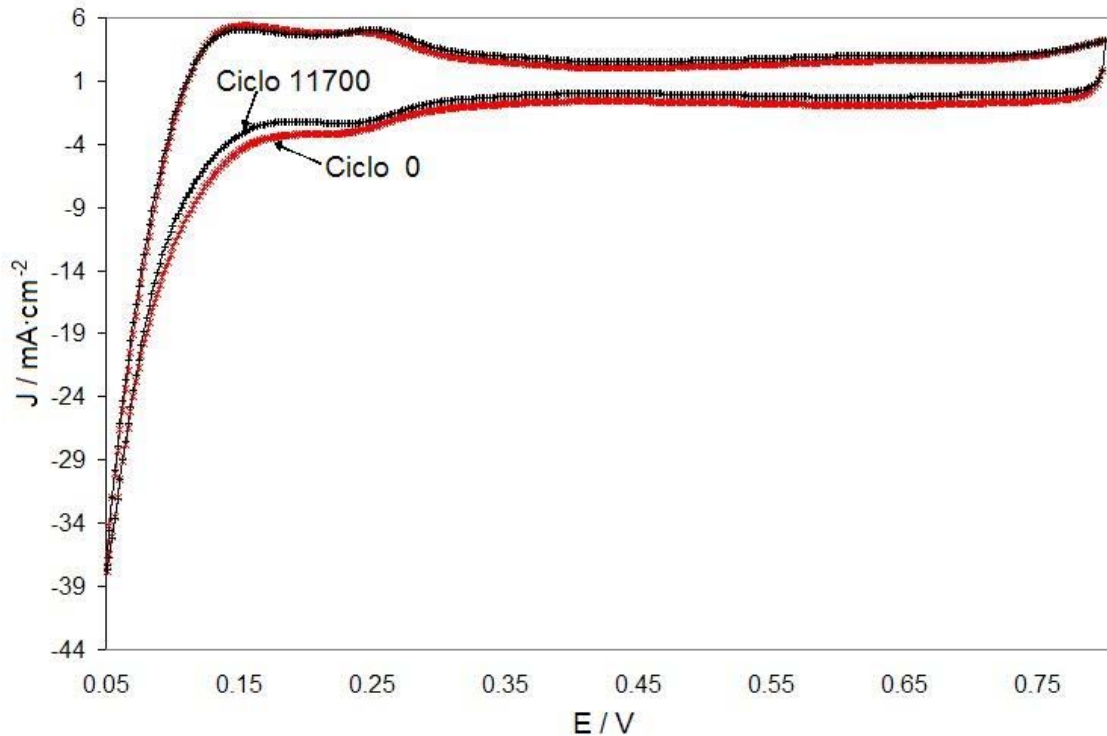


Figura 4.13 Voltamperometría cíclica *in-situ* de la monocelda DML antes y después de la degradación.

La VC caracteriza el Pt disponible para la reacción en el electrodo, este Pt se relaciona con el área bajo la curva en la zona de adsorción de H_2 , como se explica en la sección 3.4.3. Es evidente que después de los 11700 ciclos existe una pérdida de la cantidad de Pt activo en el cátodo, esto confirma una pérdida de material en el electrodo.

La figura 4.14 muestra la caracterización mediante VL de la celda antes de cualquier ciclo y después de los 11700 ciclos, con esta técnica podemos evaluar el cruce de combustible a través de la membrana como se describe en la sección 3.4.4.

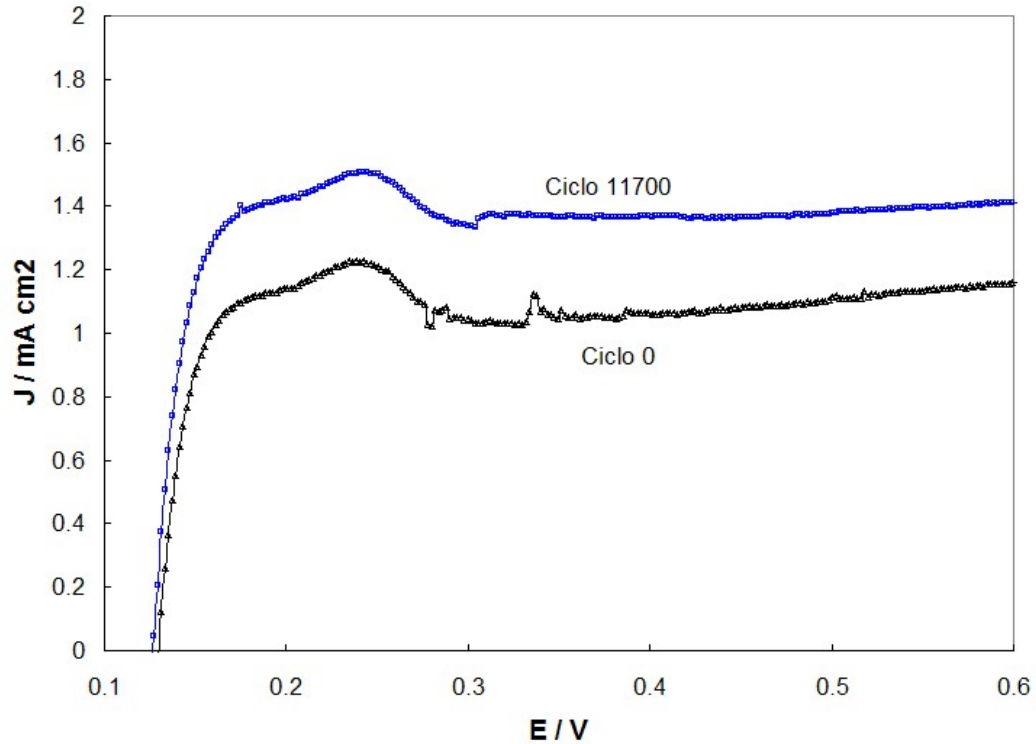


Figure 4.14 Voltamperometría lineal para la monocelda, antes y después de los 11700 ciclos de degradación.

La ecuación 23 relaciona directamente la densidad de corriente eléctrica generada en el experimento *in-situ* con el cruce de combustible por difusión a través de la membrana. Es evidente que después de los 11700 ciclos la membrana difunde con una velocidad mayor el H_2 .

La figura 4.15 presenta una gráfica de los datos obtenidos para el ECA y Ncc en los cuatro puntos de caracterización intermedios. Se observa un decaimiento del ECA en el electrodo y un aumento en el cruce de combustible, estos dos efectos son perjudiciales para el desempeño de la celda, y explican el decaimiento de la potencia en la zona óhmica.

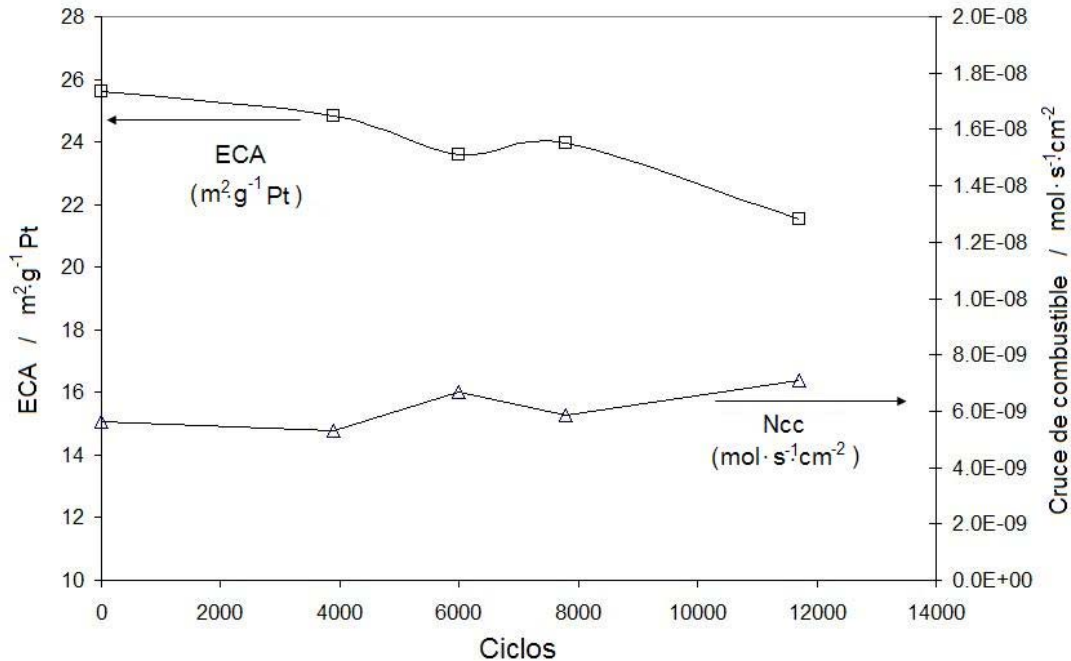


Figura 4.15 Cambio del ECA y el Ncc en función de los ciclos de degradación.

El aumento en el Ncc puede ser debido a la pérdida de membrana, esta pérdida de material iónico no solo involucra una disminución en la eficiencia, también una mayor resistencia al transporte de carga.

La pérdida de Pt efectivo en el electrodo puede ser debido a un crecimiento de la partícula (sección 2.5) de tal forma que la cantidad de Pt se conserva, pero al tener partículas más grandes el área electroactiva disminuye, la disminución del desempeño catalítico de la celda por falta de Pt activo puede ser compensado por zonas que trabajen más dentro del electrodo. Sin embargo, al disminuir el área de transporte aumentan las pérdidas óhmicas, esto explica que la zona de activación de la curva de polarización no presente cambios sustanciales en el voltaje, mientras que en la región ohmica existe una significativa disminución del potencial.

4.3 Balance de energía

El balance de energía fue realizado para el stack DML de 32 cm² con un total de 5 ensambles, alcanza una potencia pico de 45 W. El stack se aisló térmicamente con poliestireno para evitar pérdidas de calor por convección hacia el exterior, los gases son

presurizados, es decir, la válvula de salida de los dos gases (H_2 y O_2) se mantuvo cerrada durante todo el experimento de tal forma que el flujo de gas sentido corresponde al gas consumido por la reacción, la presión de los gases es de 2 bar. Se usaron gases de alta pureza para evitar residuos no deseados y sin humectación para no saturar de agua los electrodos.

4.3.1 Distribución de temperatura

Para validar la hipótesis que afirma que la distribución de temperatura en el stack es homogénea y que las fronteras son adiabáticas se realiza un experimento de tres demandas de energía interrumpidas por espacios sin reacción. La figura 4.16 muestra el comportamiento de la temperatura durante el experimento, la curva esta dividida en siete secciones: 1) la celda a temperatura ambiente sin ninguna reacción anterior o presente; 2) se demanda potencia durante 900 segundos; 3) la celda sin ningún tipo de reacción después de la primera demanda; 4) segunda demanda de potencia durante 250 s; 5) la celda sin reacción después de la segunda demanda; 6) tercera demanda de potencia de 330 s; 7) ninguna reacción en la celda.

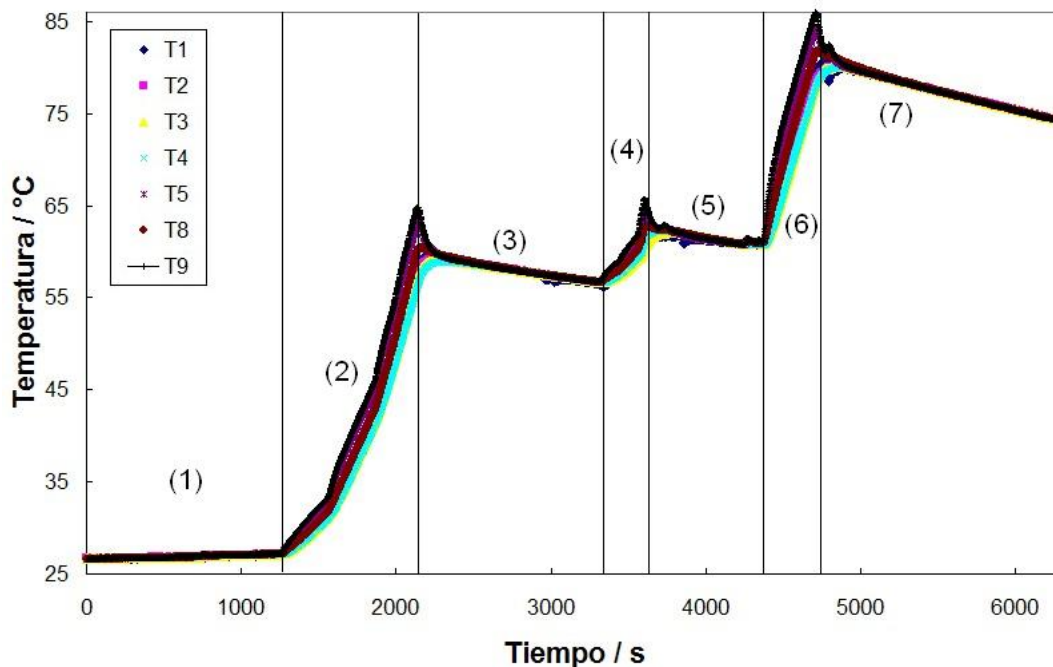


Figura 4.16 Distribución de temperatura en diferentes puntos de la superficie del stack DML.

La distribución de temperatura cuando la celda esta en operación no es completamente homogénea, se logra apreciar un ligero incremento en la temperatura registrada por los termopares que se encuentran al centro del stack respecto a los que se encuentran en los platos finales, sin embargo para los fines del experimento se puede calcular una temperatura promedio que nos caracterice la media del calor generado en un intervalo de tiempo mayor del requerido para la homogenización de la temperatura (la mayor diferencia de temperatura es de 6 °C).

Por otro lado, en los intervalos donde la celda no lleva acabo ninguna reacción se presenta una caída de temperatura que indica que la celda pierde calor, debido a que la pared alrededor de la celda en realidad no es completamente adiabática y transmite calor por convección desde el sistema hacia el exterior. Sin embargo la caída de temperatura es lineal, encontrando la pendiente de decaimiento de temperatura respecto al tiempo (dT/dt) mediante regresión lineal podemos caracterizar las pérdidas debidas a este fenómeno con la ecuación 18.

4.3.2 Balance de energía

El balance de energía que se presenta a continuación corresponde a la segunda demanda de potencia del experimento anterior, sección 4 de la figura 4.16. El experimento consiste en tres escalones de potencial: 3.75, 3.5 y 2.5 V, los dos primeros duran 120 s y el último 30 s. Los dos primeros potenciales se encuentran en la zona de activación y el último en la zona óhmica cerca de la potencia máxima. La figura 4.17 grafica el consumo de gases y la potencia generada respecto al tiempo, de estas curvas se obtiene la cuantificación de la energía de entrada (E_{entra}) y la energía útil ($E_{útil}$), para las tres demandas de potencia en cuestión.

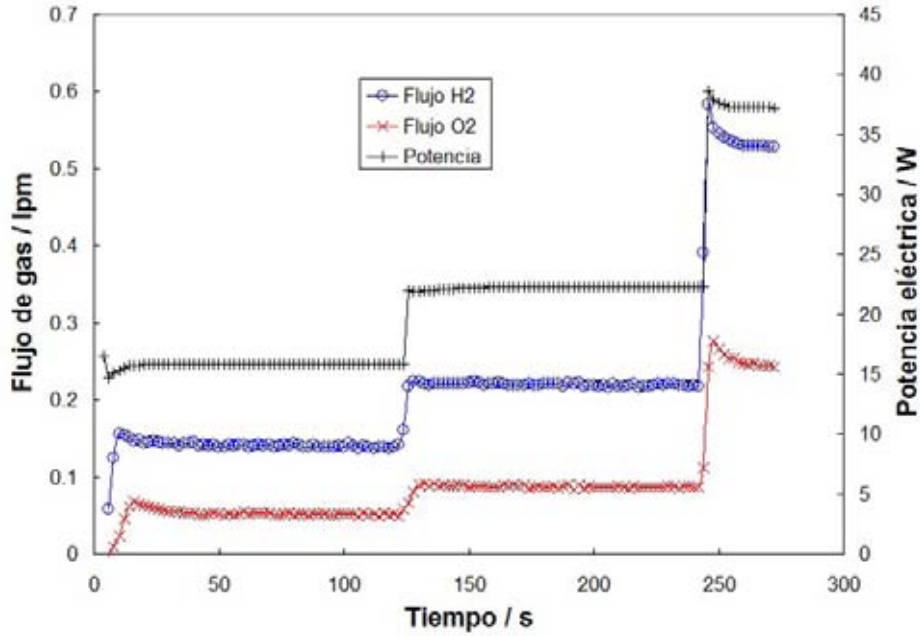


Figura 4.17 Consumo de gases reactantes y potencia eléctrica demandada del stack DML.

La $E_{entrada}$ es calculada por el total de gas consumido y la energía libre de Gibbs (ecuación 12 y 23). La $E_{útil}$ resulta de la integración de la curva de potencia respecto al tiempo (ecuación 24). La figura 4.18 presenta el incremento de temperatura respecto al tiempo debido a la generación de calor de la celda a diferentes demandas de potencia y diferentes intervalos de tiempo.

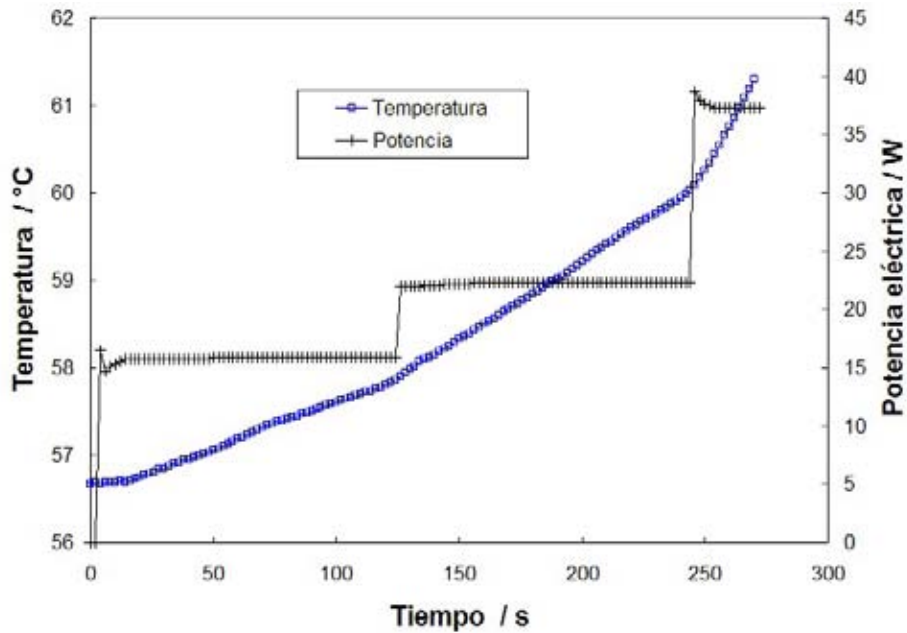


Figura 4.18 Potencia y temperatura generada por el stack DML.

El calor generado por la celda es caracterizado por la ecuación 16, donde el término “ ΣmCp ” es la suma de la masa y el poder calorífico de los materiales que constituyen el stack presentada en la tabla 3.2. Por otro lado tenemos que el sistema no se encuentra completamente aislado adiabáticamente, en la figura 4.19 se muestra el cambio de temperatura respecto al tiempo y la pendiente de cambio (dT/dt) cuando el sistema esta reaccionando y cuando no se lleva a cabo ninguna reacción y solo esta perdiendo calor.

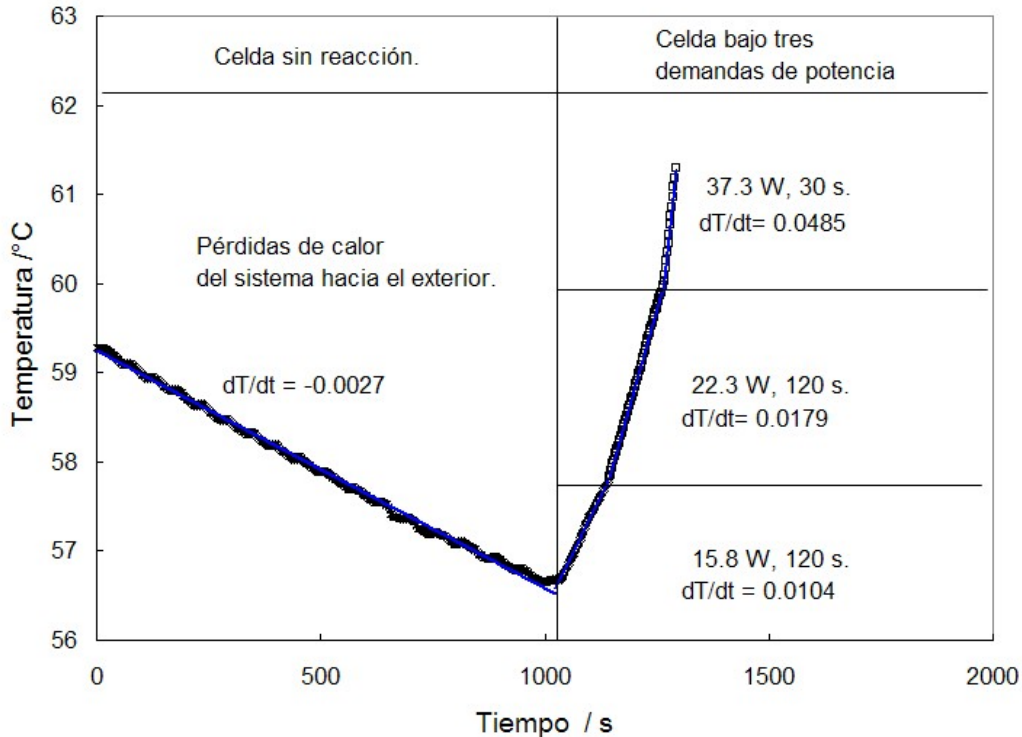


Figura 4.19 Temperatura del sistema: pérdida de calor del sistema al exterior y generación de calor.

El cambio de temperatura en la región donde no se lleva a cabo ninguna reacción caracteriza las pérdidas del sistema al exterior:

$$Q_{\text{sin reacción}} = Q_{\text{perdido del sistema al exterior}} \quad (32)$$

El cambio de temperatura en el intervalo donde la celda esta generando calor esta afectada por las pérdidas de calor al exterior:

$$Q_{\text{reacción}} = Q_{\text{generado}} - Q_{\text{sin reacción}} \quad (33)$$

De tal forma que el calor generado puede ser obtenido de la siguiente expresión:

$$Q_{\text{generado}} = Q_{\text{reacción}} + Q_{\text{sin reacción}} \quad (34)$$

Sustituyendo la ecuación 16 en la 27, puede ser fácilmente obtenido el flujo de calor generado.

$$Q_{\text{generado}} = \sum mCp \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{reacción}} + \sum mCp \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{sin reacción}} \quad (35)$$

La cuantificación de las energías permite determinar la eficiencia real de la celda, cuantificar la cantidad de energía que es convertida en calor y cuanta es pérdida por mecanismos inherentes a la reacción electroquímica. Los valores obtenidos son presentados en la tabla 4.2, los porcentajes están referidos a la energía de entrada. El porcentaje de la energía útil es la eficiencia de la celda.

Tabla 4.2 Cuantificación de las pérdidas en el balance de energía.

Escalón 1					
Potencial demandado = 3.75V, Potencia generada ~15.8, tiempo de escalón = 120s.					
	E_{entra}	E_{útil}	Ncc	Q	ε_{eq}
KJ	7.098	1.831	0.043	1.182	4.041
%	100.0	25.8	0.6	16.6	56.9
Escalón 2					
Potencial demandado = 3.5V, Potencia generada ~22.3, tiempo de escalón = 120s.					
	E_{entra}	E_{útil}	Ncc	Q	ε_{eq}
KJ	11.009	2.582	0.043	1.977	6.407
%	100.0	23.4	0.4	17.9	58.2
Escalón 3					
Potencial demandado = 2.5V, Potencia generada ~27.3, tiempo de escalón =30s.					
	E_{entra}	E_{útil}	Ncc	Q	ε_{eq}
KJ	6.513	1.047	0.010	1.209	4.246
%	100.0	16.1	0.2	18.6	65.2

La eficiencia de la celda disminuye al aumentar la potencia demandada, el porcentaje de calor generado y las pérdidas electroquímicas aumenta, esto es debido a que las pérdidas del sistema aumentan y responden como lo caracteriza la polarización de la celda (sección 2.4). La energía requerida para llevar a cabo la reacción es la pérdida más significativa en todo el sistema. Para este stack al trabajar a 0.5 V por celda la energía convertida en calor es mayor que la energía útil extraída.

Conclusiones

El diseño DML permite la retención del agua generada por la reacción en el electrodo, el agua generada permite una buena hidratación del ionómero y las pérdidas óhmicas disminuyen; el efecto de canales angostos afecta también al cruce de combustible, un canal más delgado significa una fuerza menor del gas sobre la membrana, el desempeño global de la celda se incrementa y la degradación disminuye. El diseño DML, al tratarse de una celda rectangular, maximiza la distribución del esfuerzo aplicado por los tornillos al ensamble y permite un mayor contacto “membrana-electrodo-colector de corriente”.

El diseño DML puede trabajar con flujo de gases sin humectación, esto es una ventaja muy importante para sistemas reales, donde la compactación y sencillez del sistema es de gran importancia.

El stack construido tiene una potencia pico de 45 W, con una densidad de potencia de 83.5 kW/m^3 y 40.4 W/kg . Con estas características podemos proyectar un stack para un sistema de potencia mayor, para un generador de 1 kW, que trabaja a una eficiencia de voltaje de 53.6%, necesitamos una celda de 95 ensambles y un área de electrodo de 46 cm^2 , la potencia pico sería de 1.2 kW.

El protocolo de pruebas de los experimentos no altera el desempeño de la celda y constituye una forma estandarizada de comparar resultados. Las pruebas *in-situ* permiten analizar componentes por separado, los valores obtenidos son de gran valor de diagnóstico. Con los experimentos realizados se conoce la influencia del diseño sobre el área electroactiva y el cruce de combustible, con respecto a la degradación es posible cuantificar en intervalos específicos estos dos efectos.

Los ciclos de operación de carga y descarga de la celda de combustible afectan directamente su tiempo de vida. La actividad del electrodo disminuye, la resistencia eléctrica y la difusión del combustible de la celda aumenta; afectando el desempeño total del sistema. El ciclo desarrollado en este trabajo es específicamente para un sistema de refrigeración por compresión, para analizar otro tipo de aplicación de las celdas es necesario el estudio de los picos de potencia y tiempos de operación requeridos.

Teniendo como criterio que el tiempo de vida de la celda es el tiempo que tarda la potencia máxima alcanzar la potencia media, podemos predecir 66785 ciclos útiles. Traduciendo a ciclos reales de paro y encendido de un sistema real (aproximadamente 30 minutos) podemos estimar un tiempo de vida de 30,000 horas.

Por ultimo, con la cuantificación de la energía de entrada y la potencia útil del sistema se estima la eficiencia real de la celda. La eficiencia esta en función de la potencia demandada, para el caso de la celda con diseño DML se calculo una eficiencia de 23.4 % cuando se demanda una potencia de 0.7 W/cm^2 (50% de la potencia pico).

Referencias

1. Haris Doukas, Konstantinos D. Patlitzianas, Argyris G. Kagiannas, John Psarras, *Renewable Energy*, 31, 755 (2006).
2. Kirk-Othmer. "Hydrogen", *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4ta edition, Vol. 13, John Wiley & Sons, New York. (1991),
3. Gregoire C.E. "The Hydrogen Program of the United States", U.S. Department of Energy, Washington, USA. (1996).
4. Corbett, Michael. *Opportunities in Advanced Fuel Cell Technologies - Volume One Stationary Power Generation 1998-2008*, Kline & Company, Inc., Fairfield, NJ. (1998).
5. Alan C. Lloyd, *Journal of Power Sources*, 86, 57 (2000).
6. S. Gottesfeld, C. F. Keller, S. Moller-Holst, A. Redondo, "Fuel Cells–Green Power", Office of Advanced Automotive Technologies, U.S. Department of Energy (2002).
7. EG&G Service, Persons, Inc., "Fuel Cell Handbook", Fifth Edition, USA, Department of Energy, Office of Fossil Energy, October 2000.
8. Kamaruzzaman Sopian, Wan Ramli Wan Daud, *Renewable Energy* 719–727, (2006).
9. Prater K.B. *Journal Power Source*, 51,129 (1994).
10. Prate K J *Power Source*, 29, 239 (1990)
11. Kordesch K. G. *Fuel Cells and their applications USA.*: VCT Publishers Inc., New York, Chapter 4, (1996).
12. Pov Ric, Reindl M, Tillmetz W. *Fuel Cell Seminar*, 335 (1996).
13. Bloomfield David P *Fuel Cell Seminar* 335 (1996).
14. Barbir F, Marken F., Bahar B., Kolde JA. *Fuel Cell Seminal*, 505 (1996).
15. Department of Energy, "DOE hydrogen Program Reviw". <http://www.energy.gov/> (2007).
16. International Energy Agency, "Energy Technology Essentials–Fuel cells". OECD/IEA (2007).
17. Ballard power systems. "Making fuel cells a commercial reality". <http://www.ballard.com>. (2007).
18. Boletín, *Fuel Cell Catalist*, vol 4, numero 2. (2004).
19. Kreuer KD., *Journal of Membranes Science*, 185, 29 (2001).
20. X. Glipa, M. Hogarth, Department of Trade and Industry (UK). Available from World Wide Web: <http://www.dtigov.uk/renewable/pdf/f0200189.pdf> (2007)
21. S. Gottesfeld, T. Zawodzinski, *Adv. Electrochem. Sci.* 195-301, (1997).
22. Jianlu Z., Et al. *Journal of Power Sources*, Volume 160, 872-891, (2006).
23. Ying Song, et al. *Journal of Power Sources* 154, 138–144, (2006).
24. Xuewei Z. and Pengfei S. *Electrochemistry Communications*, Volume 8, 1615-1620, (2006).

25. Shuangling Z., Tiezhu F., Zhiyu D., Chengji Z. and Hui N. *Journal of Power Sources* 162, 51-57, (2006).
26. J. Lin, A. Trivisonno, R. Wycisk, y Peter N. Pintauro. *ECS Transactions* 3, Proton Exchange Membrane Fuel Cells 6, 63-71, (2006).
27. Mathias Ulbricht. *Polymer* 47, 2217-2262, (2006).
28. E. Chalkova, et al. *ECS Transactions* 3, Proton Exchange Membrane Fuel Cells 6, 73-82, (2006).
29. B. Baradie, J.P. Dodelet, P. Guay, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 489, 209 (1998).
30. Mingqiang Li, et al. *Electrochemical and Solid-State Letters* 9, A92-A95 (2006).
31. V. Ramani., H.R. Kunz, J.M. Fenton. *Journal of Membrane Science* 232, 31-44, (2004).
32. B. Tazi, O. Savadago, *Electrochimica Acta*, 45, 4329 (2000).
33. P.L. Antonucci, A.S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, *Solid State Ionics*, 125, 431 (1999).
34. K. Sasajima, H. Munakata, y K. Kanamura. *ECS Transactions* 3, Proton Exchange Membrane Fuel Cells 6, 47-53, (2006).
35. J.S. Lee, T. Nohira y R. Hagiwara. *ECS Transactions* 3, Proton Exchange Membrane Fuel Cells 6, 55-62, (2006).
36. P. Gomez-Romero, J. Antonio Asensio, S. Borrós. *Electrochimica Acta* 50, 4715-4720, (2005).
37. M. Luisa D., Alessandra D., Debora M, Marcella T., Enrico T and Silvia L. *Journal of Membrane Science* 279, 186-191, (2006).
38. F. Treptow, A. Jungbauer and K. Hellgardt. *Journal of Membrane Science* 270, 115-122, (2006).
39. Masanori Y and Itaru H. *Fuel Cells Bulletin*, Volume 2006, 11-15, (2006).
40. M.T. Colomer. *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 26, 1231-1236, (2006).
41. S. Motupally, A.J. Becker, J.W. Weidner. *Journal of Electrochemical Society* 147, 3171 (2000).
42. Kamaruzzaman S., Wan R., Wan D. *Renewable Energy* 31, 719-727, (2006).
43. J. A. Kolde , B. Bahar, M. S. Wilson, T. A. Zawodzinski y S. Gottesfeld, *The electrochemical Society Proceedings Series*. NJ. 193-195.
44. G. García, et al. *Catalysis Today* 116, 415-421, (2006).
45. Ermete A., Jose R. and Ernesto R. *Journal of Power Sources* 160, 957-968, (2006).
46. O. Solorza-Feria, S. Ramírez Raya, R. Rivera-Noriega, E. Ordóñez-Regil, S. M. Fernández-Valverde, *Thin Solid Films* 311, 164-170, (1997).
47. Kelsall R., Hamley I., Geoghegan M., *Nanoscience and Technology*, John Wiley & Sons, primera edición, (2005).
48. Andrew L. Dicks. *Journal of Power Sources* 156, 128-141, (2006).
49. Minsuk K., Jin-Nam P., Hyuk K., Seongmin S. and Won-Ho L. *Journal of Power Sources*, Available online 22, (2006).
50. H. Chhina, S. Campbell and O. Kesler. *Journal of Power Sources* 161, 893-900, (2006).
51. Guojin Lu, James S. Cooper and Paul J. McGinn. *Journal of Power Sources* 161, 106-114, (2006).

52. K. Suárez-Alcántara, A. Rodríguez-Castellanos, R. Dante and O. Solorza-Feria. *Journal of Power Sources* 157, 114-120, (2006).
53. Sylvie E., Jean-François B., Jérémy E., Arnaud M. and Renaut M. *Journal of Power Sources* 156, 8-13, (2006).
54. Gu-Gon P. et al. *Journal of Power Sources*, Available online 20, (2006).
55. R. Thangamuthu and C.W. Lin. *Journal of Power Sources* 161, 160-167, (2006).
56. Xuewei Z., and Pengfei S. *Electrochemistry Communications* 8, 1229-1234, (2006).
57. D. Raistrick, et al. *Symposium on Diaphragms, separators and ion exchange membranes proceedings*, 86, 172 (1986).
58. S. Srinivasan, E.A. Ticianelli, C.R. Derouin, A. Redondo, *Journal of Power Sources* 22, 359 (1988).
59. Toyoaki Matsuura, Megumi Kato and Michio Hori. *Journal of Power Sources* 161, 74-78, (2006).
60. Xiqiang Y., Ming H., Haifeng Z., Fenning J., Pingwen M. and Baolian Y. *Journal of Power Sources* 160, 252-257, (2006).
61. Allen H., Tapas C, Priscila S, *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 1297 (2005).
62. S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, A. Md.Som, M.S. Takriff, A.W. Mohammad. *Journal of Power Sources* 157, 641-649, (2006).
63. K. Jayakumar, S. Pandiyan, N. Rajalakshmi and K.S. Dhathathreyan. *Journal of Power Sources* 161, 454-459, (2006).
64. A. Shanian and O. Savadogo. *Journal of Power Sources* 159, 1095-1104, (2006).
65. A. Shanian and O. Savadogo. *Electrochimica Acta* 51, 5307-5315 (2006).
66. Yan W and Derek O. *Journal of Power Sources*, Available online 7, (2006).
67. T. Mennola. *Department of Engineering Physics and Mathematics*, (2000).
68. Borup R., Vanderborgh N. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 393, 151 (1995).
69. Mehta V, Cooper J. *Journal of Power Sources* 114, 32 (2003).
70. Middelmann E, Kout W, Vogelaar B, Lenssen J, de Waal E. *Journal of Power Sources* 118, 44 (2003).
71. Cho EA, Jeon U-S, Ha HY, Hong S-A, Oh I-H. *Journal of Power Sources* 125, 178 (2004).
72. Heinzl A, Mahlendorf F, Neimzig O, Kreuz C. *Journal of Power Sources* 131, 35 (2004).
73. Makkus R. Janssen A. de Bruijn F. Mallant, R. *Fuel Cells Bulletin* 3, 5 (2000).
74. Zafar I, Guiheen J, Dave N, Timothy R. *World Patent WO00,128,019* (2001).
75. Matsumoto T. et al. *Patent EP 1094535* (2001).
76. Wind J, Spah R, Kaiser W, Bohm G. *Journal of Power Sources* 105, 256 (2002).
77. Jenn-Kun K. and Cha'o-Kuang C. *Journal of Power Sources* 162, 207-214, (2006).
78. E. Fleury, J. Jayaraj, Y.C. Kim, H.K. Seok, K.Y. Kim and K.B. Kim. *Journal of Power Sources* 159, 34-37 (2006).
79. K. Scott Weil, Gordon Xia, Z. Gary Yang and Jin Yong Kim. *International Journal of Hydrogen Energy*, Available online 4, (2006).
80. A. Müller, P. Kauranen, A. von Ganski and B. Hell. *Journal of Power Sources* 154, 467-471, (2006).
81. Joyce S. Cooper. *Journal of Power Sources* 129, 152-169, (2004).

82. Klaus Tüber, Marco Zobel, Heribert Schmidt, Christopher Hebling. *Journal of Power Sources* 122, 1–8, (2003).
83. Galip H. Guvelioglu, Harvey G. Stenger. *Journal of Power Sources* 156, 424–433, (2006).
84. Galip H. Guvelioglu, Harvey G. Stenger. *Journal of Power Sources* 163, 882–891, (2007).
85. Biao Zhou., Wenbo Huang, Yi Zong, Andrzej Sobiesiak. *Journal of Power Sources* 155, 190–202, (2006).
86. A. Kumar, R.G. Reddy. *J. Power Sources* 113, 11–18, (2003).
87. Hung-Hsiang Lin, Chin-Hsiang Cheng, Chyi-Yeou Soong, Falin Chen, Wei-Mon Yan. *Journal of Power Sources* 162, 246–254, (2006).
88. J. Scholta, G. Escher, W. Zhang, L. Kuppers, L. Jorissen, W. Lehnert. *Journal of Power Sources* 155, 66–71, (2006).
89. Chin-Hsiang Chenga, Hung-Hsiang Lin, Guang-Jer Lai. *Journal of Power Sources* 165, 803–813, (2007).
90. Y.G. Yoon, W.Y. Lee, G.G. Park, T.H. Yang, C.S. Kim. *Electrochim. Acta* 50, 709–712, (2004).
91. S. Shimpalee, S. Greenway, J.W. Van Zee. *Journal of Power Sources* 160, 398–406, (2006).
92. Farhad Mahmud. *Toward a new energy Paradigm*, London NW 13AA.
93. Dolf G., Giorgio S., *Prospects for hydrogen and Fuel cell*, International Energy Agency, (IEA-OECD), (2006).
94. Renaut M. and Annette M., *High efficiency portable fuel cells*, 38640 claix, (2006).
95. Jerzy C, Fernando G, Christina J, Yu S. *Cost and Durability*. Los Alamos National Laboratory, Institute for Hydrogen and Fuel Cell Research. (2006).
96. V. Ramani., H.R. Kunz, J.M. Fenton. *Journal of Membrane Science*. (2003).
97. Rod B., David W., John D., Paul W., Fernando G. *PEM Fuel Cell Durability*, Los Alamos National Laboratory, (2006).
98. Junxiao Wu, Qingyun Liu, Hongbing Fang. *Journal of Power Sources* 156, 388–399, (2006).
99. Denver Cheddie, Norman Munroe. *Parametric model of an intermediate temperature PEMFC*. *Journal of Power Sources* 156, P414–423, (2006).
100. A.A. Shah, G.-S. Kim, W. Gervais, A. Young, K. Promislow, J. Li, S. Ye. *Journal of Power Sources* 160, 1251–1268, (2006).
101. Atul K, Ramana G. *Journal of Power Sources* 155, 264–271, (2006).
102. R. Barbosa, L. G. Arriaga, U. Cano, L. Rejon y R. Acosta. *IEEE, CIINDET 04 Y AMIME*. (2004).
103. R. Barbosa. *Tesis de licenciatura: “Diseño, Construcción y Evaluación de una Celda de Combustible Tipo PEM”*. Desarrollada en el Instituto de Investigaciones Eléctricas, (2004).
104. R. Barbosa P., L.G. Arriaga H. y U. Cano. *Congreso de la Sociedad Mexicana del Hidrogeno A.C.* (2006).
105. R. Barbosa P., L.G. Arriaga H. y U. Cano. *Congreso de la Sociedad Mexicana del Hidrogeno A.C.* (2006).
106. R. Barbosa, Y. Gochi-Ponce, L. G. Arriaga, G. Alonso-Núñez, N. Alonso-Vante. *Transaction of Electrochemical society* 3, 523-527, (2006).

107. James L. and Andrew D., Fuel cell systems explained, Book of John Wiley and sons Ltd. (2003).
108. Gilbert W. Castellan, Fisicoquímica, Addison-wesley, Pearson. (1987).
109. Yunus A., Michael A. Termodinámica, Mc Graw Hill. (2002).
110. K. R. Cooper , Vijay Ramani, James M. Fenton, H. Russel Kunz. Experimental Methods and Data Analyses for polymer electrolyte Fuel cell. Scribner Associates, Inc. (2005).
111. Healy J, et al. Fuel Cells, 302–8, (2005).
112. Knights SD, Colbow KM, St-Pierre J, Wilkinson DP. Journal Power Sources, 127–34, (2004).
113. L.M. Roen, C.H. Paik, T.D. Jarvi, Electrochem. Solid State Lett. 7, A19, (2004).
114. Xin Wang, Wenzhen Li, Zhongwei Chen, Mahesh Waje, Yushan Yan. Journal of Power Sources 158, 154–159, (2006).
115. Z. Luo, D. Li, H. Tang, M. Pan, R. Ruan. International Journal of Hydrogen Energy 31, 1831 – 1837, (2006).
116. Rod L. Borup, John R. Davey, Fernando H. Garzon, David L Wood, Michael A. Inbody. Journal of Power Sources 163, 76–81, (2006).
117. Pozio A, Silva RF, De Francesco M, Giorgi L. Na. Electrochim Acta, 1543. (2003).
118. DuPont Fuel Cells, Safe handling and use of perfluorosulfonic acid products, (2005)
119. LaConti AB, Hamdan M, McDonald RC. In: VielstichW, Lamm A, Gasteiger H, editors. Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, and applications, vol. 3. Chichester, P 647–62, (2003).
120. Xie J, Wood DL, Wayne DM, Zawodzinski TA, Atanassov P, Borup RL. J Electrochem Soc, A104–13, (2005).
121. Minoru Inaba, Taro Kinumoto, Masayuki Kiriake, Ryota Umabayashi, Akimasa Tasaka, Zempachi Ogumi. Electrochimica Acta 51, 5746–5753, (2006).
122. Taro Kinumoto, Minoru Inaba, Yoko Nakayama, Kazuhito Ogata, Ryota Umabayashi, Akimasa Tasaka, Yasutoshi Iriyama, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi. Journal of Power Sources 158, 1222–1228, (2006).
123. Jinli Qiao, Morihito Saito, Kikuko Hayamizu, and Tatsuhiko Okada. Journal of The Electrochemical Society 153, A967-A974, (2006).
124. Xiqiang Yan, Ming Hou, Liyan Sun , Haibo Cheng, Youlu Hong, Dong Liang, Qiang Shen, Pingwen Ming, Baolian Yi. Journal of Power Sources 163, 966–970, (2007).
125. D. Liu, S. Case. Journal of Power Sources 162, 521–531, (2006).