



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

PROPUESTA DE DISEÑO DE UN CONJUNTO DE CELDAS
DE COMBUSTIBLE BASADO EN EL ESTUDIO DE
PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE MASA, CALOR Y
CARGA

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN INGENIERÍA

P R E S E N T A

M. en I. **FÉLIX LOYOLA MORALES**

TUTOR PRINCIPAL DE TESIS:
Dr. ULISES CANO CASTILLO, INEEL

COMITÉ TUTOR
Dr. PEDRO ROQUERO TEJEDA, FQ
Dr. EMILIO ORGAZ BAQUE, FQ

Ciudad Universitaria, CD.MX., junio 2022



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. SEBASTIAN PATHIYAMATTOM JOSEPH

Secretario: Dr. PEDRO ROQUERO TEJEDA

Vocal: Dr. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ

1 er. Suplente: Dr. EDUARDO RAMOS MORA

2 do. Suplente: Dr. ULISES CANO CASTILLO

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

LABORATORIO DE HIDRÓGENO Y CELDAS DE COMBUSTIBLE DEL
INSTITUTO NACIONAL DE ELECTRICIDAD Y ENERGÍAS LIMPIAS (INEEL)

(Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca Morelos, C.P. 62490)

TUTOR DE TESIS:

Dr. ULISES CANO CASTILLO



FIRMA

Dedicatoria:

El **Ser**, es el resultado de una mezcla inseparable del *fondo* y la *forma* de un individuo. El *fondo* es la esencia, lo nato, incluso lo instintivo. La *forma*, es el resultado de las experiencias vividas a través de cada circunstancia que la vida misma te va presentando. Las circunstancias, intrínsecamente involucran a otras **personas**...

Así que:

*Dedico este trabajo a cada **persona** que con su simple interacción conmigo, ha contribuido a mi **Ser** a lo largo de mi vida, pues me debo a todas y a cada una de ellas.*

Félix Loyola

Agradecimientos:

Agradecimientos personales:

A mis papás y hermanos, por su apoyo y amor en todo momento.

A mi muy querido asesor, Dr. Ulises Cano, por todas sus enseñanzas, tanto académicas como personales. Un gran amigo de vida y ahora uno de mis tres grandes *maestros*.

A los miembros de mi comité tutorial, Dr. Pedro Roquero y Dr. Emilio Orgaz, por sus valiosas contribuciones hechas a lo largo del desarrollo del trabajo.

A los miembros del jurado revisor de tesis, Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph, Dr. Germán Buitrón y Dr. Eduardo Ramos, por sus valiosos comentarios al trabajo final.

A mis ahora compañeros de trabajo y amigos, Dr. J. Roberto Flores, Mtra. I. Lorena Albarrán, Dr. Leonardo de Silva, Dr. Manuel de Jesús López y Dra. Tatiana Romero, por su enorme apoyo y facilidades para la elaboración del trabajo experimental, así como sus contribuciones al enriquecimiento de mi trabajo.

A todos mis amigos, que si bien los he tenido en mente cuando redacté estos agradecimientos, y sin ser específico, quiero agradecerles también por todo su apoyo, su amistad sincera, pero principalmente por su constante motivación para concluir esta etapa.

Agradecimientos institucionales:

A la UNAM, mi alma mater, y en particular a la Facultad de Química, que fue mi segunda casa por más de 10 años y a quien debo mi formación académica. Al programa de Posgrado de Ingeniería de la UNAM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca (No. 202748) otorgada para el desarrollo de mis estudios de Doctorado.

Al Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias, por las facilidades otorgadas para el desarrollo de las actividades experimentales en su Laboratorio de Hidrógeno y Celdas de Combustible y por la beca otorgada durante mi estancia como doctorante.

Contenido

RESUMEN.....	i
PROPIEDAD INTELECTUAL GENERADA.....	v
Capítulo 1	1
INTRODUCCIÓN.....	1
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
Capítulo 2	5
JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS E HIPÓTESIS	5
2.1. JUSTIFICACIÓN.....	5
2.2. OBJETIVOS.....	7
2.3. HIPÓTESIS.....	8
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	9
Capítulo 3	10
ANTECEDENTES.....	10
INTRODUCCIÓN.....	10
3.1. CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM	11
3.1.1. Principio de operación y descripción de componentes.....	11
3.1.1.1. Ensamble Membrana Electrodo (MEA)	13
3.1.1.2. Difusores.....	14
3.1.1.3. Placas bipolares, colectoras y finales.....	15
3.1.1.4. Sellos	16
3.1.2. Procesos de transporte.....	17
3.2. RELEVANCIA DEL CAMPO DE FLUJO DE PLACA BIPOLAR	23
3.2.1. Configuración de canales de flujo en placas bipolares.....	24
3.2.2. Forma geométrica de los canales.....	33
3.2.3. Fomento del flujo de gas en la dirección perpendicular al área superficial del catalizador....	35
3.3. IMPORTANCIA DEL BALANCE DE AGUA AL INTERIOR DE LA CELDA.....	37
3.3.1. Generalidades.....	37
3.3.2. Movimiento del agua al interior de la celda.....	39
3.3.3. Inundación de la celda y su efecto en el desempeño de la celda	40
3.3.4. Efecto del diseño de campo de flujo en la inundación	42
3.4. SIMULACIÓN DE FLUJO DE FLUIDOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM ..	42
3.4.1. Ecuaciones para modelado de PEMFC	43
3.4.2. Estrategias de modelado.....	45
3.4.3. Simulación en 3-D. Revisión bibliográfica	48
3.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS) COMO TÉCNICA DE DIAGNÓSTICO EN PEMFC	53
3.5.1. EIS, principio	54
3.5.2. Circuitos equivalentes	56
3.5.2.1. Elementos eléctricos puros	57
3.5.2.2. Elementos dependientes de la frecuencia	58
3.5.2.3. Elementos dependientes de la frecuencia “acotados”	60
3.5.2.4. Circuitos equivalentes básicos aplicables a PEMFC	61
3.5.3. Limitaciones y validez de mediciones EIS.....	68
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
Capítulo 4	81
PLANTEAMIENTO DE DOS DISEÑOS DE CAMPO DE FLUJO	81
INTRODUCCIÓN.....	81
4.1. BASES DE DISEÑO.....	82
4.2. DIMENSIONAMIENTO Y CONCEPTUALIZACIÓN	82
4.2.1. Dimensionamiento	82
4.2.2. Conceptualización	84

4.3.	ETAPA DE SIMULACIÓN	86
4.3.1.	Planteamiento de modelo de enfoque simple	87
4.3.1.1.	Desarrollo y simulación de un canal.....	87
4.3.1.2.	Simulación de diseño de campo de flujo de cátodo 4SP	93
4.3.2.	Planteamiento de modelo de enfoque completo	96
4.3.2.1.	Desarrollo y aplicación a campo de flujo 4SP.....	97
4.3.2.2.	Comparación de enfoques de modelo con base en resultados	101
4.4.	FABRICACIÓN DE DISEÑOS	105
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
Capítulo 5	107
	TÉCNICA DE DIAGNÓSTICO EIS Y CARACTERIZACIÓN DE DISEÑOS PROPUESTOS	107
	INTRODUCCIÓN.....	107
5.1.	SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	108
5.1.1.	Definición de técnica de diagnóstico basada en EIS	108
5.1.2.	Proceso de inundación y análisis EIS	110
5.1.3.	Proceso de deshidratación y análisis EIS	110
5.1.4.	Confiabilidad de las mediciones.....	111
5.2.	RESULTADOS	113
5.2.1.	Proceso de inundación y análisis EIS	113
5.2.1.1.	Pruebas cronoamperométricas y curvas de polarización	114
5.2.1.2.	Pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica.....	117
5.2.1.3.	Ajuste a un circuito equivalente tipo Randles (clásico vs. modificado)	121
5.2.2.	Proceso de deshidratación y análisis EIS	131
5.2.2.1.	Pruebas cronoamperométricas y curvas de polarización	132
5.2.2.2.	Pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica.....	136
5.2.2.3.	Ajuste a un circuito equivalente tipo Randles (clásico vs. modificado)	138
5.2.3.	Propuesta de diagnóstico en línea del estado de salud de una celda de combustible tipo PEM .	
	146
5.2.3.1.	Análisis y definición de variables de control.....	146
5.2.3.2.	Propuesta de técnica de diagnóstico en línea y propuesta de control	159
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	164
Capítulo 6	167
	DIMENSIONAMIENTO DE UN CONJUNTO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE 1 KW	167
	INTRODUCCIÓN.....	167
6.1.	METODOLOGÍA DE DIMENSIONAMIENTO.....	168
6.1.1.	Información base	168
6.1.2.	Planteamiento de metodología	169
6.2.	DESARROLLO DE METODOLOGÍA	172
6.2.1.	Curva de polarización y datos de partida	172
6.2.2.	Resultado de cálculos	173
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	178
Capítulo 7	179
	CONCLUSIONES GENERALES	179
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	183
Anexo 1	184
	Índice de figuras	184
Anexo 2	193
	Índice de tablas	193
Anexo 3	195
	Trabajos en extenso presentados en congresos.....	195

RESUMEN

En los capítulos de este trabajo, se presentan los resultados obtenidos del desarrollo de un proyecto de tesis de doctorado sobre la propuesta de diseño de un conjunto de celdas de combustible tipo PEM basado en estudios de fenómenos de transporte que ocurren al interior de una celda. El trabajo incluyó actividades de diseño de dos campos de flujo para cátodo, simulación de flujo de fluidos, pruebas de caracterización electroquímica, un ejercicio de dimensionamiento de un conjunto de celdas de 1 kW y una propuesta de diagnóstico de fallas por inundación o deshidratación de celda basada en mediciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). El planteamiento de los diseños de campo de flujo: Diseño “4SP” (cuatro serpentines paralelos) y diseño “2SC” (dos serpentines a contraflujo), estuvo basado en el análisis de la información bibliográfica existente sobre el diseño de campos de flujo. El planteamiento del diseño “2SC” fue totalmente empírico y el del diseño “4SP” fue acompañado de una etapa de simulación numérica de flujo de fluidos basada en el software comercial FLUENT. La herramienta de simulación fue implementada mediante el planteamiento de dos enfoques de modelo: el *Simple* y el *Completo*. El modelo *Simple* no incluyó reacción electroquímica y fue implementado primero en el diseño de canales y posteriormente a campos de flujo completos. La implementación del modelo *Simple* al campo de flujo, permitió diseñar las trayectorias de flujo que garantizaran la mayor homogeneidad en la distribución de gases en el área activa geométrica de la celda, criterio que definió el diseño final del campo de flujo. Posteriormente, sobre este diseño “4SP” definido, se implementó el modelo *Completo* de simulación, el cual incluyó la simulación de procesos como distribución de concentraciones de gas en campos de flujo y difusores, contenido de agua y conductividad protónica en CL y membrana, reacción catalítica y distribución de densidad de corriente. Los resultados de las simulaciones bajo estos dos enfoques de modelo, mostraron que la simulación basada en el *Simple*, puede ser suficiente para el diseño y dimensionamiento de campos de flujo en los que el principal parámetro a optimizar se encuentre relacionado con la distribución de concentración de gas. Pero que esta información no se puede considerar suficiente para inferir el comportamiento o desempeño de una celda de combustible tipo PEM, pues podría llevar a conclusiones equivocadas durante el diseño u optimización del diseño de campo de flujo. La aplicación del enfoque *Completo* mostró que el balance de agua, del cual depende la conducción protónica del electrolito en general, es crucial para alcanzar los máximos desempeños de la celda. Por lo tanto, si el objetivo planteado en la simulación computacional es optimizar el desempeño global de la celda, es indispensable considerar en su conjunto los procesos que ocurren en su interior, principalmente los relacionados con la distribución de agua. El método *Completo*, permitió contar con información

suficiente para estos propósitos, lo cual justificó el mayor tiempo invertido para su implementación y los recursos computacionales requeridos para su solución.

La caracterización experimental de los diseños “4SP” y “2SC”, a través de pruebas cronoamperométricas y curvas de polarización practicadas a condiciones experimentales controladas para inducir la inundación de la celda o la deshidratación del electrolito, mostró que el diseño 4SP tiene mayor tolerancia a ambas situaciones de falla. Mediante una cuantificación del efecto producido por la condición de inundación a través de la caída de densidad de corriente producida, se encontró que el diseño 4SP tenía una caída de 0.026 A/cm^2 , en tanto que el diseño 2SC presentó una caída de 0.083 A/cm^2 . Usando el mismo criterio, se encontró que durante la caracterización de los diseños bajo condiciones de deshidratación, el diseño 4SP era también el más tolerante al proceso de deshidratación. Mediante un análisis basado en las resistencias a la remoción de agua establecidas por los componentes de la celda y sus propiedades fisicoquímicas, se concluyó que el diseño de campo de flujo es el único responsable de la dinámica de remoción de agua observada.

Adicionalmente, utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, se hizo un estudio sobre la fenomenología que se presenta al interior de la celda durante los procesos de inundación y deshidratación de la misma. Este análisis, se basó en el uso de un circuito equivalente tipo Randles que representó, a través de sus componentes eléctricos, los procesos y propiedades característicos del sistema electroquímico y su modificación al variar las condiciones experimentales. Los resultados obtenidos, permitieron identificar los parámetros que se relacionaban directamente con los procesos de inundación y deshidratación y que pudieran servir como variables de control para el planteamiento de una estrategia de diagnóstico y predicción de fallas por inundación o deshidratación de la operación de la celda. En particular, se observó que la resistencia óhmica total (R_{ohm}) se mantuvo prácticamente constante durante la inundación de la celda, pero incrementó sensiblemente durante la deshidratación; por su parte, la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), incrementó tanto en el proceso de inundación de la celda como en el de deshidratación; en el caso del componente capacitivo (C_{dl} o CPE), se observó de manera general que este tendió a incrementar durante el proceso de inundación y a disminuir durante el proceso de deshidratación. De lo anterior, se pudo ver que la resistencia óhmica puede asistirnos en detectar adecuadamente deshidratación en la celda, pero no inundación; por otra parte, por la forma en que varía R_{ct} , vemos que esta no es capaz de distinguir entre inundación y deshidratación; en el caso del elemento capacitivo, se encontró que este sí distingue entre un tipo de proceso y otro, sin embargo, el cálculo del valor de este parámetro hace necesario contar con todo el espectro de impedancia (de 10 kHz a 0.1 Hz), requiriendo de

alrededor de 90 segundos la medición. Adicionalmente, a través de un análisis de sensibilidad de los parámetros eléctricos al voltaje de celda al que se desarrollaba la prueba EIS, se encontró que el elemento capacitivo tenía una fuerte dependencia a éste, haciendo impráctico su uso para aplicaciones reales, donde el voltaje de celda varía constantemente.

A partir del análisis de estos resultados, se resaltó la enorme utilidad de la técnica EIS y el uso de circuitos eléctricos equivalentes en el estudio de la fenomenología presentada durante los procesos de inundación y deshidratación de la celda, y permitió establecer las condiciones bajo las cuales no es posible su aplicación como técnica de diagnóstico en línea para corregir o evitar fallas por inundación o deshidratación: se requiere de mediciones rápidas y puntuales, como pueden ser las hechas a frecuencia única, en lugar de todo el espectro, adicionalmente, el parámetro de control o seguimiento, obtenido mediante la medición de impedancia, debe ser independiente del grado de polarización de la celda.

Tomado como referencia las consideraciones anteriores, se hizo el análisis de las dos propuestas más relevantes reportadas en la literatura de estrategia de diagnóstico de fallas basadas en EIS, las cuales proponen el uso de mediciones de EIS a dos frecuencias únicas. Se encontró que una de ellas no cumplió con el criterio de independencia del voltaje de operación de la celda y la otra no fue capaz de predecir la coexistencia de un estado de inundación y uno de deshidratación, condición bajo la cual el resultado de su diagnóstico era “no existencia de situaciones de falla”. En base lo anterior, se hizo una propuesta de diagnóstico de situaciones de falla por inundación de la celda o deshidratación del electrolito basada en mediciones de EIS a dos frecuencias únicas (1 kHz y 1 Hz) establecidas a partir de un análisis de sensibilidad de los parámetros de control. Los parámetros de control definidos fueron la resistencia óhmica total (R_{ohm}), para la medición a alta frecuencia, y el valor de la componente imaginaria de la impedancia (Z'') o el valor del ángulo de fase (θ), medidos a baja frecuencia (1 Hz). Esta propuesta de estrategia, será capaz de predecir la existencia simultánea de estados de inundación y de deshidratación e incluye las acciones correctivas a llevar a cabo por parte del sistema de control de la operación de la celda en caso de detectar una situación de falla.

Finalmente, se llevó a cabo un ejercicio de dimensionamiento de un conjunto de celdas de combustible de 1 kW, en el cual se consideraron aspectos de eficiencia de celda, tamaño de área activa de celda, número de celdas, corriente y voltaje nominal del conjunto de celdas. El resultado indicó que situando su punto de eficiencia de operación entre 0.531 y 0.574, el conjunto podría tener entre 60 y 85 celdas, respectivamente. A

estos puntos corresponderían un voltaje nominal de operación entre 40 y 61 volts y corriente nominal entre 25 y 16.5 amperes.

Como resultado también del presente trabajo en el diseño de campos de flujo de placas bipolares para celdas de combustible tipo PEM, se llevó a cabo el registro de la siguiente propiedad intelectual y que se reporta en la sección “Propiedad Intelectual”:

1. Título de registro de diseño industrial No. 50477: MODELO INDUSTRIAL DE PLACA BIPOLAR DE CELDA DE COMBUSTIBLE CON CÁTODO ABIERTO.
2. Título de registro de diseño industrial No. 52384: MODELO INDUSTRIAL DE PLACA BIPOLAR DE CELDA DE COMBUSTIBLE CON CÁTODO CERRADO

PROPIEDAD INTELECTUAL GENERADA

Resumen de registros de propiedad intelectual resultado del trabajo de doctorado

Estudiante: **Félix Loyola Morales**

No. Cta: 09418757-9

Título de registro de diseño industrial **No. 50477**: MODELO INDUSTRIAL DE PLACA BIPOLAR DE CELDA DE COMBUSTIBLE CON CÁTODO ABIERTO.

Y

Título de registro de diseño industrial **No. 52384**: MODELO INDUSTRIAL DE PLACA BIPOLAR DE CELDA DE COMBUSTIBLE CON CÁTODO CERRADO.

Resumen:

Consisten en dos diseños de placa bipolar de celda de combustible de membrana de intercambio de protones, uno de cátodo abierto y otro de cátodo cerrado, mostrados en las figuras que forman parte del Título de Registro No. 50477 y del Título de Registro No. 52384, respectivamente. Las celdas de combustible son dispositivos que producen electricidad a partir de la reacción electroquímica entre el hidrógeno y el oxígeno. La placa bipolar es el componente físico de una celda de combustible que tiene las funciones clave de: distribuir de manera homogénea los gases reactivos a lo largo del área geométrica activa de cada electrodo (hidrógeno del lado del ánodo, y oxidante del lado del cátodo); dar soporte mecánico a los conjuntos de celdas de combustible integrados por varias celdas; mantener separados los gases hidrógeno y oxígeno entre cada celda, remover el agua generada como parte de la reacción electroquímica, formar parte del circuito eléctrico para el transporte de electrones entre un electrodo y el otro; y contribuir en los procesos de disposición de calor generado por la reacción electroquímica.

Los diseños registrados a través de estos títulos, son resultado del análisis de simulaciones numéricas de flujo de fluidos y pruebas experimentales de laboratorio a celdas de combustible integradas con estas placas bipolares, en las que se evaluó su desempeño bajo condiciones de operación normales y extremas como la deshidratación e inundación del sistema, a través de pruebas de caracterización electroquímica como barrido de voltaje (curva de polarización), medición de resistencia óhmica, desempeño a voltaje constante y de espectroscopia de impedancia electroquímica.

El diseño de cátodo abierto (registro No. 50477), está propuesto para conjuntos de celdas de combustible de autohumidificación y de baja demanda de potencia eléctrica. Este diseño fue el empleado para la fabricación de la planta eléctrica de celdas de combustible que se integró al Vehículo Eléctrico Utilitario con Celdas de Combustible a Hidrógeno, a través de proyecto financiado por fondos sectoriales de la SENER (Proyecto CONACyT-SENER-IIE 14262). La planta de celdas de combustible, que consistió en cuatro conjuntos de celdas de 750 watts, cada uno con 100 celdas, fue la primera en su tipo integrada en México, al igual que el vehículo utilitario eléctrico.

El diseño de cátodo cerrado (registro No. 52384), fue desarrollado para aplicaciones de alta demanda de potencia, en los que el gas oxidante (típicamente aire) que se introduce a la planta de celdas de combustible es presurizado.



**TÍTULO DE REGISTRO
DE DISEÑO INDUSTRIAL No. 50477**

Titular(es):	INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELÉCTRICAS	
Domicilio:	Reforma No. 113, Col. Palmira, 62490, Cuernavaca, Morelos, MÉXICO	
Denominación:	MODELO INDUSTRIAL DE PLACA BIPOLAR DE CELDA DE COMBUSTIBLE CON CÁTODO ABIERTO.	
Clasificación:	13-02	
Inventor(es):	FÉLIX LOYOLA MORALES; ULISES CANO CASTILLO; JOSÉ ROBERTO FLORES HERNÁNDEZ; JAVIER DE LA CRUZ SOTO; TATIANA ROMERO CASTAÑÓN; MANUEL DE JESUS LÓPEZ PÉREZ; IRMA LORENA ALBARRÁN SÁNCHEZ	

SOLICITUD

Número:	Fecha de Presentación:	Hora:
MX/62015/003930	18 de Diciembre de 2015	15:22

Vigencia: Quince años

Fecha de Vencimiento: 18 de diciembre de 2030

Fecha de Expedición: 21 de julio de 2017

El registro de referencia se otorga con fundamento en las secciones 1ª, 2ª fracción V, 6ª fracción III, y 5ª de la Ley de la Propiedad Industrial.

De conformidad con el artículo 36 de la Ley de la Propiedad Industrial, el presente registro tiene una vigencia de quince años intransferibles, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud y estará sujeta al pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.

Quien suscribe el presente título lo hace con fundamento en lo dispuesto por los artículos 6ª fracciones III y 7ª bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial (Diario Oficial de la Federación (D.O.F.) 27/06/1991, reformado el 02/06/1994, 25/10/1996, 25/12/1997, 17/05/1998, 26/01/2004, 16/06/2005, 25/11/2006, 06/05/2009, 06/01/2010, 18/06/2010, 28/06/2010, 27/01/2012 y 23/04/2012), artículos 1ª, 3ª fracción V inciso a), 4ª y 12ª fracciones I y II del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14/12/1999, reformado el 01/01/2002, 05/07/2004, 26/07/2004 y 7/09/2007), artículos 1ª, 3ª, 4ª, 5ª fracción V inciso a), 16, fracciones I y II y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27/12/1999, reformado el 16/10/2002, 29/07/2004, 04/09/2004 y 13/09/2004), 1ª, 2ª y 3ª fracciones del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Jefes de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 15/12/1999, reformado el 04/02/2006, 29/07/2004, 04/09/2004 y 13/09/2007).

El presente oficio se firma con firma electrónica avanzada (FIEL), con fundamento en los artículos 7 BIS 2 de la Ley de la Propiedad Industrial, 30 de su Reglamento, y 1 fracción III, 2 fracción V, 36 BIS y 26 TER del Acuerdo por el que se establecen los lineamientos para el uso del Portal de Pagos y Servicios Electrónicos (PASE) del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, en los límites que se indican.

**LA DIRECTORA DIVISIONAL DE PATENTES
NAHANNY CANAL REYES**



Cadena Original:
 NAHANNY MARISOL CANAL REYES;0900189008400352709(Servicio de Administración Tributaria(1845)MX/2017/65330/MX/2015/003930(Título de diseños industriales)(123)/RREGO(Pagos)
 %2vHE2eYTanvP2ipor7ygr8rta=

Sello Digital:
 x4pkCQyysMRL5S+00lytes0raGUv2H5+MqR8A2seN8KDa0KCB+qph6H4uYTC0+Cy2+1R0zYP71Ase+yHns
 lghDNeGuG8U3C8P8Sz2ew558he5epjyM5uL8Z0MM8S8D0A+Hq8N0Jy6C0x0V10k0aam0aF5amgV4RCoZECI
 xc0F8gM8eYCezy851R20Fz0J0a0Zy718q8N0K8CPW88XW8h9e1D5am0ak8e+uJ2XJC0503juc4R0DAAJ0nb
 gY2Mg8KEYE Yg5umFPhgM8F+P8FepuVJCY8h8vY360kasag2Xq8r0z28K0m0GD0Aq0=

Avda. de la Udo, P.O. Box 1, Puerto Santa María Tepepan, México DF, 06320.
 Ciudad de México
 55(52)467700 www.gobi.mex.mx





TÍTULO DE REGISTRO DE DISEÑO INDUSTRIAL No. 52384

Titular(es): INSTITUTO DE INVESTIGACIONES ELÉCTRICAS
Domicilio: Reforma No. 113, Col. Palmira, 62490, Cuernavaca, Morelos, MÉXICO
Denominación: MODELO INDUSTRIAL DE PLACA BIPOLAR DE CELDA DE COMBUSTIBLE CON CÁTODO CERRADO
Clasificación: 13-02
Inventor(es): FELIX LOYOLA MORALES, LUIS ENRIQUE CASTILLO, JOSÉ ROBERTO FLORES HERNÁNDEZ, JAVIER DE LA CRUZ AGUIRRE, TATIANA ROMERO CASTAÑÓN, MANDEL DE JESÚS LÓPEZ BERNALDEZ, LAYENA ALBARRÁN SÁNCHEZ

Número:
MX/2018/003934

Fecha de Presentación:
18 de Diciembre de 2018

Hora:
15:34

Vigencia: Quince años

Fecha de Vencimiento: 18 de diciembre de 2033

Fecha de Expedición: 2 de abril de 2019

El registro de referencias se otorga con fundamento en los artículos 1º, 2º fracción I, y 100 del Reglamento de la Ley de la Propiedad Industrial.

De conformidad con el artículo 36 de la Ley de la Propiedad Industrial, el presente título goza de los beneficios de quince años ininterrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud y extendiéndose al pago de las tasas correspondientes por los años siguientes.

Quien suscribe el presente título hace con fundamento en el dispositivo del artículo 6º fracción II, 1º y 2º de la Ley de la Propiedad Industrial (Diario Oficial de la Federación D.O.F. 15/02/1991 (15/02/1991), 25/07/1994 (25/07/1994), 20/02/1997 (20/02/1997), 17/04/1998 (17/04/1998), 01/01/2004 (01/01/2004), 18/06/2004 (18/06/2004), 04/02/2006 (04/02/2006), 02/07/2007 (02/07/2007), 27/01/2012 (27/01/2012) y 02/04/2012 (02/04/2012) fracción V inciso II, 4º y 5º fracciones I y II del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14/12/1994 (14/12/1994), reformado el 04/07/2002 (04/07/2002), 15/07/2004 (15/07/2004), 26/07/2004 (26/07/2004) y 7/09/2007 (07/09/2007), artículos 1º, 3º, 4º, 6º fracción V inciso I, 11º, 16º fracciones I y II, 18º, 30º del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27/12/1994 (27/12/1994), reformado el 10/10/2002 (10/10/2002), 04/08/2004 (04/08/2004) y 03/08/2011 (03/08/2011), 3º y 4º fracciones I y II del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinadores Adjuntos, Jefes de Oficina, Jefes de Oficina Ejecutiva, Jefes de Oficina Ejecutiva de Asesoría, Jefes de Oficina Ejecutiva de Asesoría, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 15/12/1994 (15/12/1994), reformado el 04/02/2006 (04/02/2006), 26/07/2004 (26/07/2004) y 13/09/2007 (13/09/2007)).

El presente oficio se firma con firma electrónica avanzada y se genera con fundamento en el artículo 2º de la Ley de la Propiedad Industrial, 3o de su Reglamento, y 1 fracción III, 2 fracción V, 26 BIS y 26 TER del Acuerdo que delega facultades en los directores los instrumentos para el uso del Portal de Pagos y Servicios Electrónicos (PASE) del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial en los términos que se indican.

LA DIRECTORA DIVISIONAL DE PATENTES NAHANNY CANAL REYES



Cadena Original:
NAHANNY MARISOL CANAL REYES|0000100000403262793|Servicio de Administración Tributaria|1895|MX|2018|01570|MX|10015003934|Título de diseño industrial|1223|DAOV|Pág(s)|1|CHHSORIEFAgICFRUqkYDcg*

Sello Digital:
YqKA88J89/chuZrUP1svXaLw/bdFPKzEYk08q/nczP9bGH2yaP1+DFja80YwPJRbGfRk84VidHntJwMLUN
8444v75dElyngx8yC8Q8/DU0ANkYHLPB388F7uZfG6Z9G5m4ndUqa7EY9C5K0vgMw8DnoCYl2o1AYM2E329
/eefT3Xv9MyYFtenOPR1am73o/vYTRD.JMZ196m3vG+Mzm8BTZ02A57KfVcaZsh5cECm68A8e5Gae8v8u8p
gP3o0Lg80cp711xq884evL72YV81m1vGPyBfrnbQPLeN58wD7moku8v71C88p6i0=

Arenal No. 550 Piso 1, Pueblo Santa María Tepepan, Xochimilco, 16020,
Ciudad de México.
(55)57340700 www.gob.mx/impi



MX2018/31570

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Existen dos grandes problemas relacionados con el uso desmedido de combustibles de origen fósil, el primero está relacionado con la contaminación causada por las emisiones de gases de efecto invernadero y cuyos efectos podrían causar interferencias antropogénicas peligrosas en el sistema climático, estas interferencias fueron confirmadas en el Primer Informe de Evaluación del Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés) [1]. El segundo se relaciona con la disponibilidad del recurso energético, en el sentido de que los avances tecnológicos sobre extracción de petróleo, podrían quedar rebasadas por la demanda del combustible fósil o ser poco rentable su uso respecto a otras fuentes de energía. En esta visión, la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), ha concebido un futuro basado en la electrificación como principal manejo de la energía, la cual deberá ser producida con la menor o nula huella de carbono y de una manera sustentable [2].

En este escenario, el Hidrógeno se perfila como uno de los más prometedores vectores energéticos que puede funcionar como puente entre diversas fuentes primarias de energía y su uso final. Las propiedades del Hidrógeno son únicas: es el combustible más ligero, eficiente y limpio. Adicionalmente, una característica exclusiva de este gas es que por medio de una reacción electroquímica llevada a cabo en una Celda de Combustible, puede convertir su energía química a eléctrica con eficiencias mayores a las alcanzadas en

la conversión de combustibles fósiles a energía mecánica a través de un proceso de combustión interna, o a energía eléctrica a través de una planta de potencia térmica. La razón por la que se logra una mayor eficiencia en las Celdas de Combustible, es porque estas son “máquinas electroquímicas” y no máquinas de calor, por lo tanto, no están limitadas por el ciclo de Carnot [3-4]. Esta ventaja cualitativa, ha convertido a las Celdas de Combustible en la elección por excelencia como planta de potencia por las grandes empresas automovilísticas para aplicaciones en el sector automotriz/transporte. En consecuencia, se prevé que en la presente centuria, las Celdas de Combustible reemplacen a las máquinas de calor en este y otros sectores, en la medida en que el hidrógeno reemplace a los combustibles fósiles.

Durante las pasadas décadas, se ha desarrollado una gran cantidad de investigaciones científicas y actividades de desarrollo tecnológico en esta área. Hoy en día se conocen varios tipos de celdas de combustible, con diferente grado de desarrollo tecnológico. Entre las más comunes se encuentran las de metanol directo (DMFC), las de membrana de intercambio de protones (PEMFC), las celdas alcalinas (AFC), las de ácido fosfórico (PAFC), las de carbonato fundido (MCFC) y las de óxido sólido (SOFC) [3-4]. Sin embargo, a pesar de esta diversidad, se sabe que el 90 % de las actividades de investigación y desarrollo en el mundo sobre el tema de Celdas de Combustible, está relacionado con las de tipo PEM. La explicación de este resultado, se encuentra justamente en las ventajas que las PEMFC pueden ofrecer sobre las demás, entre otras podemos citar las siguientes: alta eficiencia energética, bajo nivel de contaminación, operación a baja temperatura, facilidad de paro y arranque de su operación y rápida respuesta a los cambios en la demanda de corriente. En consecuencia, las PEMFC son consideradas como la fuente alternativa de potencia más prometedora para una amplia gama de aplicaciones potenciales, las cuales van desde pequeños dispositivos, como teléfonos móviles, hasta plantas de potencia estacionaria y por supuesto para aplicaciones vehiculares. Sin embargo, aún existen retos tecnológicos que resolver, mismos que siguen frenando su comercialización masiva: alto costo de los materiales que la conforman como son ionómeros de conducción protónica y catalizadores basados en platino, y por otro lado la baja confiabilidad vista en términos de modos de falla temprana y relativamente poca durabilidad [5-6]. Las investigaciones sobre modos de falla temprana incluyen actividades relacionadas con diseño (campos de flujo de placas bipolares, componentes de celdas, conjuntos y sistemas de Celdas de Combustible), optimización de condiciones de operación (simulación numérica de procesos y pruebas experimentales) y desarrollo de técnicas de diagnóstico y/o estrategias de mitigación de fallas en las que se involucran actividades de balance de planta y estrategias de control. Por el otro lado, las relacionadas con durabilidad, incluyen modificación o desarrollo de nuevos materiales

para usarse como membranas poliméricas, catalizadores, soportes, placas bipolares, sellos, difusores, etc.

En los capítulos de este trabajo, se presentan los resultados obtenidos del desarrollo de un proyecto sobre la propuesta de diseño de un conjunto de celdas de combustible tipo PEM basado en estudios de fenómenos de transporte que ocurren al interior de una celda. En el capítulo 3 se presentan los antecedentes y marco teórico relacionados con los temas desarrollados. En el capítulo 4 se presentan dos propuestas de diseño de campo de flujo para cátodo (dos serpentines a contraflujo (2SC) y cuatro serpentines paralelos (4SP)) y el desarrollo de un ejercicio de simulación numérica aplicado al diseño 4SP, en el que se comparan dos enfoques de simulación: el *Simple* y el *Completo*, para evidenciar los alcances y limitaciones de cada uno relacionados con la complejidad del modelo definido. En el capítulo 5 se presenta una investigación sobre el uso de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) como técnica de diagnóstico de fallas por inundación y deshidratación en celdas de combustible tipo PEM. El estudio experimental se desarrolla sobre los dos diseños de campo de flujo propuestos para cátodo y a partir de este se propone una estrategia de mitigación de fallas por inundación y deshidratación basada en el acoplamiento de mediciones EIS a frecuencias únicas y el sistema de control de la celda de combustible. Por otra parte, en el capítulo 6 se presenta un ejercicio del dimensionamiento de un conjunto de celdas de combustible de 1000 watts en el que se consideró el área activa geométrica de 50 cm² determinado para los diseños de campo de flujo propuestos para cátodo. En el capítulo 7 se plantean las conclusiones sobre los resultados obtenidos en este trabajo y finalmente en los anexos I a VIII se presentan las portadas de los trabajos extensos enviados a congresos y sólo el anexo IV se presenta completo por ser de referencia para la sección 3.1.1.4.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IPCC First Assessment Report 1990,
http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml
2. Energy Technology Perspectives 2014, Electrification is the future
<http://www.iea.org/etp/>
3. F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Sustainable World series, edited by Richard C. Dorf. USA: Elsevier Science and Technology Books, (2005).
4. A. Dicks and J. Larminie. (2003). *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd Edition. England: John Wiley.
5. [5in] G. Velayutham, J. Kaushik, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, Effect of PTFE Content in Gas Diffusion Media and Microlayer on the Performance of PEMFC Tested under Ambient Pressure, *Fuel Cells* 7, 314 (2007).
6. [6in] W. He, Two-phase flow and electrode flooding in PEM fuel cell electrodes, Thesis, University of Kansas, 2003.

Capítulo 2

JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS E HIPÓTESIS

2.1. JUSTIFICACIÓN

Durante las últimas tres décadas, se ha observado un avance vertiginoso en las investigaciones científicas y actividades de desarrollo tecnológico de las celdas de combustible tipo PEM. Se ha logrado pasar de construir prototipos de plantas de potencia eléctrica demostrativos y sólo con fines de investigación y desarrollo, a plantas con objetivos comerciales bien definidos como son respaldo y aplicaciones vehiculares. Sin embargo, los costos de estas plantas aún siguen siendo altos y aun presentan limitaciones relacionadas con la baja confiabilidad debido a modos de falla temprana y relativamente poca durabilidad [1-2]. Es por ello que en la actualidad las actividades de IyD en el mundo, se centran en resolver estas limitaciones técnicas y económicas [3-4]. *En particular, en el presente trabajo se busca contribuir al incremento de la confiabilidad de los sistemas de celdas, desarrollando una investigación relacionada con el diseño de campos de flujo de placas bipolares, optimización de condiciones de operación de la celda y desarrollo de técnicas de diagnóstico y/o estrategias de mitigación de fallas.*

La importancia de desarrollar una investigación sobre diseños de campo de flujo, estriba en que justamente éste juega un papel fundamental en el desempeño de una celda de combustible tipo PEM al guardar una relación directa con los procesos de transporte que ocurren al interior de la celda. Estos procesos a la vez, determinan la distribución de humedad y gases reactivos al interior de la celda y con ello la distribución de densidad de corriente producida, la cual depende directamente del grado de hidratación del electrolito y la concentración del gas. *En esta investigación el trabajo se enfocó en el diseño de campo de flujo del lado del cátodo*, debido a que los procesos que ocurren en este electrodo, como son reacción de reducción de oxígeno y manejo de agua producida por la reacción, principalmente, suelen representar las mayores resistencias del proceso global y son las responsables de que una celda de combustible tipo PEM se aleje de sus condiciones óptimas de operación. En una condición extrema en el mal manejo de agua, esta se convierte en una situación de falla por inundación o deshidratación.

Las fallas por inundación y deshidratación, son las más comunes presentadas durante la operación de las celdas de combustible tipo PEM [5]. Y visto de una manera integral, el diseño de campos de flujo basado en la optimización de procesos, es sólo una etapa para garantizar la operación óptima de la celda, pues también es necesario contar con herramientas de diagnóstico que permitan detectar con anticipación situaciones de falla por inundación o deshidratación, así como estrategias de control que permitan prevenir o corregir dichas fallas.

Existe una gran variedad de técnicas experimentales que se emplean como herramientas de diagnóstico en el estudio de celdas de combustible tipo PEM. Basándose en su metodología o principio de operación, éstas se pueden clasificar en dos grandes grupos: *Electroquímicas* (curva de polarización, interrupción de corriente, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), voltametría cíclica y lineal, entre otras) y las *Físico-químicas* (medida de caída de presión, cromatografía de gases, imagen de neutrones, imagen de resonancia magnética nuclear, empleo de celdas de combustible transparentes, aproximaciones de mapeo de temperatura y de densidad de corriente) [6-7]. Estas técnicas, han mostrado ser muy útiles para lograr un mejor entendimiento de los procesos de transporte y electroquímicos que ocurren en una celda de combustible, sin embargo, la aplicación de la mayoría de ellas conlleva diversas implicaciones que se traducen en limitaciones para su aplicación como técnica de diagnóstico en línea, a saber: uso de equipos muy sofisticados y caros, interrupción de la operación de la celda para llevar a cabo las mediciones e incluso instrumentación poco práctica para su extrapolación a diversos diseños de celda y conjuntos de celdas (stacks) con aplicaciones realistas.

Por otra parte, en los años recientes la técnica EIS ha mostrado ser una herramienta muy útil en el estudio de diferentes procesos que ocurren al interior de una celda de combustible tipo PEM, tales como: resistencia de electrolito, adsorción de especies electro-activas, transferencia de carga en la superficie del electrodo y transferencia de masa desde el seno del fluido hasta la superficie del electrodo, etc. Además, por sus características de ser una técnica no invasiva, no destructiva, no intrusiva (lo que le permite trabajar en línea) y su gran sensibilidad para detectar incluso pequeñas variaciones en el estado que guardan algunos de los componentes críticos que conforman la celda de combustible, se ha convertido en una potencial herramienta en línea para la predicción y detección de “situaciones de falla” de la celda relacionadas con deshidratación de electrolito e inundación de electrodos por agua líquida, sin embargo, aún hace falta esfuerzos de investigación en esta área para lograr plantear estrategias con aplicabilidad real [5,8]. *En el presente trabajo, se busca desarrollar una propuesta de estrategia de diagnóstico de fallas por inundación y deshidratación en celdas de combustible tipo PEM, basada en mediciones de impedancia electroquímica, la cual debe permitir contar con información en línea y prácticamente en tiempo real sobre el grado de hidratación del electrolito o de resistencia al transporte de masa por inundación de la capa catalítica.* Lo anterior resulta de gran utilidad, para el establecimiento de secuencias lógicas de control más efectivas, cuyo objetivo sea mantener o restablecer el óptimo balance de agua al interior de la celda o conjunto de celdas de combustible, que le permita ofrecer su mayor desempeño durante su operación.

2.2. OBJETIVOS

GENERALES:

1. Proponer un diseño de conjunto de celdas de combustible tipo PEM basado en el estudio de procesos de transporte de masa, calor y carga que permita maximizar su desempeño.
2. Proponer una estrategia de diagnóstico y prevención de fallas por inundación y deshidratación de celda, basada en la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, que garantice el máximo desempeño de la celda o conjunto de celdas de combustible tipo PEM.

PARTICULARES:

1. Comparar y analizar distintos enfoques empleados en las estrategias de diseño de campos de flujo de celdas de combustible basadas en: diseño empírico, simulación numérica de flujo de fluidos con o sin reacción electroquímica y procesos de transporte, evaluación experimental mediante el uso de técnicas electroquímicas como barrido de potencial (curva I-V), potenciostáticas y de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).
2. Mediante el uso de la técnica EIS, explicar el comportamiento global de la celda PEM cuando opera bajo condiciones de inundación y deshidratación, tomando como base los procesos que ocurren a nivel interfacial (i. e. doble capa eléctrica).
3. Llevar a cabo un análisis de los parámetros cuantificables mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica y determinar su capacidad para correlacionar diferentes niveles de inundación o deshidratación de la celda PEM, su independencia del grado de polarización de la celda y factibilidad para medirlos en línea (durante la operación).
4. Basado en los resultados del objetivo anterior, plantear una estrategia lógica para la detección en línea de condiciones de inundación y deshidratación de la celda, así como su mitigación, que le permita operar en condiciones óptimas.

2.3. HIPÓTESIS

La aplicación combinada de estrategias de diseño de campos de flujo de celdas de combustible tipo PEM como son: diseño empírico, simulación numérica de flujo de fluidos y de técnicas electroquímicas experimentales, tales como la espectroscopia de impedancia electroquímica, a través de la cual es posible medir en línea parámetros físico-electroquímicos relacionados con los procesos interfaciales que ocurren al interior de la celda y que se modifican sensiblemente cuando evoluciona una condición de falla por inundación o deshidratación durante su operación, permite obtener como resultado un diseño de campo de flujo optimizado desde los tres enfoques, que proveerá de mayor confiabilidad en su operación a la celda de combustible y maximizará su desempeño.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. G. Velayutham, J. Kaushik, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, Effect of PTFE Content in Gas Diffusion Media and Microlayer on the Performance of PEMFC Tested under Ambient Pressure, *Fuel Cells* 7, 314 (2007).
8. W. He, Two-phase flow and electrode flooding in PEM fuel cell electrodes, Thesis, University of Kansas (2003).
9. F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Sustainable World series, edited by Richard C. Dorf. USA: Elsevier Science and Technology Books, (2005).
10. A. Dicks and J. Larminie, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd Edition. England: John Wiley (2003).
11. W. Mérida, D. A. Harrington, G. Malean, and J. M. LeCanut, "Characterization of PEMFC Failures via Electrochemical Impedance Spectroscopy" *J. of Power Sources*, 161, 264-274, (2006).
12. J. Wu, X. Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. J. Martin, J. Zhang, Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33, 1735-1746 (2008).
13. J. Wu, X. Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. J. Martin, J. Zhang, Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part II Physical/chemical methods, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33, 1747-1757 (2008).
14. T Kurz, A. Hakenjos, J. Krämer, M Zedda, C. Agert, "An impedance-based predictive control strategy for the state-of-health of PEM fuel cell stacks", *J. of Power sources*, 180, 742-747, (2008).

Capítulo 3

ANTECEDENTES

INTRODUCCIÓN

El principio de operación de una celda de combustible es conocido desde 1839, cuando Sir William Grove armó la primera celda usando dos electrodos de platino y una solución diluida de ácido sulfúrico como electrolito para llevar a cabo tanto la electrólisis del agua como la posterior oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno producidos en la primera reacción; proceso en el que observó la generación de una pequeña corriente eléctrica [1]. Hoy en día se conocen diferentes celdas de combustible, entre las más populares, ya sea por el grado de desarrollo que han alcanzado o por los potenciales beneficios que estas ofrecen, tenemos las de metanol directo, de membrana de intercambio de protones, alcalinas, de ácido fosfórico, de carbonato fundido y de óxido sólido. Estas, además de diferenciarse por el tipo de electrolito que usan (a quien deben su nombre), suelen clasificarse por su temperatura óptima de operación; ambas características, les definen propiedades inherentes que determinan las ventajas o desventajas que presentan unas sobre otras [1-3].

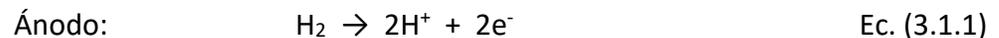
El presente trabajo se enfoca particularmente en las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (o tipo PEM, por sus siglas en inglés). Algunas

características particulares de este tipo de celdas que pueden resaltarse y que definen sus ventajas sobre las otras son: alta eficiencia energética, bajo nivel de contaminación, operación a baja temperatura, facilidad de paro y arranque de su operación y rápida respuesta a los cambios en la demanda de corriente. En consecuencia, las celdas de combustible tipo PEM han llamado aún más la atención en los años recientes, de tal suerte que en la actualidad son considerados como una fuente alternativa de potencia para una amplia gama de aplicaciones potenciales que van desde pequeños dispositivos, como teléfonos móviles, hasta plantas de potencia estacionaria; sin olvidar el alto atractivo que representan para aplicaciones vehiculares [3].

3.1. CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

3.1.1. Principio de operación y descripción de componentes

Las celdas de combustible tipo PEM, son dispositivos que convierten directamente la energía química del H₂ en energía eléctrica. Esto ocurre a partir de las reacciones electroquímicas de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno que tienen lugar de manera simultánea en ánodo y cátodo, respectivamente:



De manera más precisa, estas reacciones ocurren en la superficie del catalizador, el cual está en contacto con el electrolito conductor de iones y con el soporte conductor de electrones. Esta última característica resulta ser indispensable para llevar a cabo la reacción.

En la figura 3.1.1, se muestra el esquema típico de una celda de combustible tipo PEM, de acuerdo con este, del lado del ánodo se hace llegar hidrógeno hasta la placa monopolar que servirá como distribuidor de gas en toda el área geométrica activa de la celda, esto lo hace a partir de canales grabados en una de sus caras que le permitirán establecer un campo de flujo específico en función de su configuración. A partir de la placa de grafito, el gas continúa su camino atravesando un difusor; componente de estructura

porosa cuya función es justamente la de difundir el gas hacia la capa catalítica tratando de homogenizar el flujo. La capa catalítica por su parte, es también una estructura porosa compuesta por tres fases: catalizador, soporte y electrolito. En los sistemas estudiados en el presente trabajo el catalizador usado es platino (Pt), el soporte carbón vulcan y el electrolito Nafion®. Estos tres componentes conforman la estructura porosa del electrodo adherida a cada una de las caras de una membrana Nafion, dando como resultado un ensamble membrana-electrodo, mejor conocido como MEA, por sus siglas en inglés. El hidrógeno debe entrar en esta estructura porosa y alcanzar la superficie del platino dispersado en el carbón vulcan, momento a partir del cual iniciará su mecanismo de reacción, pasando por etapas que incluyen la absorción, disociación y oxidación [4]. De acuerdo con la ecuación (3.1.1), la oxidación del hidrógeno dará como resultado la producción de electrones y de protones. Los protones se transferirán al electrolito y viajarán a través de este hasta alcanzar el cátodo. Por otra parte, los electrones serán transferidos al soporte y viajarán de regreso a través del circuito eléctrico conformado por el propio carbón vulcan, el difusor y la placa de grafito hasta llegar a la placa colectora de corriente, a la cual está conectado el cable conductor eléctrico que suministrará la potencia eléctrica generada a un dispositivo determinado. Entregada su carga, los electrones continúan su camino hasta alcanzar la placa colectora del lado del cátodo, a partir de la cual se conducirán también a través de placa de grafito, difusor y soporte hasta alcanzar el catalizador. En este punto convergerán los electrones, protones y oxígeno absorbido, que se ha alimentado de una manera similar al hidrógeno pero en el compartimento catódico, para reaccionar de acuerdo con la ecuación (3.1.2) formando agua y calor como sub-productos.

Para contribuir a llevar a cabo de una manera óptima las reacciones electroquímicas señaladas en las ecuaciones (3.1.1) y (3.1.2), cada uno de los componentes de la celda debe cumplir con una serie de funciones y requerimientos en términos de propiedades fisicoquímicas y mecánicas; que en muchos de los casos no resultan evidentes a simple vista. En las siguientes secciones se hará una breve descripción de los componentes que integran una celda de combustible tipo PEM, buscando en todo momento resaltar los aspectos de mayor interés para el desarrollo del presente trabajo.

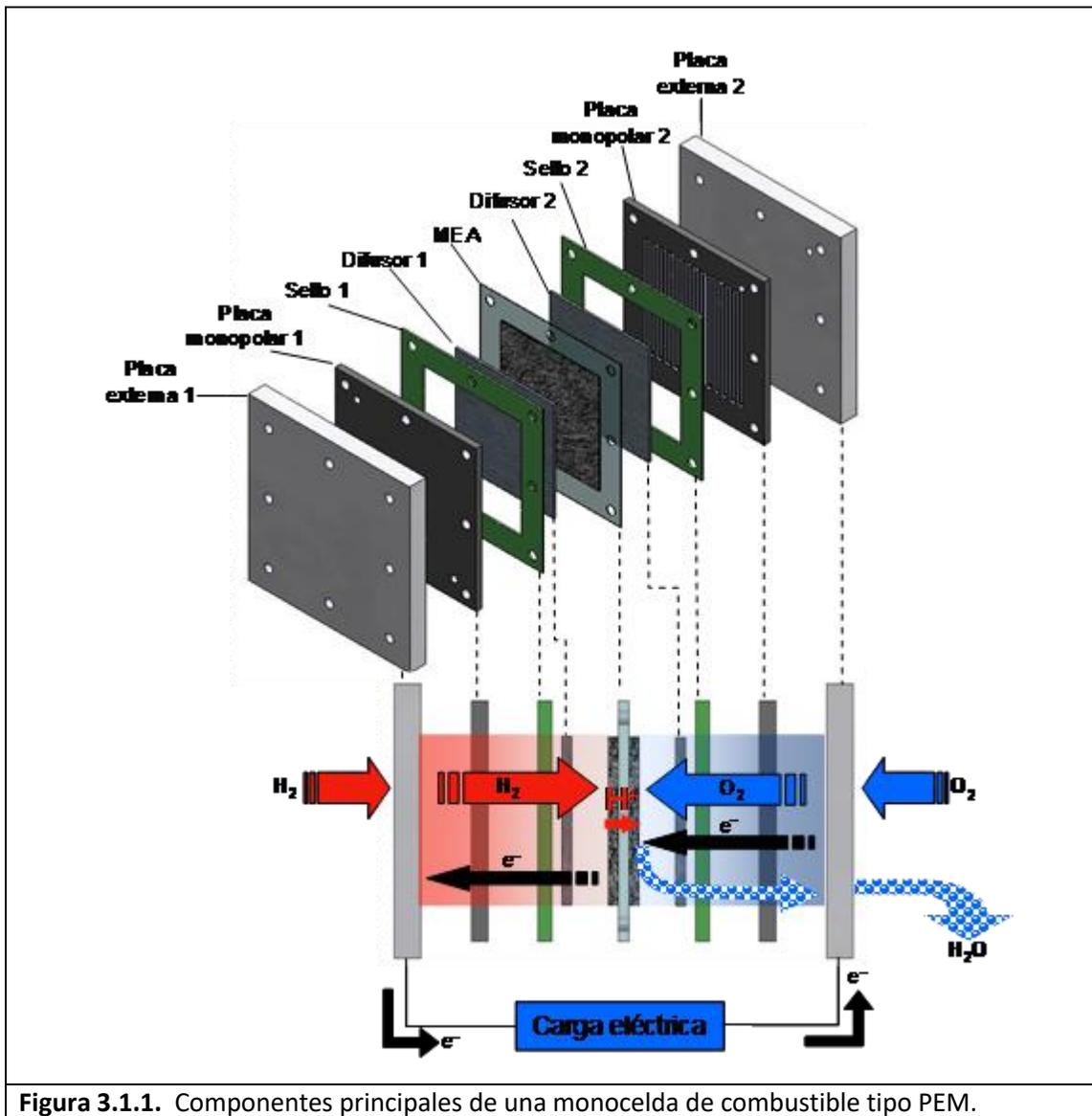


Figura 3.1.1. Componentes principales de una monocelda de combustible tipo PEM.

3.1.1.1. Ensamble Membrana Electrodo (MEA)

Por ser el lugar en donde tienen lugar las reacciones electroquímicas, podríamos decir que el Ensamble Membrana Electrodo (MEA) es el corazón de la celda. El MEA está compuesto por una membrana de intercambio protónico (PEM) a la cual se han adherido en ambas caras los electrodos o capas catalíticas. La membrana debe poseer alta conducción iónica y ser una excelente barrera que evite la mezcla de los gases combustible y oxidante, además debe ser química y mecánicamente estable a las condiciones ambientales que se presentan al interior de la celda, como son gradientes de presión entre los gases, presencia

de agua, calor y compresión. Típicamente, la PEM se fabrica del ionómero ácido perfluorocarbono-sulfónico, que es esencialmente un copolímero de tetrafluoroetileno y varios monómeros perfluorosulfonados. La membrana más conocida comercialmente es Nafion®, sin embargo, existen otras más desarrolladas por grupos de investigación o empresas químicas que han buscado ofrecer una alternativa a la anterior o introducir alguna modificación que le provea mejores propiedades como estabilidad química a altas temperaturas y retención de agua en su estructura o independencia de su conducción iónica con el grado de hidratación [3,11-12]. La membrana Nafion ha sido ampliamente caracterizada por Zawodzinski y colaboradores [5-10].

La capa catalítica (CL), está constituida por una fase hueca y tres sólidas: soporte, catalizador y electrolito. La parte hueca, corresponde al volumen total de los poros de la estructura porosa de la CL, la cual ha sido proveída principalmente por el soporte carbón vulcan. Y es precisamente a través de estos poros, que el gas reactivo debe difundirse para alcanzar los sitios catalíticos de Pt que se encuentra dispersado en el soporte. Es importante mencionar que un sitio catalítico es considerado “activo”, si y solo si se cumple la condición de tener contacto físico con la fase hueca (acceso de gas), con el soporte (conductor eléctrico) y con el electrolito (conductor de iones) [1]. Y que además, cada uno de estos tenga continuidad con su circuito correspondiente, es decir, la fase hueca debe tener conexión a través de poros hasta el seno del fluido gas (zona de macroporos o fuera de la CL); el conductor eléctrico debe tener continuidad eléctrica hasta alcanzar el difusor o componente externo a CL con el que conforma el circuito eléctrico; finalmente, el electrolito (Nafion) debe tener continuidad iónica a lo largo de la CL hasta alcanzar el cuerpo de la membrana. Sin olvidar que esta última fase, debe mantener un grado óptimo de hidratación para maximizar su conducción iónica, independientemente si es parte de la CL o de la membrana.

3.1.1.2. Difusores

El difusor, es un componente de estructura porosa que se ubica entre la CL y el campo de flujo de la placa de grafito, forma parte del circuito eléctrico interno, por lo que debe ser de un material con buena conductividad eléctrica. Su principal función es la de difundir hacia la CL el gas que viene desde los canales de flujo con un régimen de flujo específico y la de promover de manera controlada la remoción del agua producida durante la reacción electroquímica. La efectividad para realizar estas funciones, depende en buena medida de las propiedades físicas, mecánicas y de composición del difusor: material de tela o papel de carbón, con o sin capa microporosa, modificación de sus propiedades hidrofóbicas mediante el tratamiento con politetrafluoroetileno (PTFE), permeabilidad, porosidad, entre otras. Así

por ejemplo, B. Thoben, H. Ito y colaboradores, reportan que el desempeño de una celda de combustible tipo PEM disminuye al incrementar el contenido de PTFE en el difusor del lado cátodo [13, 14]. Por su parte G. Lin, encontró que sólo cuando se adiciona pequeñas cantidades de este material se favorece el transporte de gas y de agua en la celda durante su operación bajo condiciones de inundación, mientras que la adición excesiva de PTFE puede llevar a la inundación de la capa catalítica [15]. Por otra parte, F. Loyola y colaboradores, encontraron que las características físicas de la estructura porosa de un difusor de tela de carbón y uno de papel tienen un importante impacto en el desempeño de la celda, de tal suerte que determinan las condiciones de operación bajo las cuales la celda puede tener un desempeño estable: el uso de tela de carbón obliga a trabajar a un bajo régimen de flujo de gas oxidante, en tanto que el uso de difusor de papel de carbón permite trabajar con estequiometrias de gas oxidante de hasta 1.5 sin deshidratar a la celda [16, 17].

3.1.1.3. Placas bipolares, colectoras y finales

A. Placas bipolares

En un conjunto de celdas, las placas bipolares tienen múltiples funciones: distribuyen el gas combustible y oxidante sobre el área activa geométrica, facilitan el manejo del agua (principalmente del lado del cátodo), remueven el calor generado al interior de las celdas, unen eléctricamente cada celda (conexión en serie), son una barrera impermeable entre el flujo de combustible y el oxidante y proveen cierta estabilidad y estructura mecánica al conjunto de celdas. Las primeras funciones dependen directamente del diseño de las placas bipolares y suelen convertirse en criterios u objetivos durante esta etapa, en tanto que las últimas se relacionan con el material seleccionado para su fabricación [18-23]. En las secciones 3.2 y 3.4 de este capítulo, se ahondará más sobre la importancia de los diferentes diseños de campo de flujo de las placas bipolares, así como de la aplicación de herramientas de simulación a estos componentes cuyo fin es definir la mejor configuración, dada una aplicación específica, para alcanzar el mayor desempeño de la celda o conjunto de celdas de combustible.

B. Placas colectoras

Las placas colectoras, ubicadas inmediatamente después de las placas monopolares, contando de adentro hacia afuera en el esquema presentado en la figura 3.1.1, tienen la función de coleccionar los electrones generados por la reacción de oxidación de hidrógeno. La placa colectora representa el contacto eléctrico hacia el exterior de una celda o conjunto de

celdas de combustible, es decir, conduce hacia el exterior la corriente eléctrica generada en la celda, por lo que generalmente se busca que el material del cual se fabrique tenga excelente conductividad eléctrica, de tal manera que ésta no representa una resistencia óhmica significativa que provoque pérdidas de potencial adicionales. Típicamente, estas placas son fabricadas de algún metal con buenas propiedades mecánicas-eléctricas y recubiertas con un baño de oro para mejorar su conductividad eléctrica e incrementar su resistencia a la corrosión ocasionada por el potencial al que es sometido el material.

C. Placas finales

Las placas finales, proporcionan el soporte mecánico principal a la celda o conjunto de celdas, es decir, son los componentes que ejercerán la presión necesaria y de forma distribuida para mantener estático el ensamble de celdas. Esta presión permite por un lado, la deformación de los componentes porosos para lograr un buen contacto eléctrico interno, y por el otro, comprime y deforma suficientemente a los sellos para evitar la fuga de los gases. Adicionalmente, estas placas finales, son utilizadas para conectar las alimentaciones de gases y en algunos casos como distribuidores de gas externo (“manifolds”) cuando se tienen múltiples entradas y/o salidas de gas.

3.1.1.4. Sellos

Los materiales encargados de mantener a los gases hidrógeno y oxígeno (o aire) contenidos en su compartimento, así como evitar la mezcla física de estos en una celda o conjunto de celdas de combustible tipo PEM, reciben el nombre de sellos o empaques. A primera vista, su participación en las celas parece muy simple, sin embargo, si analizamos con más detalle, encontraremos que además de “sellar”, estos materiales tienen muchas más funciones y juegan un papel importantísimo en el desempeño de una celda de combustible: forman parte de la estructura de un conjunto de celdas, su espesor y propiedades mecánicas se relacionan directamente con el grado de contacto eléctrico que hay entre los componentes internos, resguarda la integridad física de los componentes porosos y sus propiedades fisicoquímicas podrían determinar la vida útil de la celda, entre otras. Estas particularidades están íntimamente relacionadas, por lo que la modificación de alguna de ellas afecta a las demás generando así compromisos inherentes. En el anexo IV, se presenta el trabajo desarrollado sobre estos componentes y que fue presentado en el *X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana de Hidrógeno (2010)* bajo el título “*Sellos para PEMFC: análisis de compromisos y pruebas de optimización de su espesor*”. Este trabajo incluyó actividades experimentales y de investigación bibliográfica, así como un análisis de los compromisos

asociados a las dimensiones de estos componentes, adicionalmente, se incluye una metodología para determinar su espesor óptimo.

3.1.2. Procesos de transporte

Los diferentes procesos de transporte que ocurren al interior de una celda de combustible, están relacionados directamente con las reacciones principales y el acondicionamiento de los reactivos y disposición de los productos de las mismas:

- A. Transporte de agua: difusión, arrastre electro-osmótico, transporte líquido-vapor
- B. Conducción de iones
- C. Conducción de electrones
- D. Transporte de gases reactivos: hidrógeno, oxígeno (aire)
- E. Transporte de calor

Esta diversidad de procesos de transporte, hace de las celdas de combustible tipo PEM, sistemas altamente complejos durante su estudio. En esta sección, se describirán los diferentes procesos de transporte que ocurren en los principales componentes de una celda tipo PEM; todo esto sin hacer uso de las ecuaciones de conservación y relaciones específicas que describen cada tipo de transporte. En la sección 3.4 se abordará a detalle el tema de simulación en celdas de combustible tipo PEM, principalmente en 3-D.

A. Transporte de agua

Aplicando un balance general de agua sobre una celda de combustible tipo PEM tenemos que:

$$\text{Agua}_{\text{salida}} = \text{Agua}_{\text{entrada}} + \text{Agua}_{\text{generada}} - \text{Agua}_{\text{acumulada}}$$

El agua de entrada y de salida, están relacionadas con la humedad relativa y flujo de las corrientes de entrada y salida de la celda, respectivamente. El flujo de entrada y su humedad relativa típicamente es medible y controlable, por lo que el cálculo de la cantidad de agua que entra a la celda es directo, sin embargo, la cuantificación de la cantidad de agua que sale de la celda, suele tener más complicaciones, pues muchas veces en la corriente de salida encontramos un flujo a dos fases, por lo que es necesario implementar un mecanismo para coleccionar y cuantificar el agua en fase líquida, además de contar con la información de humedad relativa y flujo de gas de esta corriente. El agua generada es posible conocerla al

cuantificar la reacción electroquímica, lo cual se puede hacer a partir de conocer la corriente generada en todo momento. Conociendo estas tres incógnitas, es posible calcular el agua que se está acumulando en la celda.

Desde el punto de vista de mecanismos de transporte, podríamos decir que el agua en fase vapor se transporta a través de los canales de las placas por flujo convectivo principalmente. Por otra parte, en los sistemas porosos como difusores y capa catalítica, el diámetro de poro suele ser mucho mayor al *recorrido libre medio* de las moléculas de gas, por lo tanto, el transporte será completamente por difusión bifásico [35]. De acuerdo con la figura 3.1.2, en el electrolito o membrana conductora de iones se identifican dos tipos de transporte de agua: difusión molecular por la diferencia de concentración de agua entre electrodos y arrastre electro-osmótico ocasionado por la solvatación de los cationes de hidrógeno con moléculas de agua, los cuales viajan de ánodo a cátodo [36]. En la sección 3.3, se hará una descripción más completa de la importancia del balance de agua y su efecto en el desempeño global de la celda.

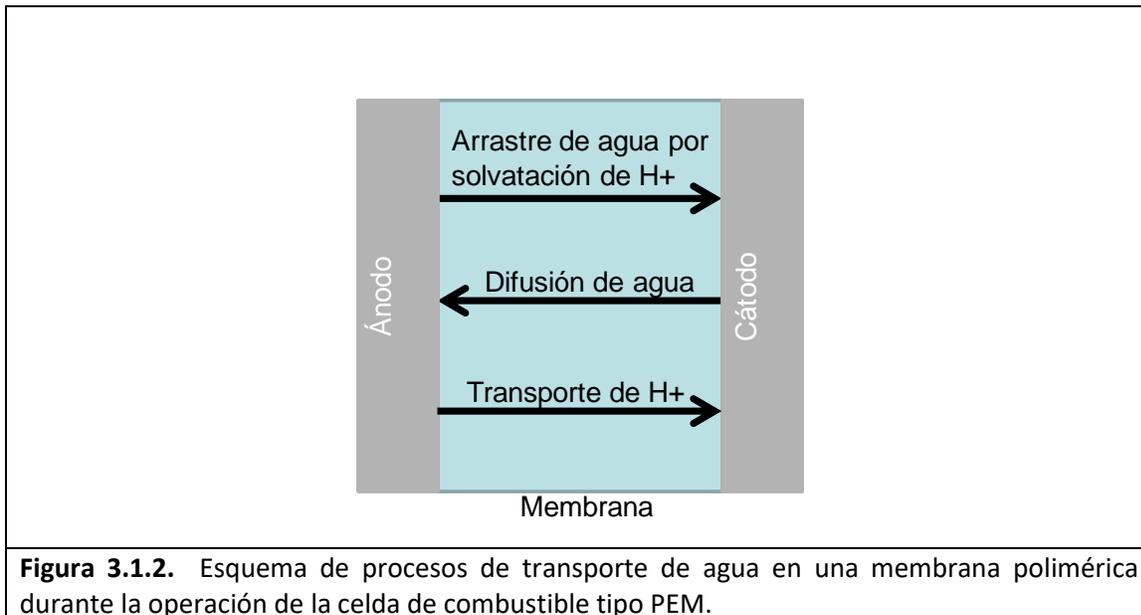


Figura 3.1.2. Esquema de procesos de transporte de agua en una membrana polimérica durante la operación de la celda de combustible tipo PEM.

B. Conducción de iones

Una vez que un catión ha sido generado por la reacción de oxidación de hidrógeno en la superficie del catalizador, este es transferido al electrolito presente en la capa catalítica (figura 3.1.3). El paso del catión por esta interfaz catalizador-electrolito tiene asociada una

resistencia, conocida como resistencia a la transferencia de carga. Ya en el electrolito, el catión sufrirá una solvatación con moléculas de agua, las cuales le permitirán caminar a lo largo de los conductos de electrolito en la capa catalítica hasta alcanzar el cuerpo de la membrana y atravesarla para llegar a la superficie de un nuevo sitio activo de catalizador, pero esta vez del lado del cátodo.

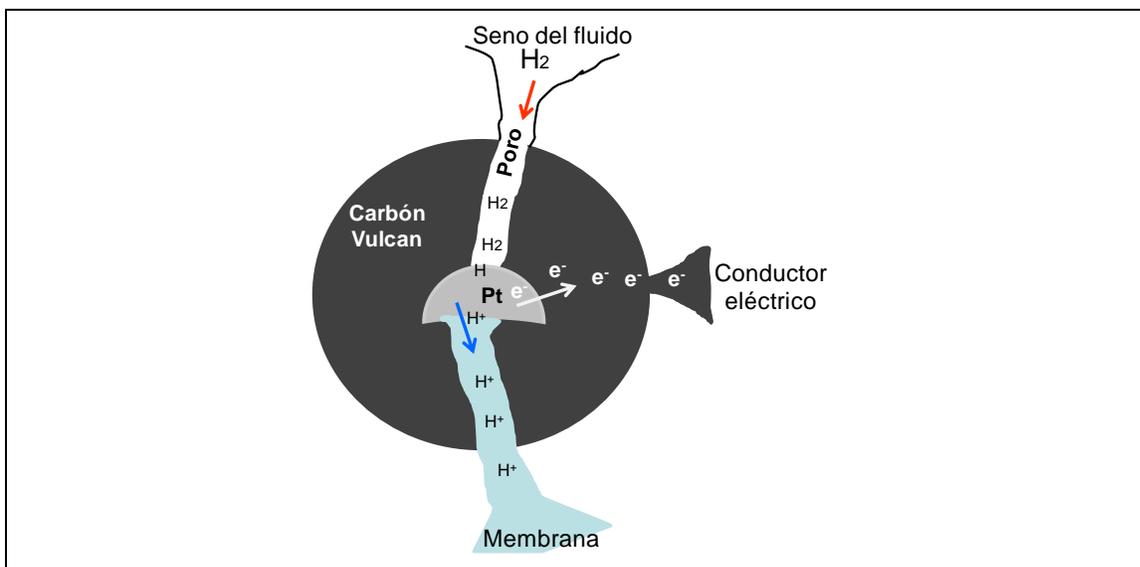


Figura 3.1.3. Esquematización de la reacción de oxidación de hidrógeno en un sitio activo de platino y las tres fases que lo definen como tal en la capa catalítica: Carbón Vulcan, conocido como sustrato o soporte, el cual funciona como conductor eléctrico; fase hueca o poro a través del cual se transporta el gas hidrógeno; y fase electrolito a través de la cual viajan los protones.

C. Conducción de electrones

Tomando como referencia las figuras 3.1.1 y 3.1.3, decimos que los electrones generados por la reacción de oxidación de hidrógeno, son transferidos al soporte o sustrato de la capa catalítica, el cual funciona como conductor eléctrico. Los electrones se transportan a través del soporte hasta alcanzar el componente difusor que también es un conductor eléctrico y que a su vez conducirá a los electrones hasta la placa de grafito. Si el sistema consiste en una monocelda, la placa monopolar estará en contacto con una placa colectora que además de coleccionar la corriente generada por la celda, servirá de contacto eléctrico hacia el exterior. Por otro lado, si el sistema consiste en un conjunto de celdas y la celda que se analiza es la celda n , con $n \neq 1$, los electrones atravesarán la placa bipolar para alcanzar el lado catódico de la celda $n-1$, y conducirse a través de materiales similares a los del ánodo

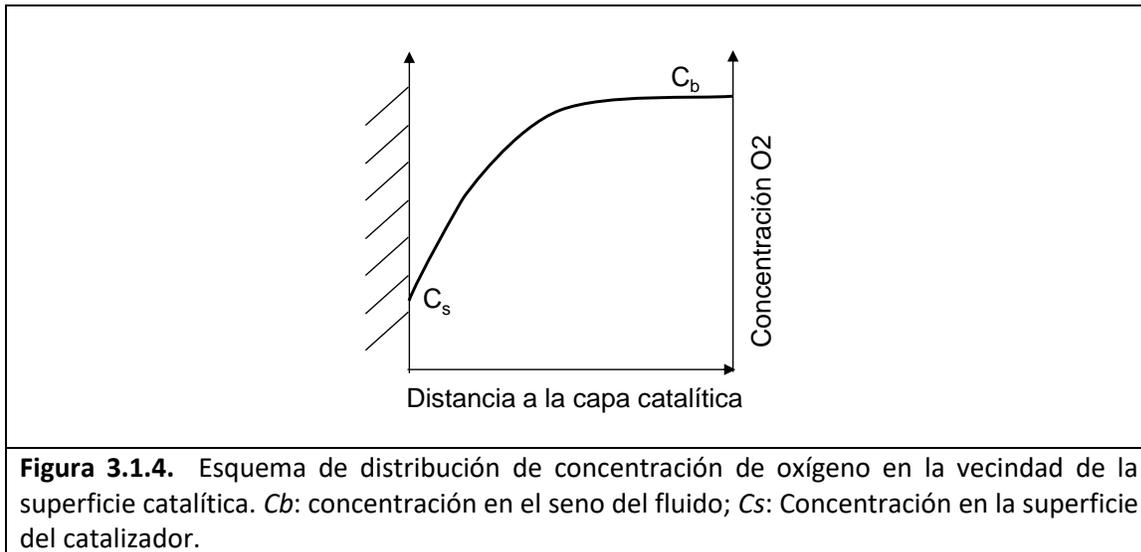
hasta alcanzar la superficie de catalizador del lado del cátodo para participar en la reacción de reducción de oxígeno.

D. Transporte de gases reactivos: hidrógeno, oxígeno (aire)

Como se sabe, las placas bipolares deben ser también buenos colectores de corriente, proveer soporte mecánico al ensamble membrana electrodo (MEA, por sus siglas en inglés) y distribuir el gas a lo largo de toda el área activa. La efectividad con que se logra cada una de estas funciones está directamente relacionada con las dimensiones de los canales de flujo, los cuales típicamente se han diseñado con ancho de costilla (RW) y ancho de canal (CW) pequeños, en los que suele guardarse una relación RW/CW entre 0.8 y 1.0 [22, 37]. Estas dimensiones tienen una implicación directa en las condiciones de operación de la celda de combustible, entre ellas la existencia de un régimen de flujo laminar en los canales de gas en ánodo y cátodo. Estos flujos laminares, son más que suficientes para promover el transporte de gases reactivos hacia el electrodo para satisfacer la demanda de la reacción electroquímica, aún en las condiciones de operación más extremas, como lo son altas densidades de corriente [22].

A lo largo de los canales el mecanismo de transporte de masa predominante tanto en ánodo como en cátodo, es la convección forzada. Este mecanismo cambia totalmente al introducirse en los componentes poros, en donde dependiendo de su porosidad y tortuosidad, pero principalmente de la distribución de tamaño de poro, se puede presentar una difusión tipo Knudsen, lo cual suele ocurrir cuando se usa difusores con capa microporosa, o en la capa catalítica, donde el diámetro de poro se aproxima o es menor al recorrido libre medio de las moléculas de gas [3].

El tipo de gas oxidante, es sumamente importante en la definición de los procesos de transporte que ocurren al interior de la celda, por ejemplo, el uso de aire implica que adicionalmente al transporte neto de oxígeno hacia la superficie, habrá también un transporte neto de nitrógeno pero en dirección opuesta, es decir, hacia los canales de flujo. Como consecuencia también de la reacción, la concentración de oxígeno será máxima en el seno del fluido (i.e. canales de flujo de placa bipolar), sin embargo, en la vecindad de la superficie del catalizador tenderá a ir disminuyendo hasta de acuerdo al perfil de concentraciones que se establezca en función de la demanda de corriente (ver figura 3.1.4).



E. Transporte de calor

El balance de energía de una celda de combustible tipo PEM, requiere que la suma de todas las entradas de energía, sea igual a la suma de todas las salidas de energía:

$$\sum (H_i)_{en} = W_{el} + \sum (H_i)_{sal} + Q$$

Las entradas son las entalpías de los gases combustible y oxidante alimentados a la celda, más la entalpía del vapor presente en estos flujos de gas. Por otra parte, las salidas están conformadas por:

- Potencia eléctrica producida.
- Entalpías de todos los flujos que salen de la celda, llamados combustible y oxidante no usado, más la entalpía del agua en forma de vapor presente en estos gases, más la entalpía del agua en forma líquida que haya salido en la descarga del combustible u oxidante.
- Calor que sale de la celda: de una forma controlada a través del sistema de enfriamiento, y a través de una forma incontrolada por disipación de calor (radiación y convección) desde la superficie de la celda hacia sus alrededores.

Visto de una manera simplificada, en la celda de combustible la energía del hidrógeno que reacciona es convertida ya sea en electricidad o en calor:

$$\text{Energía del } H_2 = \text{Electricidad generada} + \text{Calor generado} \quad \text{Ec. (3.1.4)}$$

ó

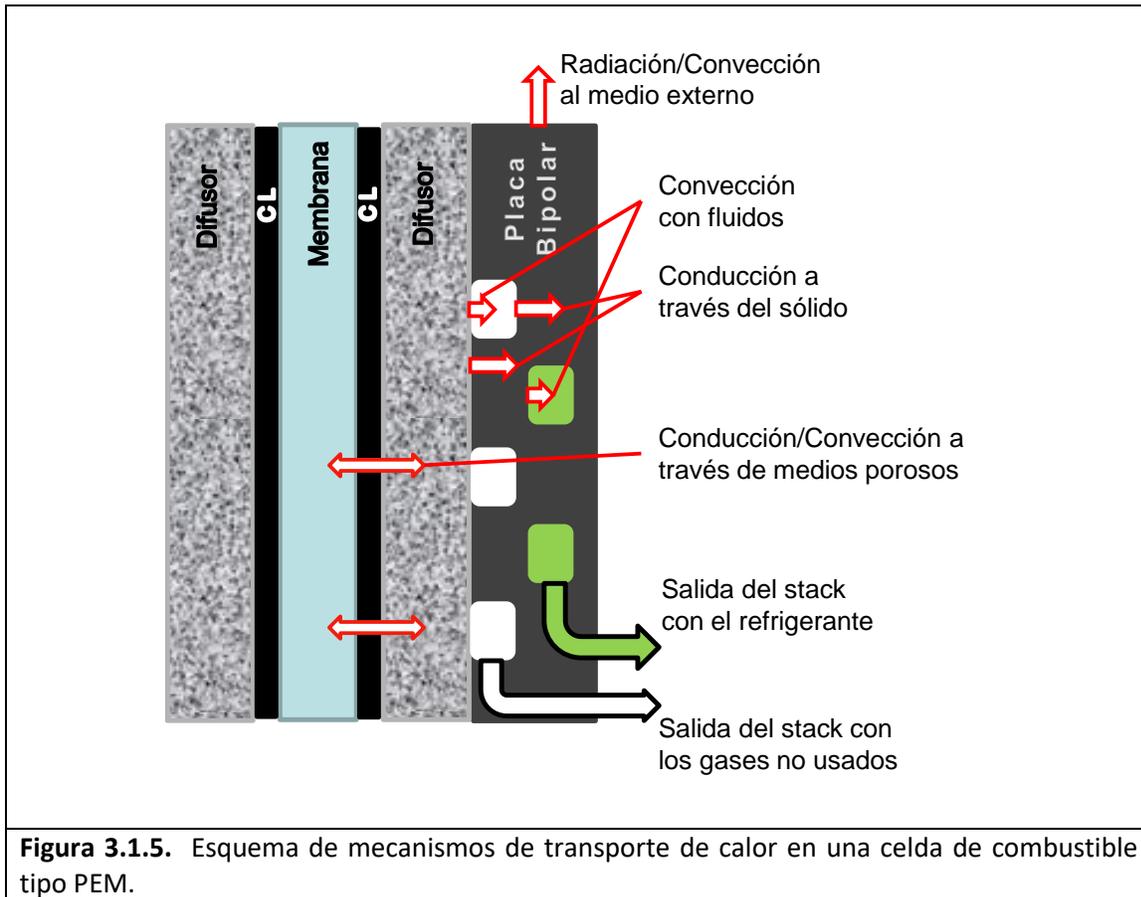
$$\frac{1}{2F} H_{HHV} \eta_{cel} = IV_{cel} \eta_{cel} + Q_{gen} \quad \text{Ec. (3.1.5)}$$

El calor generado en la celda está dado por:

$$Q_{gen} = (1.482 - V_{cel}) I \eta_{cel} \quad \text{Ec. (3.1.6)}$$

En la anterior ecuación se asume que toda el agua producida por la reacción electroquímica sale de la celda en estado líquido. Para el caso en que el agua sale en forma de vapor, el valor de 1.482 de la ecuación (3.1.6), conocido como “valor mayor de calor de formación” se sustituye por el de 1.254, conocido como “valor bajo de calor de formación”.

De acuerdo a la ecuación (3.1.6), el calor generado es asociado a las pérdidas de voltaje en la celda, de hecho, en la capa catalítica suele generarse mucho calor, principalmente en el lado del cátodo, luego en la membrana debido a las pérdidas óhmica y también en los componentes sólidos de la celda que funcionan como conductores eléctricos (difusor y placas bipolares), debido también a pérdidas óhmicas. Este calor primero es transportado principalmente por conducción a través de los componentes sólidos de la celda: estructura porosa del electrodo, difusor de gases y placas bipolares. Otra parte del calor generado es transferido a los flujos de gases reactivos no usados, dependiendo de su temperatura; otra parte puede transferirse al medio refrigerante por el mecanismo de convección, si existiera; y otra parte es conducido hasta la superficie del stack donde es transferido al medio que le rodea por un mecanismo de radiación y convección natural; o en algunos casos por convección forzada cuando esta es la forma primaria de control de temperatura del stack (ver figura 3.1.5).



3.2. RELEVANCIA DEL CAMPO DE FLUJO DE PLACA BIPOLAR

Las placas bipolares (PB) tienen diferentes funciones dentro de un conjunto de celdas de combustible tipo PEM, entre ellas: unen eléctricamente las celdas conectadas en serie, distribuyen el gas combustible y oxidante sobre el área activa, facilitan el manejo del agua, remueven el calor generado, mantienen separados a los gases combustible y oxidante, y además proveen cierta estabilidad y estructura mecánica al conjunto de celdas [1,3,19]. Algunas de estas funciones están asociadas a las propiedades del material seleccionado para su fabricación [38,23], en tanto que otras como la distribución de gases y manejo de agua, están relacionadas con el diseño de campo de flujo [19,32,33,37]. La distribución homogénea de gases reactivos al interior de la celda, así como el manejo adecuado de agua, son cruciales para lograr un buen desempeño de la celda o conjunto de celdas, lo cual convierte al campo de flujo de una placa bipolar, en el punto alrededor del cual giran las actividades que se desarrollan durante el diseño de un conjunto de celdas de combustible. Por otra parte, el

diseño de campo de flujo, enfocado a la distribución uniforme de gases en la celda, también suele tener un impacto en el tiempo de vida de todo el conjunto de celdas. Un diseño deficiente, conlleva a la existencia de excesivos gradientes de concentración a lo largo del área activa, lo cual implica que la cinética de reacción se ve más favorecida en algunas zonas, mientras que en otras ocurrirá lo contrario [32, 33]. Estas condiciones provocan el desgaste o degradación heterogénea del ensamble membrana electrodo, lo que a la larga limitará su tiempo de vida.

En esta sección, se presenta una relación de los diseños de campo de flujo que se encuentran reportados en la literatura. Se hace también un pequeño análisis de los beneficios y limitaciones que presenta cada uno en relación a los procesos de transporte que ocurren al interior de una celda de combustible.

3.2.1. Configuración de canales de flujo en placas bipolares

A. Serpentin simple (SS)

La configuración más común de los canales de flujo es la de serpentin simple, aunque no la más adecuada para conseguir una operación eficiente de la celda.

Beneficios:

- Mayor uso de combustible y oxidante.
- El paso de todo el flujo de gas por un solo canal evita su taponamiento por agua condensada.
- En caso de inundación, la extracción del agua líquida condensada en los canales se puede llevar a cabo por arrastre mediante una purga, lo cual representa una forma rápida y fácil de disponer de ella.

Limitaciones:

- A mayor distancia recorrida, incrementa la diferencia de concentración del gas reactivo entre la entrada y la salida del sistema.

- Lo anterior provoca el uso heterogéneo del área activa y una probable degradación también heterogénea de los componentes del sistema (MEA, principalmente), lo que a grandes tiempos acumulados de operación limitaría la vida de la celda.
- Se presenta acumulación de agua en la parte final del recorrido de los canales, lo que provocaría inundación en esas zonas.
- Cuando se usan gases reactivos no humidificados, las primeras zonas de recorrido en el canal presentará problemas de deshidratación de electrolito, lo cual disminuirá gradualmente con la distancia recorrida.

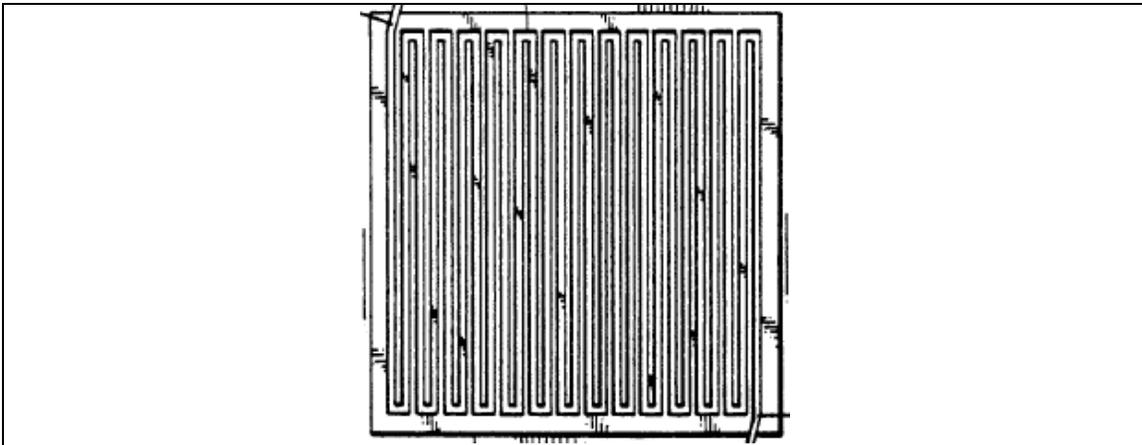


Figura 3.2.1. Configuración de campo de flujo en serpentin simple. De referencia [39].

B. Configuración de serpentin con n canales paralelos:

Este tipo de configuraciones es una extrapolación de la configuración de serpentines simple y presentan beneficios respecto a esta, pero siguen teniendo limitaciones importantes (ver figura 3.2.2)

Beneficios:

- Se logra una mejor distribución de la concentración del gas al incrementar el número de canales. Lo que se traduce en una disminución del gradiente de concentración entre entradas y salidas del sistema; siendo este el beneficio más significativo.
- El beneficio anterior implica un uso más homogéneo del área activa, tal como lo muestra la figura 3.2.3, donde se puede ver que la coloración roja, asociada a la más alta densidad de corriente producida por la celda, desaparece al pasar de 3 a 6

canales paralelos [32]. Lo anterior tiene relación directa con el perfil de distribución de temperatura.

- Se consigue disminuir la probabilidad de degradación de componentes por uso altamente heterogéneo, lo cual se traduce en un incremento del tiempo de vida de la celda.

Limitaciones:

- La acumulación de agua en la parte final del recorrido de los canales sigue presentándose, aunque en menor grado. Si el flujo de gas no es capaz de remover el agua de la celda en forma de vapor, esta se condensará y bloqueará los canales de flujo.
- El número de canales que pueden bloquearse por condensación de agua, incrementa con el número de canales en paralelo que presenta el diseño. En un canal bloqueado el acceso de gas reactivo estaría limitado.

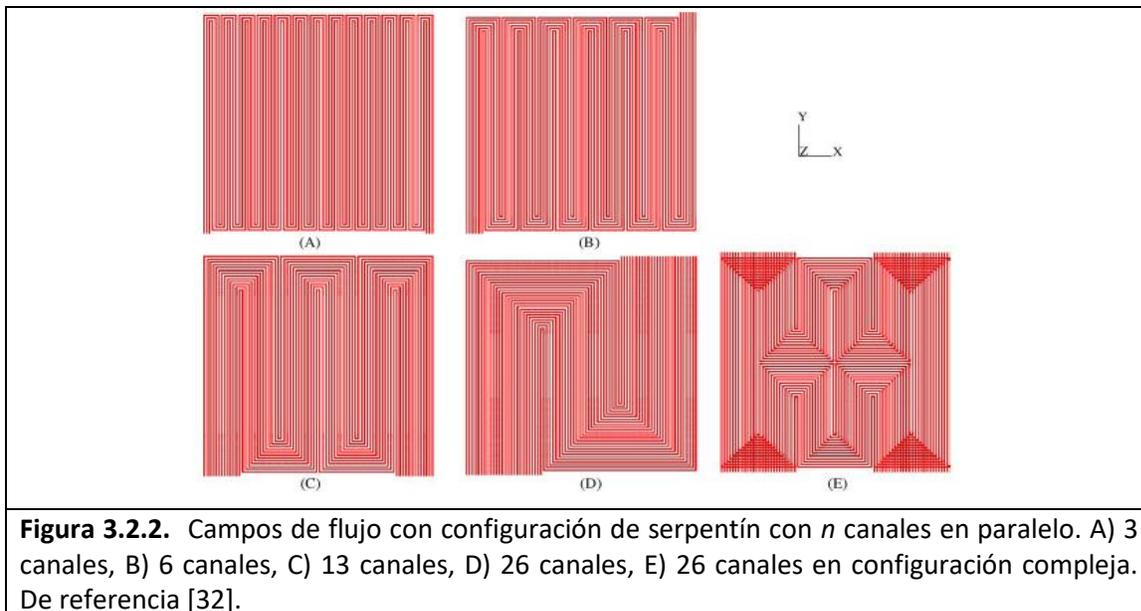


Figura 3.2.2. Campos de flujo con configuración de serpentin con n canales en paralelo. A) 3 canales, B) 6 canales, C) 13 canales, D) 26 canales, E) 26 canales en configuración compleja. De referencia [32].

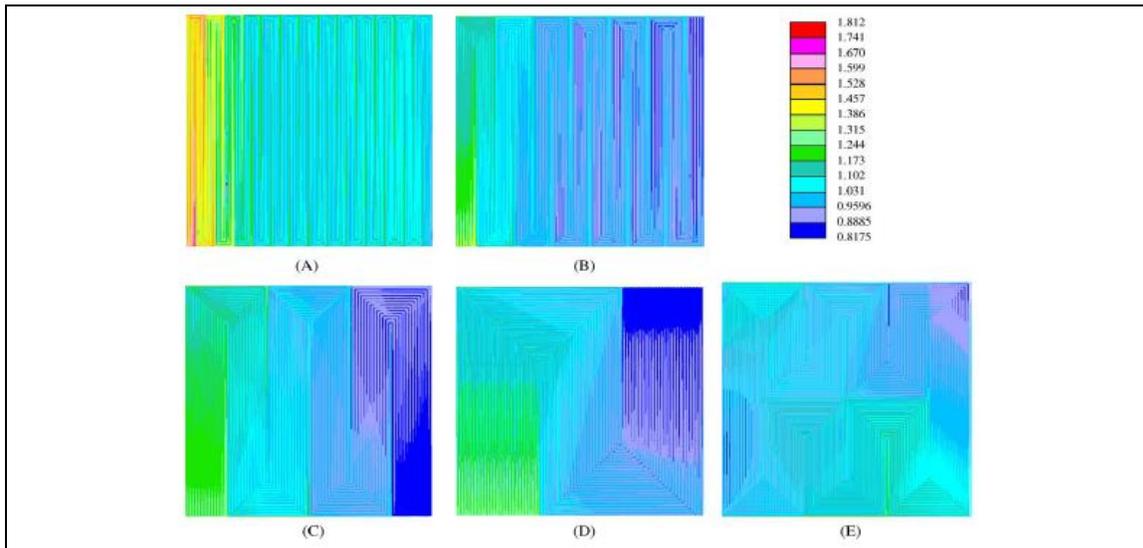


Figura 3.2.3. Resultados de la simulación numérica para determinar densidad de corriente local en las diferentes configuraciones de serpentin mostrados en la figura 3.2.2. De referencia [32].

C. Otras configuraciones de serpentin complejo propuestos:

Como se puede ver en la figura 3.2.4, hay una tendencia a usar un número elevado de canales de serpentin en paralelo para promover una utilización más homogénea del área activa, a pesar de que con esto incrementa la probabilidad de bloqueo de algunos canales por condensación de agua.

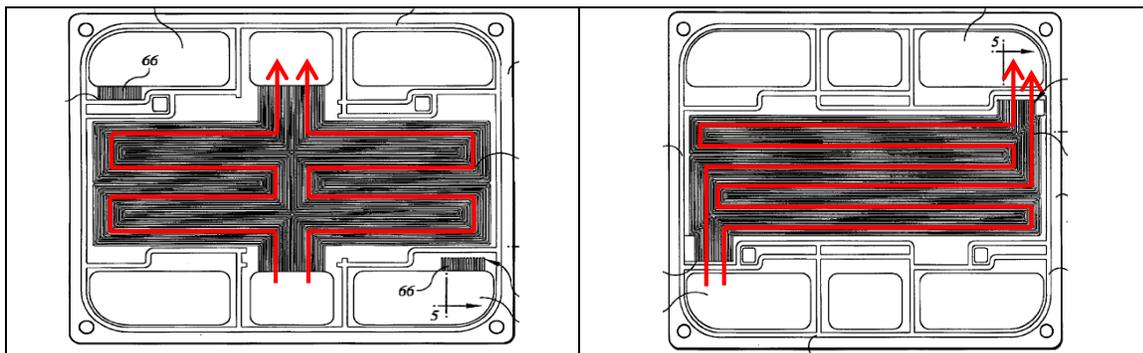


Figura 3.2.4. Otros diseños de campo de flujo de serpentines paralelos complejos. De referencia [40].

D. Canales rectos paralelos

La tendencia mencionada antes en el diseño de las configuraciones de canales, respecto al uso de un mayor número de estos en el campo de flujo, tiene como límite justamente el uso de canales rectos paralelos, pues representa el máximo número de zonas de flujo en que se puede dividir un campo de flujo; esto considerando que cada canal representa una zona de flujo. Debe notarse que la forma de serpentín ha desaparecido en esta configuración, por lo que el análisis de ella debe hacerse con mayor cuidado. Algunos diseños de canales de este tipo se presentan en la figura 3.2.5.

Beneficios:

- Gradientes de concentración y de temperatura menores entre la entrada y la salida, esto respecto a la de serpentín.
- En principio se consigue un uso más homogéneo de los componentes que integran el MEA.
- Mínima caída de presión del gas al fluir a lo largo de los canales.

Limitaciones:

- Una de las mayores limitaciones que presenta este tipo de configuraciones está asociada a la definición de los puntos de alimentación del gas a la celda y su suministro a todos los canales (figuras 3.2.5b y 3.2.5c).
- En el diseño de los puntos de alimentación y extracción de gas, se debe tratar de dedicar la menor cantidad de área superficial de la placa a ellos. Esta condición, hace que configuraciones de campo de flujo como la mostrada en la figura 3.2.5a, sea prácticamente de uso exclusivo de sistemas abiertos, es decir, de sistemas en los que la alimentación de aire se hace mediante ventiladores o sopladores.
- Presentan alta probabilidad de taponamiento de canales por agua condensada cuando no se dispone de ella adecuadamente durante su operación. Los canales bloqueados quedarían deshabilitados por completo, con lo que disminuiría el uso efectivo del área activa de la celda.

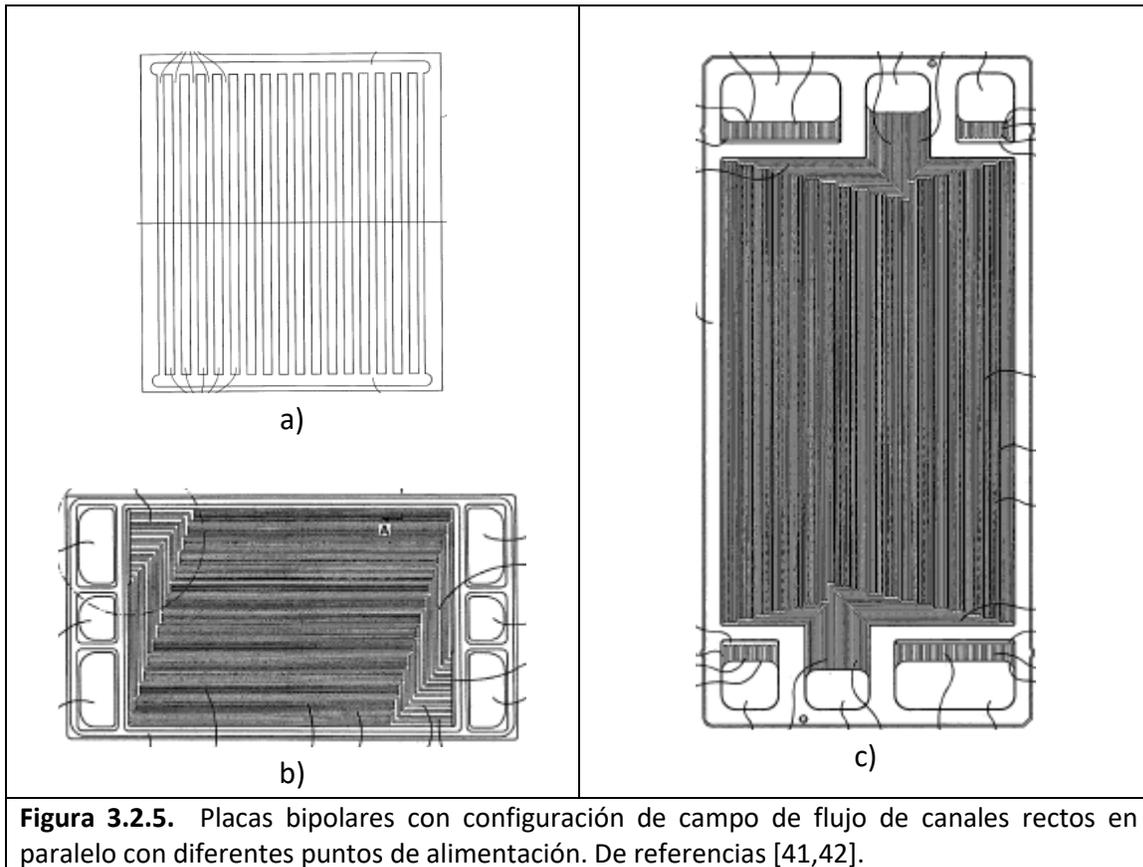
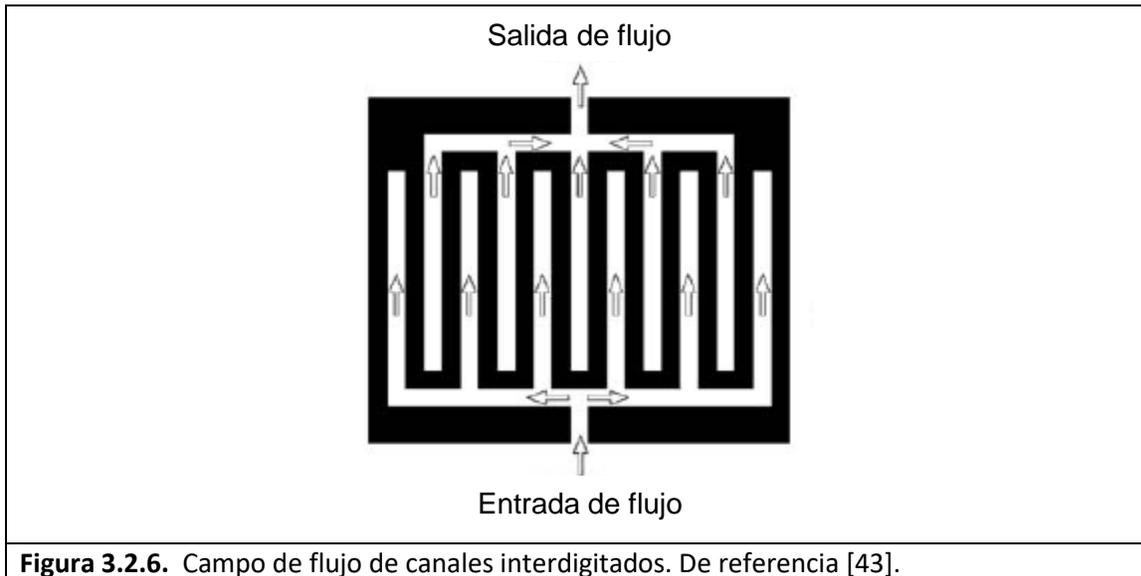


Figura 3.2.5. Placas bipolares con configuración de campo de flujo de canales rectos en paralelo con diferentes puntos de alimentación. De referencias [41,42].

E. Canales Interdigitados

Los canales “interdigitados” son una variante de la configuración de canales rectos paralelos, esta variante consiste en intercalar canales rectos discontinuos, tal como se muestra en la figura 3.2.6. En esta figura se puede observar que a partir del manifold de alimentación de gas nace una serie de canales rectos que se ven interrumpidos al final de su recorrido. A un costado de los anteriores, nacen y corren de manera paralela otros canales que en su caso se encuentran conectados con el manifold de salida. De acuerdo con lo reportado por Kazim *et al.* [43], esta discontinuidad entre los canales de entrada y los de salida, obliga al gas a pasar a través del difusor para llegar al canal de salida, promoviendo el transporte de masa hacia la capa catalítica como resultado del fomento de transporte convectivo de masa en la capa difusora; zona en la que, bajo una configuración convencional de campo de flujo, el transporte de masa se lleva a cabo mediante un mecanismo difusivo, primordialmente.



Beneficios:

- Uno de los mayores beneficios ofrecidos por este tipo de configuraciones, es el fomento del transporte de materia en dirección perpendicular a la superficie reactiva.
- Este paso de gas a través del difusor promueve la remoción de agua acumulada en la zona porosa.

Limitaciones:

- El paso del gas a través de un medio poroso, como lo es un difusor, provoca grandes caídas de presión, por lo que podría decirse que este es un diseño exclusivo para sistemas que usan gas oxidante presurizado.
- La distribución de concentración es muy heterogénea como consecuencia de las caídas de presión.

F. Otro tipo de canales

Como se mencionó al principio, uno de los objetivos buscados en el diseño de campos de flujo de las placas bipolares, es fomentar la distribución homogénea de reactivo en toda el área activa de la celda. Este mismo tipo de objetivos, ha llevado a diseñadores a proponer las más diversas configuraciones geométricas como la que se muestra en la figura 3.2.7.

Beneficios:

- En comparación con las configuraciones típicas de canales vistos antes, la configuración de canales interconectados permite incrementar el área que el difusor expone directamente a la zona de flujo de gas.
- Al disminuir las paredes de contacto, se produce menor caída de presión en el flujo de gas.
- Con la alimentación en diferentes puntos se evita que el gas fluya sólo en trayectorias preferentes o en las que encuentra menor resistencia para llegar al punto de salida del campo de flujo.
- En esta configuración, la condensación de agua bloquea la trayectoria del gas sólo de manera puntual y no total; tal como ocurre con el uso de canales continuos.

Limitaciones:

- El contacto eléctrico entre la placa y el difusor puede verse disminuida por el tipo de configuración, por lo que será necesario revisar el efecto negativo que pudiera implicar este diseño.
- Dada la ubicación de los puntos de alimentación y salida de gas, se espera que durante la operación del sistema, se distingan dos zonas de concentración de gas: alta a la entrada y baja a la salida.
- Como resultado de lo anterior, se presentarán gradientes de temperatura entre la entrada y la salida. La importancia que puedan tener los gradientes de concentración y temperatura, dependerán de la distancia recta entre la alimentación y la salida de los gases.

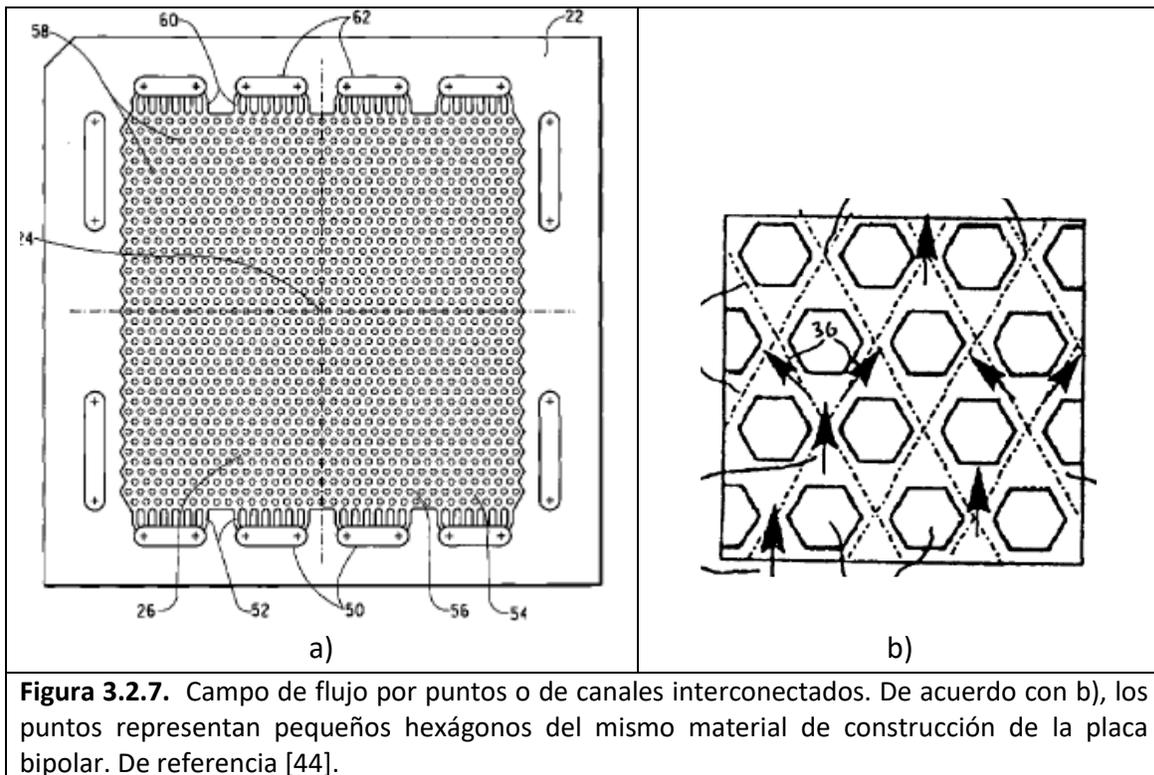


Figura 3.2.7. Campo de flujo por puntos o de canales interconectados. De acuerdo con b), los puntos representan pequeños hexágonos del mismo material de construcción de la placa bipolar. De referencia [44].

En la figura 3.2.8, se muestran otros diseños similares al presentado en la figura 3.2.7, en estos diseños también se busca rebasar el límite de distribución de gases a lo largo del área activa, establecida por los canales rectos. La estrategia es justamente romper con el esquema tradicional del uso de canales continuos. En ambas configuraciones se intenta hacer una combinación de configuraciones de canales “interconectados” y canales “interdigitados”. Nuevamente, en los canales “interdigitados” conectados al manifold de entrada, se alimenta el gas reactivo, posteriormente, este pasa a través de la zona de canales “interconectados” para alcanzar los canales “interdigitados” conectados al manifold de salida.

Los diseños mostrados en las secciones F y G, ofrecen varias ventajas respecto a los presentados en las secciones anteriores en donde se usaban canales continuos y configuraciones variadas, sin embargo, aún existe un factor que no se ha considerado en la comparación de los diseños, dicho factor se relaciona con el maquinado de la configuración en la placa de grafito. Es evidente que debido a su complejidad, los diseños mostrados en la sección G, serían mucho más costosos de maquinarse, o quizá imposibles, dejando sólo como opción las técnicas de fabricación por moldeo o por inyección.

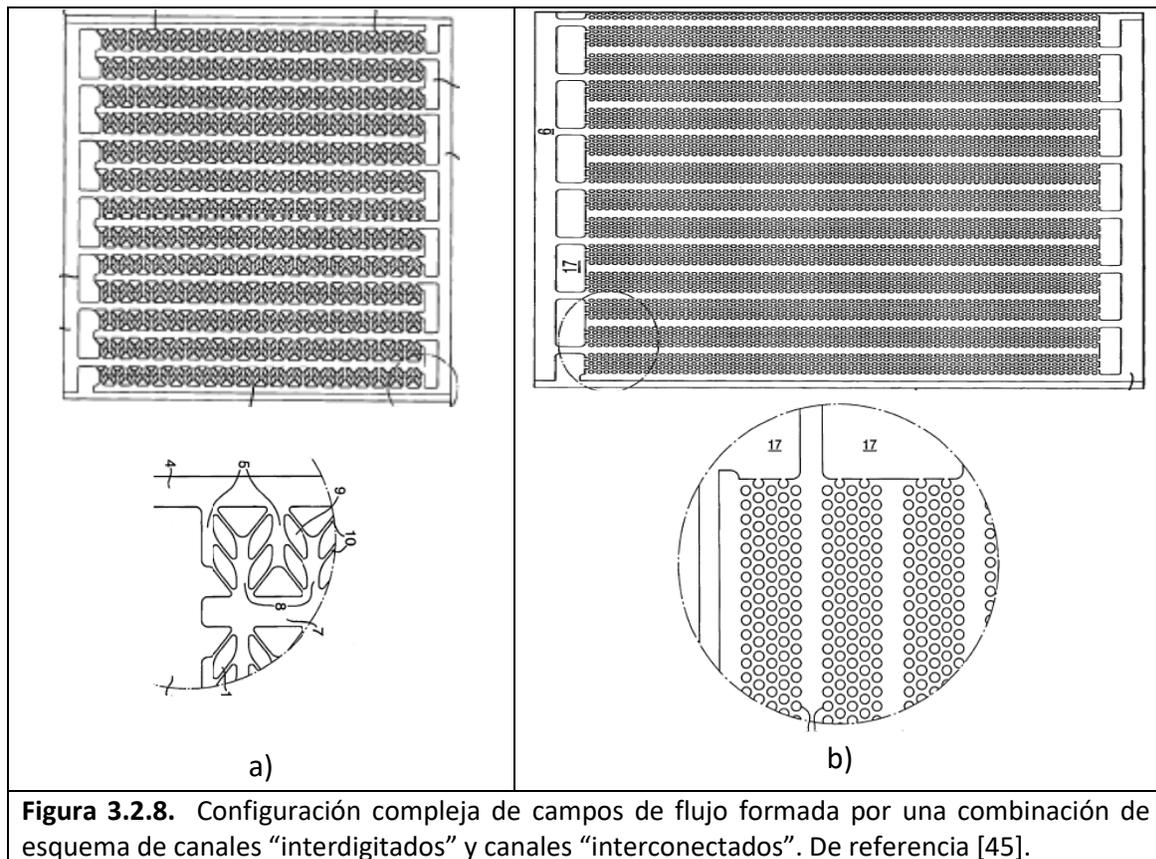


Figura 3.2.8. Configuración compleja de campos de flujo formada por una combinación de esquema de canales “interdigitados” y canales “interconectados”. De referencia [45].

3.2.2. Forma geométrica de los canales

Es conocido que durante la operación de la celda, ocurre una caída de presión del gas a lo largo de los canales de flujo, lo cual es resultado de la fricción y la reacción, pero principalmente debido a la segunda. Para compensar esta caída de presión, se han propuesto diseños de canales de flujo en los que se varía gradualmente sus dimensiones. De manera general, estas propuestas consisten en disminuir gradualmente el área transversal de los canales a lo largo de su recorrido. De acuerdo con la ley de gas ideal, con esta medida se conseguirá mantener o compensar la presión del gas al disminuir el volumen que ocupa este a lo largo del canal. La variación del área transversal de un canal, se puede lograr reduciendo su ancho (figura 3.2.9a) o su profundidad (figura 3.2.9b).

A. Reducción del ancho de canal

Beneficios:

- Se logra el incremento de la presión a lo largo de los canales.
- Incrementa el área de contacto eléctrico entre el difusor y la placa.

Limitaciones:

- Disminuye el área de transferencia de masa desde el canal y hacia el difusor.
- En la reducción de los canales, se debe tener cuidado de no reducirlos demasiado de tal manera que se propicie el taponamiento de los mismos por condensación de agua.

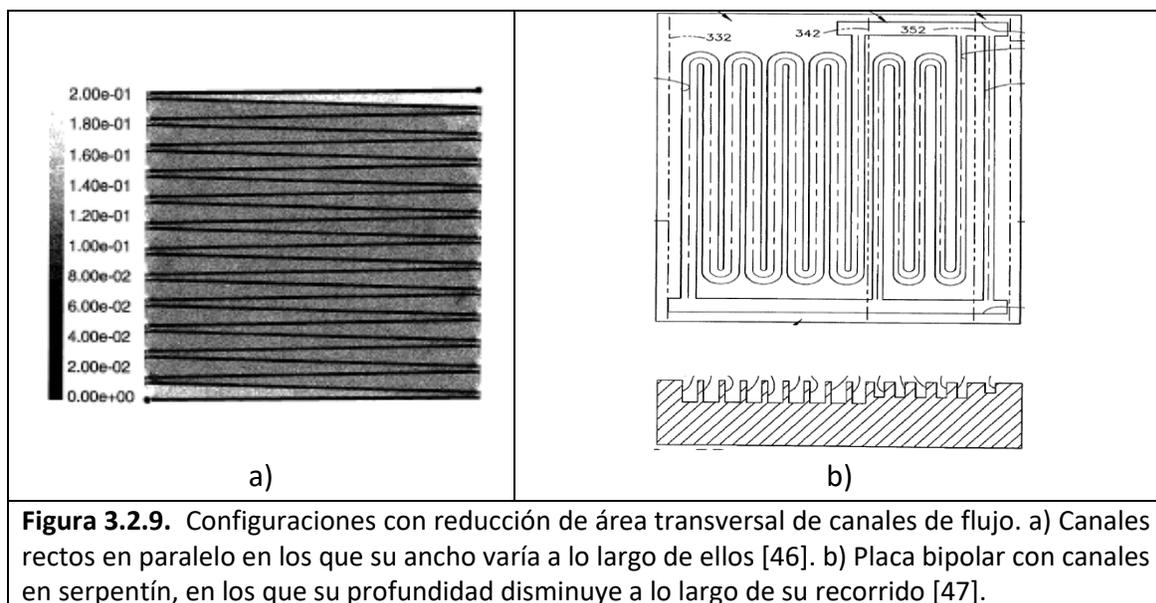
B. Reducción gradual de la altura del canal

Beneficios:

- Se logra el incremento de la presión a lo largo de los canales.
- No se disminuye el área de transferencia de masa desde el canal y hacia el difusor.
- No se modifica el área de contacto eléctrico entre difusor y placa bipolar.

Limitaciones:

- Se debe tener cuidado de no reducir demasiado la altura de los canales de tal manera que se propicie el taponamiento de los mismos por agua condensada.



3.2.3. Fomento del flujo de gas en la dirección perpendicular al área superficial del catalizador

Con excepción de la configuración de campo de flujo de canales interdigitados, en todas las configuraciones presentadas en la sección 3.2.1, la dirección principal del flujo de gas es justamente a lo largo del canal, por lo que, el transporte de gas hacia la superficie del catalizador ocurre principalmente por un mecanismo de difusión a través del difusor, como lo muestra el esquema de la figura 3.2.10a. Este mecanismo podría resultar en un flux total de masa relativamente bajo, permitiendo que durante la operación de la celda existan considerables gradientes de concentración desde el canal de flujo hasta la superficie catalítica y alcanzando prontamente un límite por transporte de masa al ir incrementando la demanda de densidad de corriente a la celda. Adicionalmente, del lado del cátodo, este tipo de mecanismo no propicia el desalojo de agua de la capa catalítica y difusor.

Una propuesta para fomentar el transporte de masa hacia la superficie del catalizador, consiste en obligar a que el gas modifique su trayectoria de flujo para dirigirla hacia el cuerpo de la capa difusora, tal como se muestra en las figuras figura 3.2.10b. Esta modificación de la trayectoria del gas, se logra mediante la ubicación de obstáculos totales o parciales en el trayecto del canal de flujo como los mostrados en la figura 3.2.11. Bajo estas modificaciones, el transporte de masa hacia la superficie del catalizador ocurre mediante una combinación de mecanismos: convección y difusión. De esta manera, la cantidad de masa que se transporta hacia la superficie del catalizador es mayor (i.e. incremento del flux total de masa), comparada con la que se transporta cuando sólo existe el mecanismo de difusión. En el caso de los obstáculos parciales, su altura es menor a la del canal (figura 3.2.11a) y en el caso de los obstáculos totales, su altura es igual a la del canal (figura 3.2.11b). A continuación se presenta una comparación cualitativa referente al uso o no de obstáculos en un canal de flujo.

Beneficios:

- En ambos tipos de obstáculo, la modificación de las trayectorias del gas obliga a que este fluya parcial o totalmente a través del difusor (dependiendo del caso), logrando un incremento en la cantidad de masa que se puede transportar hacia la superficie del catalizador.

- Si el material que se usa como obstáculo es conductor eléctrico, en el caso de obstáculos completos, se consigue un mayor contacto eléctrico entre la placa bipolar y el difusor.
- La cantidad de gas que pasa a través del difusor es mayor al usar obstáculos totales en comparación con el existente cuando se usa obstáculos parciales.
- En ambos casos, incrementa la capacidad de remover agua desde la zona porosa.

Limitaciones:

- En ambos casos, la caída de presión del gas a lo largo del canal es mayor respecto a la presentada en los canales sin obstáculos.
- En el caso B, ocurre una mayor caída de presión en comparación con el caso A.
- Debido a la caída de presión considerable que ocurre al usar obstáculos en el canal, esta estrategia de uso de obstáculos suele ser aplicable sólo a diseños en los que los gases alimentados son presurizados.

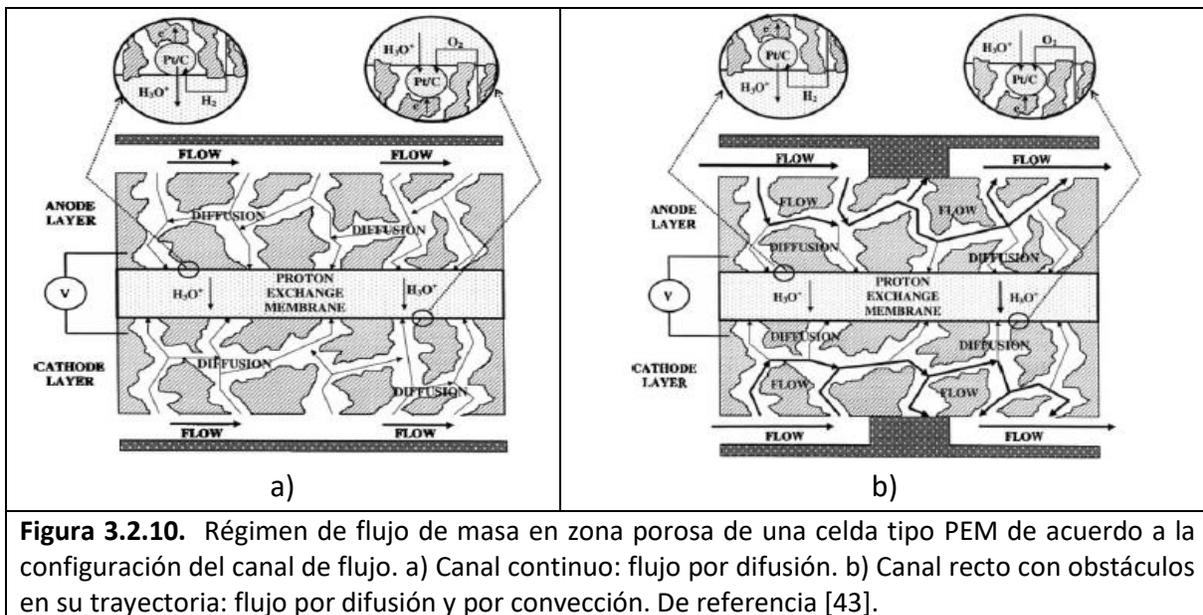


Figura 3.2.10. Régimen de flujo de masa en zona porosa de una celda tipo PEM de acuerdo a la configuración del canal de flujo. a) Canal continuo: flujo por difusión. b) Canal recto con obstáculos en su trayectoria: flujo por difusión y por convección. De referencia [43].

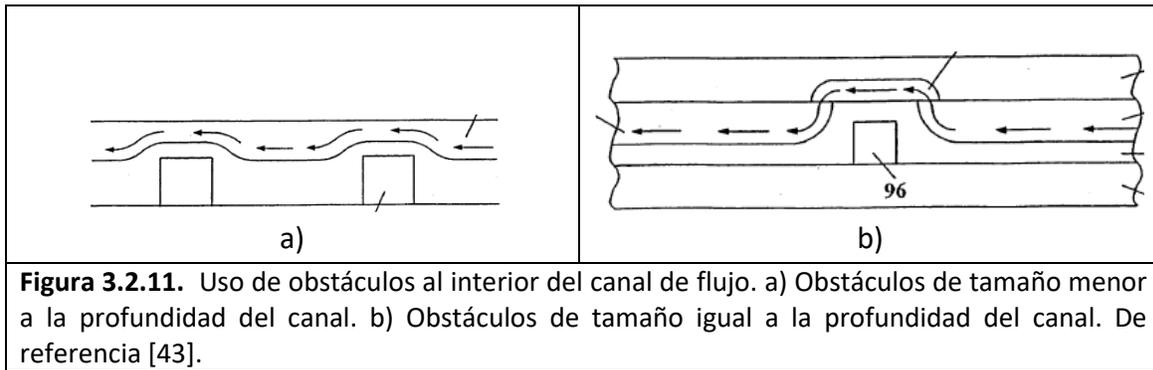


Figura 3.2.11. Uso de obstáculos al interior del canal de flujo. a) Obstáculos de tamaño menor a la profundidad del canal. b) Obstáculos de tamaño igual a la profundidad del canal. De referencia [43].

3.3. IMPORTANCIA DEL BALANCE DE AGUA AL INTERIOR DE LA CELDA

3.3.1. Generalidades

A pesar de los grandes avances que ha habido en las últimas dos décadas en la tecnología de celdas de combustible tipo PEM, su comercialización a larga escala es aún frenada por el alto costo de materiales (ionómeros de conducción protónica y catalizadores basados en platino) y la baja confiabilidad (en términos de modos de falla temprana y relativamente poca durabilidad) [49,50].

Es ampliamente reconocido que en celdas de combustible tipo PEM, el desempeño del cátodo es uno de los principales factores que afectan el desempeño global de la celda. De hecho, son dos aspectos los que principalmente contribuyen a que el cátodo sea el factor limitante: uno es la lenta cinética de la reacción de reducción del oxígeno (ORR), comparada con la reacción de oxidación de hidrógeno que ocurre en el ánodo. A pesar de las mejoras logradas en la formulación de catalizadores, la rapidez de la ORR, es de cuatro a seis órdenes de magnitud menor que la reacción de oxidación de hidrógeno [51], haciendo de la reacción del cátodo la etapa limitante de la rapidez. El segundo aspecto se relaciona con la limitación al transporte de masa impuesto por el agua líquida producida, especialmente a altas densidades de corriente.

La acumulación de agua líquida es la mayor causa de la limitación de transporte de masa de oxígeno en la celda de combustible tipo PEM. El agua es generada en el cátodo por la ORR, ésta agua puede ser transportada hacia el ánodo a través de un mecanismo de difusión dada la diferencia de concentración existente, por otro lado, el agua también viaja de ánodo a cátodo debido al fenómeno de arrastre electro-osmótico. El agua presente en la

estructura porosa, también puede transportarse por capilaridad hacia los canales de flujo; la remoción de agua desde los compartimentos catódico y anódico generalmente está relacionada con el flujo de gas alimentado. Si la rapidez de remoción de agua es menor a la de generación (en el cátodo en particular), el exceso de agua puede ocasionar acumulación y provocar la inundación de los poros de la capa catalítica y capa difusora, bloqueando los sitios activos del catalizador e impidiendo de esta manera el transporte de oxígeno hacia la capa catalítica. Bajo una condición excesiva, el agua líquida inunda los canales de campo de flujo. La inundación de la celda por agua resulta en una distribución no homogénea de los gases reactantes sobre el área activa catalítica y entre celda y celda en un conjunto de celdas. Ésta no uniformidad de la distribución puede producir tanto un bajo rendimiento como una variación de éste entre celda y celda para el caso de stacks [52,53]. Por lo tanto, la inundación por agua podría hacer impredecible, poco fiable e irrepetible el desempeño de la celda aún bajo condiciones nominales de operación idénticas [54,55].

Por otro lado, la conductividad iónica de la membrana polimérica, es fuertemente dependiente de su grado de hidratación o contenido de agua; logrando la mayor conducción iónica a la máxima hidratación. Cuando la rapidez de remoción de agua excede la de generación, ocurre la deshidratación de la membrana, lo cual da como resultado la disminución del desempeño debido a las significantes pérdidas óhmicas al interior de la celda [56]. Por lo tanto, el mantener el apropiado balance de agua en la celda entre la generación y remoción es esencial en la optimización del desempeño de una celda de combustible tipo PEM.

La inundación por agua, vista como un factor significativamente negativo en celdas de combustible tipo PEM, es un fenómeno altamente complejo que ha ganado especial atención, de tal suerte que los estudios realizados sobre este tema, van desde simulación numérica y predicción (modelado) hasta investigación experimental y diagnóstico, y en años recientes en el desarrollo de estrategias de mitigación. En tema de herramientas computacionales, ha habido un desarrollo muy rápido de modelado fundamental dirigido al fenómeno de inundación y flujo bifásico, el cual ha sido usado tanto para entender la importancia del manejo de agua como la sensibilidad del fenómeno a los cambios en las condiciones de operación y en los componentes de la celda de combustible. Por otro lado, con el objetivo de investigar de manera cualitativa el fenómeno de inundación, se han desarrollado técnicas como la visualización directa, así como técnicas experimentales para mediciones de caída de presión. Los esfuerzos realizados enfocados a la mitigación de la inundación, incluye el tratamiento de la capa difusora con PTFE (poli-tetra fluoro-etileno), adición de capa microporosa (MPL) al difusor, así como el diseño de campos de flujo. Cada

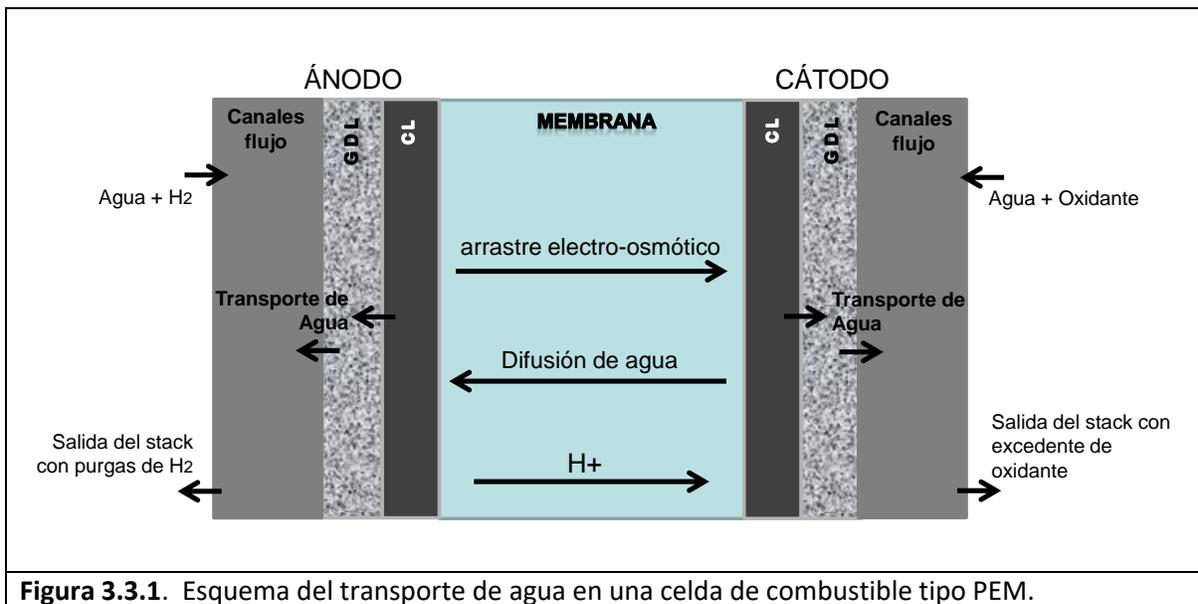
una de estas estrategias han sido exitosas relativamente en la mitigación de la inundación de la celda.

3.3.2. Movimiento del agua al interior de la celda

El manejo de agua tiene un significativo impacto en el desempeño global del sistema, por lo que es uno de los aspectos más críticos y mayormente estudiados de las celdas de combustible tipo PEM. El adecuado manejo de agua implica conciliar dos necesidades conflictivas: hidratación adecuada de la membrana y evitar la existencia de agua en exceso en la capa catalítica o difusor. Para garantizar la hidratación completa de la membrana, en algunos casos el oxidante y el combustible son total o parcialmente humidificados antes de entrar a la celda. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, especialmente a bajas temperaturas, altos niveles de humidificación y altas densidades de corriente, los gases que entran a la celda se tornan sobresaturados con vapor de agua y puede ocurrir la condensación, trayendo como consecuencia la inundación de la celda. Claramente, es esencial el adecuado entendimiento de la generación de agua, su transporte y su distribución al interior de la celda.

En la figura 3.3.1, se presenta un esquema que describe el transporte de agua en una celda de combustible tipo PEM [5,56-59]. El agua es generada internamente en la capa catalítica (CL) como resultado de la reacción catódica, también es introducida a la celda a través de los gases reactivos humidificados o por hidratación directa con agua líquida [60,61]. A través de la membrana, ocurren dos tipos de transporte de agua entre ánodo y cátodo: arrastre electro-osmótico y difusión. El arrastre electro-osmótico, se relaciona con la solvatación de los cationes de hidrógeno que se transportan de ánodo a cátodo durante la reacción, la difusión por su parte, se relaciona con el gradiente de concentración que existe entre ánodo y cátodo conectados a través de la membrana, llevando agua de cátodo al ánodo. El flujo de agua debido al arrastre electro-osmótico es proporcional al flujo de protones de hidrógeno (I_{cel}/F) y la transportada por difusión es relacionada con el coeficiente de difusión de agua a través de la membrana y con el gradiente de concentración entre ánodo y cátodo. Adicionalmente, buena parte del agua que se genera en el cátodo, debe ser removida fuera de la capa catalítica, lo cual puede ocurrir por evaporación, difusión de vapor de agua y transporte capilar de agua líquida a través del difusor (GDL) y hacia los canales del campo de flujo, para finalmente ser desechados en la salida de la celda. Si esto no ocurre, el exceso de agua existente en el cátodo condensará bloqueando los poros del GDL y de la CL, reduciendo los sitios activos disponibles. Este fenómeno es conocido como “inundación” y es

un factor limitante muy importante para el desempeño global de la celda. Los efectos de la inundación y su grado de afectación, dependerá de la interacción de las condiciones de operación (Temperatura, flujo de gas, humedad relativa de gases, densidad de corriente, etc.) y de las características y propiedades de los materiales involucrados en el transporte de agua (ensamble membrana-electrodo, difusor y diseño de campo de flujo). Generalmente, la inundación del electrodo es asociada a la operación a altas densidades de corriente, lo cual puede resultar en una rapidez de producción de agua mayor a la rapidez de su remoción. Sin embargo, la inundación puede ocurrir también a bajas densidades de corriente bajo ciertas condiciones de operación tales como bajas temperaturas y bajos flujos de gas, donde puede ocurrir una saturación rápida de la fase gaseosa [62]. Por lo tanto, el manejo de agua es un aspecto crítico a considerar en el diseño de sistemas de celdas de combustible tipo PEM. La cantidad de agua presente al interior de la celda y su disposición afecta fuertemente el desempeño de la celda y la confiabilidad de su operación.



3.3.3. Inundación de la celda y su efecto en el desempeño de la celda

Como se discutió en la sección previa, el exceso de agua al interior de la celda de combustible, puede causar inundación, resultando en una pérdida significativa del desempeño de la celda. En la figura 3.3.2a, se presenta una comparación entre curvas de

polarización con diferente grado de inundación (2, 3 y 4) y una sin inundación (1) [48]. Como se puede ver, el mayor efecto del grado de inundación ocurre en la zona de altas densidades de corriente, donde se aprecia que la densidad de corriente límite disminuye cuando el grado de inundación incrementa. Esta pérdida de capacidad de la celda para poder operar a altas densidades de corriente (altas demandas de gas reactivo), se atribuye a la reducción de la rapidez de transporte de oxígeno, ocasionada por el bloqueo con agua líquida de las rutas de flujo del gas reactivo.

En la figura 3.3.2b, se presenta la típica oscilación del voltaje de una celda PEM, durante su operación a demanda de corriente constante. Durante la prueba, se llevaron a cabo purgas de gas en el lado del cátodo. El incremento de voltaje de celda observado al principio de la prueba (zona *a*), sugiere que la hidratación inicial de la membrana no era óptima y por lo tanto ocurre un proceso de hidratación de la celda. Al término de la zona *a*, se lleva a cabo una purga de gas (P1), que tiene como resultado una caída súbita del voltaje de la celda y su posterior recuperación inmediata hasta alcanzar un sobre incremento, el cual es conocido como efecto “over-shooting” o sobrepotencial de la celda; se puede observar que esta variación de voltaje de celda asociada a una purga, se repite en el resto de las purgas aplicadas. En el caso de la zona *b*, en la primera mitad se observa un desempeño estable y en la segunda una disminución del voltaje de celda. Este comportamiento se puede atribuir a que en la primera mitad la membrana ha alcanzado la saturación o hidratación óptima y al mismo tiempo prevalece un periodo de baja o nula inundación, en cambio en la segunda parte, la acumulación de agua empieza a afectar el desempeño de la celda, dando como resultado la disminución de su voltaje. En la zona *c*, la tendencia del voltaje de la celda es siempre a disminuir, sugiriendo que la purga 3 no fue suficiente para eliminar el agua acumulada, por lo que prontamente se hace una tercera purga. El comportamiento estable del voltaje de celda durante prácticamente toda la zona *d*, es resultado de la eliminación del estado de inundación durante la purga 3. La zona *e* presenta un comportamiento similar al de la zona *c*. Esta remoción y acumulación periódica de agua, que ocasiona las fluctuaciones de voltaje descritas, causan un desempeño inestable, inconsistente y poco predecible de la celda. Por su puesto, dependiendo de las propiedades de los componentes de la celda, los perfiles del efecto de la inundación pueden ser diferentes a los ilustrados en la figura 3.3.2.b. Adicionalmente, la inundación de la celda por agua líquida, no solo compromete un desempeño transitorio, si no también afecta la durabilidad de la celda [54].

Se ha observado, que la inundación no sólo ocurre en el difusor y/o en la capa catalítica, sino también en los canales de flujo de la placa bipolar, por supuesto, también dependerá de la interacción entre las propiedades e ingeniería de estos componentes y las

condiciones de operación. Por lo tanto, es muy importante entender cómo afectan estas variables a la inundación por agua líquida, de manera independiente e interactivamente.

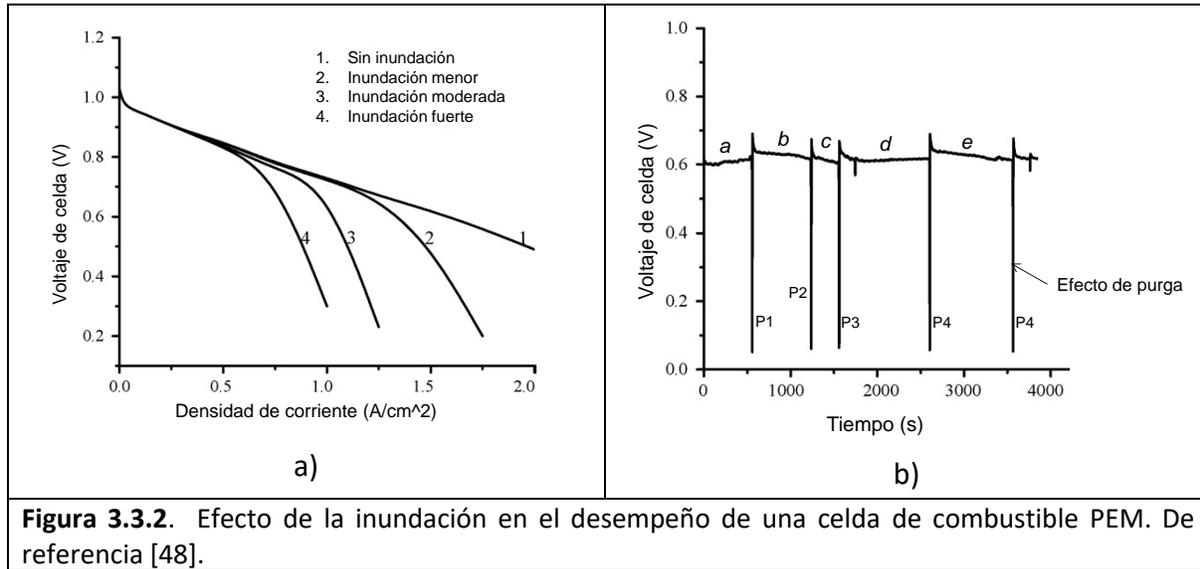


Figura 3.3.2. Efecto de la inundación en el desempeño de una celda de combustible PEM. De referencia [48].

3.3.4. Efecto del diseño de campo de flujo en la inundación

El agua que es transportada desde el difusor hasta los canales de flujo debe ser conducida hacia la salida de la celda para evitar su acumulación excesiva en esta zona, de lo contrario, ocurriría el taponamiento de los accesos principales de gas reactivo hacia la capa catalítica. Por lo tanto, el manejo de agua en los canales de flujo es también muy importante para conseguir el manejo efectivo de agua de la celda en general. De hecho, el diseño apropiado de los canales de flujo se ha considerado como una de las estrategias más efectivas para hacer frente a los problemas de inundación, entre otras [22,63-65]. En la sección 3.2 se presentó un análisis extenso del efecto de los campos de flujo en los procesos de transporte al interior de la celda, incluyendo el de transporte de agua.

3.4. SIMULACIÓN DE FLUJO DE FLUIDOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

Está previsto que en la siguiente generación de sistemas de energía, las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) jugarán un papel muy importante. Lo anterior es en virtud de sus ventajas sobre otros tipos de celdas de combustible como son baja temperatura de operación, alta eficiencia energética y bajos niveles de contaminación. Estos sistemas han tenido un enorme progreso en las pasadas décadas, sin embargo, los investigadores aún continúan enfocando sus esfuerzos en el desarrollo de nuevos diseños de celdas para lograr un mejor desempeño, así como la reducción de costos. Estas actividades están acompañadas del desarrollo de herramientas adecuadas que permitan conocer o predecir el comportamiento de las variables y procesos en general que ocurren al interior de la celda. El uso de herramientas computacionales de flujo de fluidos (CFD, por sus siglas en inglés), proveen una posibilidad económica y de rápido alcance para el análisis de la concentración de especies, gradientes de temperatura o distribución de presiones a través de cada componente de la PEMFC. En la literatura existen diversas publicaciones en las que se discute de manera general las ecuaciones de conservación y de una manera particular, relacionada con PEMFC, el transporte de calor y masa a una escala micro y macroscópica [66-73]. En la presente sección se hará una revisión de los aspectos importantes relacionados con la simulación de flujo de fluidos en celdas de combustible tipo PEM.

3.4.1. Ecuaciones para modelado de PEMFC

Como se ha dicho antes, las celdas de combustible convierten la energía química directamente en energía eléctrica sin recurrir a un proceso de combustión interna [1,3]. En celdas H₂/Aire, el hidrógeno molecular entra a la PEMFC y se difunde a través de la capa difusora hacia la capa catalítica. En el catalizador ocurre la oxidación del combustible para producir cationes de hidrógeno y electrones:



Los protones migran a través de la membrana conductora de protones (PEM). Los electrones salen del cátodo a través del circuito formado por los materiales conductores como el soporte catalítico, capa difusora, placa bipolar y placa colectora, a través de la cual alcanzan un circuito externo que permitirá alimentar la potencia eléctrica útil a una carga eléctrica. Del lado del cátodo, el oxígeno difunde hasta la capa catalítica donde es combinado electroquímicamente con los protones y electrones de acuerdo a la siguiente reacción:



Estas reacciones (3.4.1) y (3.4.2), conocidas como medias reacciones, no describen todos los fenómenos físicos que ocurren al interior de una PEMFC. Se requieren muchas más ecuaciones para modelar de manera más adecuada los procesos de transferencia de masa y calor. De acuerdo con Weber y Newman [69], el modelo de una PEMFC puede ser representado por las siguientes 5 tipos de relaciones: (1) Leyes de conservación de masa, momentum, energía, especies y carga; (2) Relaciones constitutivas para varios fluxes; (3) Ecuaciones cinéticas para las reacciones; (4) Relaciones de equilibrio; y (5) Relaciones auxiliares o de soporte, incluyendo definiciones de variables (ej. Ley de Faraday). Todas las relaciones están fuertemente acopladas a cada una de las otras junto con las propiedades de los materiales, relaciones empíricas y datos experimentales.

De manera general, las leyes de conservación pueden escribirse usando la siguiente ecuación diferencial parcial [74]:

$$c_1 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + c_2 \frac{\partial \xi}{\partial t} + \nabla(-c_3 \nabla \xi - c_4 \xi + S_1) + c_5 \nabla \xi + c_6 \xi = S_2 \quad \text{Ec. (3.4.3)}$$

En la ecuación (3.4.3), ξ es una variable general para la cual se resuelve la ecuación, c_1 es el coeficiente de masa, c_2 es el coeficiente de amortiguamiento de masa, c_3 y c_4 son los coeficientes de difusión y convección (flux conservativo), c_5 es un coeficiente convectivo y c_6 es un coeficiente de absorción. S_1 es un término fuente o sumidero del termino flux conservativo y S_2 es un término fuente o sumidero general. Las condiciones de frontera (Neumann y Dirichlet generalizadas) se resumen mediante la ecuación (3.4.4) [74], en esta c_7 y c_8 son coeficientes de frontera, S_3 y S_4 términos fuente de frontera y ψ es un multiplicador de Lagrange (definido sólo en la frontera):

$$\vec{n}(c_3 \nabla \xi + c_4 \xi - S_1) + c_7 \xi = S_3 - c_8^T \psi; \quad c_8 \xi = S_4 \quad \text{Ec. (3.4.4)}$$

Siegel [75] describe a través del esquema mostrado en la figura 3.4.1, los principales acoplamientos entre las ecuaciones comúnmente usadas en el modelado de PEMFC's para los diferentes subdominios¹.

¹ Para mayor claridad en la interpretación del esquema mostrado en la figura 3.4.1, así como para guardar los derechos de autor, se mantienen los letreros del mismo en su lengua original.

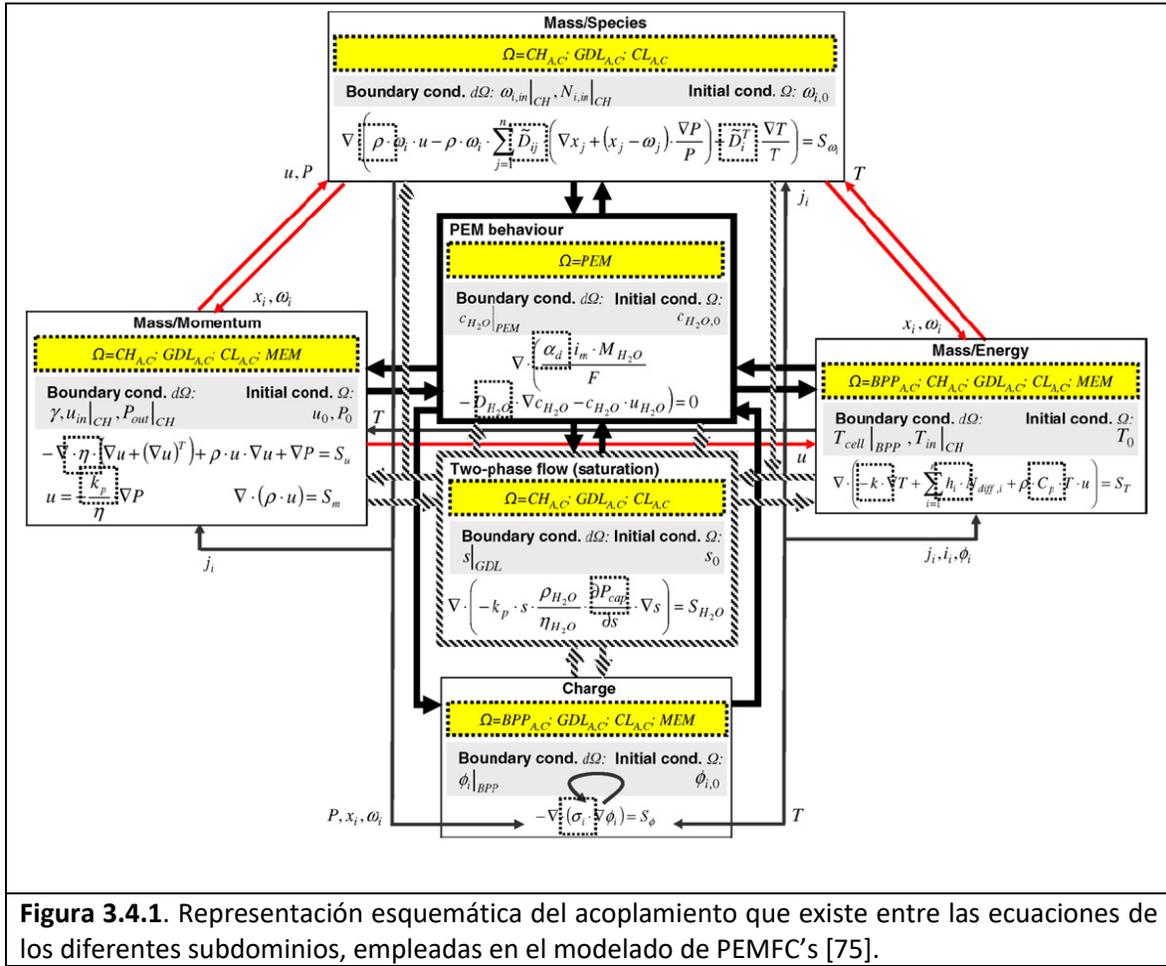


Figura 3.4.1. Representación esquemática del acoplamiento que existe entre las ecuaciones de los diferentes subdominios, empleadas en el modelado de PEMFC's [75].

3.4.2. Estrategias de modelado

A. Aproximación del modelo

Dependiendo de las necesidades del investigador, se puede usar un modelo de sistema (analítico, semi-empírico o empírico) o un modelo mecanístico. Los modelos teóricos (mecanísticos macroscópico o microscópico) son mucho más complejos y proveen de detalles minuciosos de la operación de la celda de combustible. Cuando se investigan fenómenos localizados a nivel de tamaño de poro o en los límites de una de las tres fases, se debe incorporar además información microestructural detallada.

B. Estado

El estado del modelo difiere entre estado estacionario y dinámico. Este último, incluye la derivada respecto al tiempo de la ecuación (3.4.3). Las constantes de tiempo para

el tratamiento de la doble capa electroquímica, transferencia global de masa y calor y la hidratación o deshidratación de la membrana pueden variar por varios órdenes de magnitud. En las referencias [69-70] se puede encontrar estimaciones de constantes de tiempo. Los modelos dinámicos suelen usarse cuando se analizan cambios de escalón en las condiciones de operación.

C. Límites del sistema

Dependiendo de la aplicación sobre la que se lleva a cabo la simulación, los esfuerzos computacionales pueden enfocarse a alguno de los componentes de la celda de combustible. La simulación de la celda de combustible completa puede llevarse a cabo también, pero esto requiere de mayores esfuerzos y tiempo de solución. A la fecha, la simulación de conjuntos de celdas completos, incluyendo componentes auxiliares, se simulan usando modelos de sistemas.

D. Dominio computacional

Cuando se usa un dominio computacional único, solo los términos fuente y sumidero varían de acuerdo a la posición en la celda (no existen condiciones de frontera internas). Todas las ecuaciones son escritas en forma de una ecuación genérica de convección-difusión y todos los términos que no se ajustan a este formato son incluidos en los términos fuente o sumidero [66]. Los modelos multi-dominios por su parte, usan diferentes ecuaciones en cada dominio modelado y requieren de un manejo cuidadoso de las condiciones de frontera, iniciales, condiciones de frontera internas (p. e. continuidad) y externas (p. e. parámetros de operación que pueden medirse y controlarse en las aplicaciones de celdas de combustible).

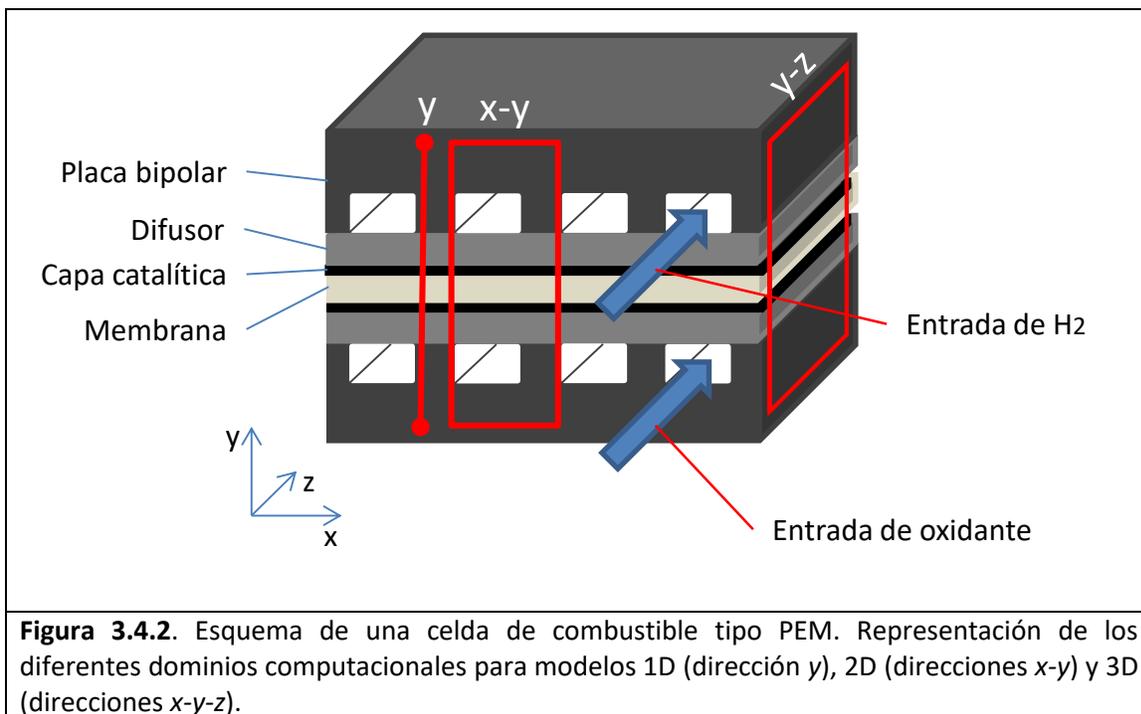
E. Dimensión espacial

En los primeros trabajos de modelado de celdas de combustible, los investigadores usaron modelos unidimensionales (1D) con varios grados de complejidad. Típicamente en la dirección en la que todos los componentes de la celda eran considerados en el estudio. En estos estudios, fueron analizados fluxes, concentraciones, temperatura y potenciales eléctricos para las condiciones de frontera dadas y proveyeron de muchísima información, especialmente cuando se modelaba la capa catalítica [75].

Los modelos 2D pueden verse como una mejora a los modelos 1D. Estos ofrecen una descripción más realística de ciertos fenómenos de acuerdo a la importancia que tiene su variación en el espacio. Este tipo de modelos pueden usar un dominio tipo sándwich en las

direcciones $x-y$ o a lo largo de un canal en las direcciones $y-z$. Los modelos tipo sándwich son usados principalmente para el análisis de fluxes, transferencia de masa y calor, concentración; incluyendo el efecto de la placa bipolar y el canal de gas. Los modelos 1D y 2D incluyen las mismas ecuaciones de conservación que los modelos 3D, por lo que proveen mucha información con la suficiente precisión si las condiciones iniciales y de frontera se seleccionan cuidadosamente.

Los modelos 3D (direcciones $x-y-z$) son los más adecuados cuando nos interesa estudiar el comportamiento global de la PEMFC. Estos modelos permiten el estudio de fenómenos como el efecto del bloqueo de canales en placas bipolares, distribución detallada de la densidad de corriente, o la efectividad del diseño de un campo de flujo [76]. El esquema presentado en la figura 3.4.2 ilustra los diferentes dominios computacionales descritos antes. En la sección 3.4.3 se presenta una revisión sobre simulación en 3-D aplicada a celdas de combustible tipo PEM.



F. Complejidad y detalles

La disponibilidad actual de procesadores computacionales poderosos, ha permitido llevar a cabo simulaciones cada vez más complejas e incluir un alto nivel de detalles relacionados directamente con las características que el modelado básico de celdas de combustible implica por sí solo; tal como se describirá en las siguientes secciones.

G. Simplificaciones del modelo

El trabajar con simplificaciones no significa necesariamente que los resultados obtenidos serán incorrectos o sin utilidad. Todo modelo es tan bueno como las asunciones sobre las que se haya construido. Es muy importante entender todas las asunciones que se harán para poder predecir las limitaciones del modelo y hacer una correcta interpretación de los resultados [3]. En el trabajo presentado por Siegel [75], se puede encontrar una lista de las asunciones más comunes hechas en el modelado de PEMFC. La formulación matemática detallada y fundamento teórico se puede encontrar en [69-70,76].

3.4.3. Simulación en 3-D. Revisión bibliográfica

En los años 1999 y 2000, Shimpalee *et al.* [77-78], presentaron en sus trabajos modelos multidimensionales para PEMFC. En estos, resolvieron las ecuaciones de Navier-Stokes completas al interior de canales de flujo. Esto permitió el estudio de muchas propiedades físicas y condiciones de operación. Para la solución de las ecuaciones de conservación se usó la plataforma del simulador de dinámica de fluidos comercial FLUENT y el algoritmo *SIMPLE*. Ambos estudios usaron 190,000 elementos de malla. Dutta *et al.* [79] y Shimpalee *et al.* [80] presentaron un trabajo similar usando un ensamble membrana-electrodo (MEA, por sus siglas en inglés) simplificado. Ellos no consideraron las características del agua líquida e ignoraron la capacidad de la membrana para almacenar agua [79]. En [78], se consideró la conservación de energía junto con flujo en dos fases. Las reacciones electroquímicas y el comportamiento de la membrana fueron resueltas mediante el uso de condiciones definidas por el usuario en una malla de 200,000 elementos. Las propiedades de mezclado calculadas en cada volumen de control dependieron del contenido local de especies. In [81], fueron resueltas las ecuaciones de Navier-Stokes completas, considerando mezcla multi-especies. En este trabajo se puso énfasis en el transporte de agua y la caída de presión global. Zhou y Liu [82] presentaron un modelo general que resolvía todas las ecuaciones de conservación (modelo semi-implícito) a través de cual investigaron la distribución de densidad de corriente a lo largo del campo de flujo.

Berning *et al.* [83-85] publicaron varios modelos para contabilizar a detalle el manejo de agua y calor. Para ello, usaron un simulador comercial CFX con códigos definidos por el usuario y procedimientos de iteración personalizados. En prácticamente todos los casos, el dominio computacional consistió en 80,000 celdas. Debido a los mecanismos de cambio de fase y a la complejidad del modelo, se asumió que la convergencia se había alcanzado cuando la diferencia en el balance global de masa fue menor a 0.1 % [85]. Kumar y Reddy [86-87], publicaron estudios usando una aproximación isotérmica para evaluar el diseño de campo de flujo y cambios en los parámetros físicos. Mostraron que el tener canales hemisféricos provee mayor flujo convectivo a través de la capa difusora, así como mejor desempeño de la celda. Ambos modelos fueron resueltos usando FLUENT. En el mallado del dominio computacional se eligieron hexaedros como elementos de volumen con 20 nodos por elemento. Para su solución, se usó el algoritmo *SIMPLE* y funciones definidas por el usuario, las cuales fueron programadas en lenguaje de programación C. El número total de elementos para el medio poroso-difusor fue de 102,400 y para la capa catalítica de 25,600. Una estrategia similar se usó en [87]. Natarajan y Nguyen [88] desarrollaron un modelo pseudo 3D para un canal completo, en este, se presentó a detalle el flujo en dos fases bajo diversas condiciones de operación.

Li *et al.* [89] analizaron el comportamiento de campo de flujo, usando el algoritmo *SIMPLE* y un procedimiento de solución complejo. Lee *et al.* [90] presentó un modelo no-isotérmico y flujo en dos fases acoplado a investigaciones experimentales. En este modelo el MEA no fue incluido en el dominio computacional como un componente de tres elementos, sino fue simplificado como una interfaz sin espesor. Los resultados mostraron buena correspondencia con las investigaciones experimentales y permitió poner énfasis en la distribución de la densidad de corriente y en la distribución espacial de la conductividad en la membrana. Mazumder y Cole [91-92] usaron el simulador CFD-ACE+ para hacer una modelación rigurosa del flujo en dos fases, usando una formulación de mezcla multi-fase. Se usaron modelos simples de membrana con lo cual se obtuvo buena concordancia con los datos experimentales, especialmente para las consideraciones de flujo en dos fases. Estos autores también consideraron generación de calor por fuerzas viscosas. Um y Wang [93] llevaron a cabo una investigación para el diseño de canales de flujo y transporte de masa al interior de estos. El modelo fue basado en una formulación de dominio único en conjunto con un submodelo detallado de MEA. Todas las ecuaciones fueron discretizadas usando el método de volumen finito. En esta simulación se requirieron 160,000 puntos de malla para obtener una solución espacial aceptable.

Nguyen *et al.* [94] presentaron un modelo en el que incluyeron a los canales de flujo de gas. La mayoría de las ecuaciones de conservación fueron incluidas basándose en una

aproximación de flujo en una fase. El modelo consistió de 351,000 elementos de malla y fue resuelto usando el simulador CFX. Shimpalee *et al.* [95] presentaron una simulación numérica de una PEMFC de tamaño comercial usando alrededor de 5 millones de elementos de malla. El estudio se enfocó en el transporte de agua y protones. Para su solución se usó el simulador STAR-CD y el algoritmo *SIMPLE*. Se usaron técnicas de procesamiento en paralelo (STAR-HPC) acopladas con términos fuentes definidos por el usuario. Para la comunicación entre las interfaces durante las iteraciones se usó un protocolo de comunicación MPI/MPICH. El procesamiento computacional requirió de alrededor de 1500 iteraciones. Senn y Poulidakos [96] discutieron un modelo monofásico para el diseño de campos de flujo. Los autores encontraron que el usar distribuidores de gas porosos en el interior de los canales genera mayores densidades de corriente y presenta mayores ventajas en cuanto a transporte de masa se refiere, respecto a las celdas con canales simples. Adicionalmente, los autores resaltaron que el peso total del stack podría ser considerablemente reducido. El modelo fue resuelto usando el simulador CFD-ACE+ y el método AMG junto con una linealización avanzada de los términos fuentes. Meng y Wang [97-98] desarrollaron tecnología de procesamiento computacional paralela para modelación de celdas de combustible. En esta se usan modelos monofásicos e isotérmicos para el cálculo de densidad de corriente, transporte de electrones, distribución de especies y desempeño de la celda. El modelo fue resuelto usando FLUENT o STAR-CD con 310,000 elementos de malla. Ju y Wang [99] validaron el modelo monofásico e isotérmico contra datos de distribución de corriente. El modelo fue implementado en el simulador STAR-CD para su solución y fue aplicado a un campo de flujo de serpentín (50 cm²) con un dominio único usando 1.3 millones de celdas. Se encontró que la eficiencia del procesamiento computacional paralelo fue mayor al 70% para cada simulación.

Bang *et al.* [100] presentaron un modelo monofásico e isotérmico aplicado a canales rectos. La mayoría de los fenómenos de transporte fueron incluidos a detalle y el estudio del desempeño de la celda se desarrolló poniendo énfasis en la capa catalítica, vista como una capa porosa homogénea. El modelo fue resuelto en un simulador CFX y códigos de funciones definidas por el usuario. Hu *et al.* [101] presentaron un modelo monofásico isotérmico para apoyar el diseño de campo de flujo. En éste, se usaron términos fuente detallados para las ecuaciones de conservación de momentum. Para computar la presión y la velocidad al interior de los canales se usó el algoritmo *SIMPLEC*. Pasaogullari y Wang [102], desarrollaron un modelo bifásico isotérmico y una formulación de mezcla multi-fase, a través de éste planteamiento lograron predecir el comportamiento de modelos monofásico y bifásico. El modelo fue resuelto usando FLUENT, el algoritmo *SIMPLE* y el método AMG (100,000 elementos de malla). Meng y Wang [103] propusieron un modelo bifásico isotérmico basado en una formulación de mezcla multi-fase. A partir de éste modelo investigaron el

comportamiento del agua líquida y la inundación del cátodo. Weng *et al.* [104] usaron un modelo monofásico isotérmico para describir la concentración de especies y la distribución de la densidad de corriente para diferentes campos de flujo y condiciones de operación. La ecuación de Nernst-Planck se usó para describir el transporte de protones a través de la membrana. La solución del sistema de ecuaciones se llevó a cabo en el simulador CFD-ACE+ usando 95,256 elementos.

Carcadea *et al.* [105] presentaron un modelo monofásico aplicado al diseño de diferentes campos de flujo. El dominio computacional consistió en 100,000 celdas y se usó FLUENT para resolver el modelo. Wang y Wang [106] presentaron un modelo de celda de combustible con doble trayectoria de campo de flujo. A partir de éste, estudiaron la densidad de corriente, la distribución de especies, así como el campo de velocidades y los niveles de humidificación. Éste modelo consistió de 2.7 millones de elementos de malla y fue resuelto en el simulador STAR-CD usando procesamiento paralelo. Ju *et al.* [107] presentaron un modelo detallado monofásico y no isotérmico, el cual fue resuelto en el simulador STAR-CD utilizando códigos definidos por el usuario. En ese trabajo se calcularon densidad de corriente, gradientes de temperatura y desempeño de la celda.

Wang y Wang [108] estudiaron el flujo en dos fases en un modelo no isotérmico, usando una formulación de mezcla multi-fase. A partir de éste, analizaron la saturación del agua en la fase líquida, campos de velocidad y gradientes de temperatura. La solución del modelo se llevo a cabo en el simulador FLUENT usando un algoritmo *SIMPLE* junto con códigos definidos por el usuario. El dominio computacional, que corresponde a un canal recto, consistió de 120,000 elementos de malla y los resultados fueron verificados a partir del balance de especies, para el cual se permitió una desviación del 1% y se estableció que los residuales fueran menores que 1×10^{-6} .

Jiao *et al.* [109] analizaron el transporte de agua líquida en micro canales rectos paralelos bajo diferentes distribuciones iniciales de agua. En éste trabajo incluyeron un modelo continuo de tensión superficial pero no consideraron cambio de fase y la reacción electroquímica. El dominio computacional consistió en 5 celdas y su solución se llevó a cabo en el simulador FLUENT usando 65,000 elementos de malla. Zhan *et al.* [110] investigaron el movimiento de gotas y películas al interior de los canales de flujo de gas. Para trazar la posición de las interfaces entre fluidos, se usó FLUENT junto con un método volumen-a-fluido (volume-to-fluid). Para investigar el efecto de Reynolds, capilaridad y números de Weber en las características de las gotas de agua fueron usados de 11,500 a 22,000 celdas. Shimpalee *et al.* [111] presentaron un estudio sobre el diseño de campos de flujo, el modelo fue resuelto con STAR-CD junto con el módulo de celdas de combustible de éste simulador.

Para el cómputo de la solución se usaron más de 6.7 millones de celdas y procesamiento paralelo.

Liu *et al.* [112] presentaron un modelo simplificado no isotérmico y monofásico para la simulación de un mini stack completo. La principal asunción fue que el interior de los canales estaba compuesto por un medio poroso. La malla se conformaba de 200,000 elementos y fue generada mediante el software CFD-Micromesh y la solución fue obtenida en el simulador CFD-ACE+. Este estudio ilustró un método para simulaciones de stacks completos. Yan *et al.* [113] presentaron un estudio sobre diseños novedosos de campo de flujo basado en canales de forma cónica. El modelo fue de tipo isotérmico y se usó un algoritmo *SIMPLE* para la solución de las ecuaciones gobernantes. Meng [114] llevó a cabo una investigación para describir de manera detallada el transporte de agua monofásico al interior de la MEA. En el estudio se puso énfasis en las interacciones de frontera entre la membrana y la capa catalítica. Para la solución del problema se usó FLUENT. Shimpalee *et al.* [115] analizaron el efecto de diversos parámetros usando un campo de flujo de serpentín (25 cm²). En éste, se usó el simulador de flujo de fluidos STAR-CD junto con su módulo de celdas. Los resultados de la simulación numérica coincidieron con los datos experimentales para varias condiciones de operación siempre que se usó como parámetro de sintonización la densidad de corriente de intercambio del ánodo. Quan y Lai [116] estudiaron el comportamiento del agua líquida al interior de los canales de flujo de gas usando un modelo fracción/volumen (VF, por sus siglas en inglés) en FLUENT. En este estudio se analizaron a detalle diversos efectos, pero el mayor descubrimiento fue que las esquinas agudas pueden ser una buena opción de diseño para un mejor manejo del agua acumulada. Guilin y Jianren [117] usaron un modelo no isotérmico monofásico para describir las características dinámicas de la PEMFC usando un campo de flujo en serpentín. Para su solución usaron FLUENT y el algoritmo *SIMPLE* junto con subrutinas definidas por el usuario. La malla del dominio computacional consistió en 170,560 elementos. Shimpalee *et al.* [118-119] desarrollaron estudios detallados en un campo de flujo de serpentín (25 cm²). La simulación fue corrida en el simulador STAR-CD y se usó un algoritmo *SIMPLE*, así como su módulo de celdas de combustible. En el caso de investigaciones de comportamiento dinámico, se usó el algoritmo *PISO* junto con una estrategia “predictor-corrector”. En el estudio se logró analizar el efecto de diversos parámetros en el desempeño de la celda. Otro estudio dinámico, no isotérmico monofásico en campo de flujo de tres serpentines en paralelo (25 cm²) fue desarrollado por Sinha *et al.* [120]. Para su solución, el problema fue implementado en STAR-CD. Se analizaron diferentes condiciones de operación. Los autores propusieron un campo de flujo en paralelo como una alternativa al campo de flujo en serpentín, especialmente a altas temperaturas de operación. En [121], fueron estudiados parámetros geométricos bajo diferentes condiciones de humedad usando un modelo aglomerado.

Como se puede observar en los párrafos anteriores, hoy en día es muy común el uso de simuladores comerciales para la solución de modelos complejos en la simulación de celdas de combustible tipo PEM. De acuerdo con Siegel [75], en el caso de simulaciones en 3-D, el simulador comercial más utilizado, de acuerdo con la literatura sobre simulación de PEMFC, es FLUENT y su módulo de celdas de combustible; el siguiente es STAR-CD, el cual cuenta también un módulo para celdas de combustible; a estos les sigue CFD-ACE+ y finalmente COMSOL (Multiphysics FEMLAB, de MatLab).

3.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS) COMO TÉCNICA DE DIAGNÓSTICO EN PEMFC

Existe una gran variedad de técnicas experimentales que se emplean como herramientas de diagnóstico en el estudio de celdas de combustible tipo PEM. Basándose en su metodología o principio de operación, éstas se pueden clasificar en dos grandes grupos: *Electroquímicas* (curva de polarización, interrupción de corriente, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), voltametría cíclica y lineal, entre otras) y las *Físico-químicas* (medida de caída de presión, cromatografía de gases, imagen de neutrones, imagen de resonancia magnética nuclear, empleo de celdas de combustible transparentes, aproximaciones de mapeo de temperatura y de densidad de corriente) [122-123]. Estas técnicas, han mostrado ser muy útiles para lograr un mejor entendimiento de los procesos de transporte y electroquímicos que ocurren en una celda de combustible, sin embargo, la aplicación de la mayoría de ellas conlleva a diversas implicaciones que se traducen en una limitante para su aplicación en el diagnóstico en línea, a saber: uso de equipos muy sofisticados y caros, en el caso de resonancia magnética nuclear e imagen de neutrones; interrupción de la operación de la celda para llevar a cabo pruebas como una curva de polarización, interrupción de corriente o ciclovoltamogramas; e incluso instrumentación poco práctica para su extrapolación a diversos diseños de celda y stacks con aplicaciones realistas, como ocurre con el uso de celdas con ventanas o caras transparentes.

Por otra parte, en los años recientes la técnica EIS ha mostrado ser una herramienta muy útil en el estudio de diferentes procesos que ocurren al interior de una celda de combustible tipo PEM: resistencia de electrolito, adsorción de especies electro-activas, transferencia de carga en la superficie del electrodo y transferencia de masa desde el seno del fluido hasta la superficie del electrodo. Todo estriba en que cada uno de estos procesos puede describirse, de una manera muy aproximada, a partir de un elemento eléctrico o

circuito eléctrico simple [2]. Además, por sus características de ser una técnica no invasiva, no destructiva, no intrusiva (lo que le permite trabajar en línea) y su gran sensibilidad para detectar incluso pequeñas variaciones en el estado que guardan algunos de los componentes críticos que conforman la celda de combustible, se ha convertido en una potencial herramienta en línea para la predicción y detección de “situaciones de falla” de la celda relacionadas con deshidratación de electrolito e inundación de electrodos por agua líquida [124-125]. Desde el punto de vista de control, el contar con información en línea y prácticamente en tiempo real sobre el grado de hidratación del electrolito o de resistencia al transporte de masa por inundación de la capa catalítica, es de gran utilidad para el establecimiento de secuencias lógicas de control más efectivas, cuyo objetivo sea mantener o restablecer el óptimo balance de agua al interior de la celda o conjunto de celdas de combustible, que le permita ofrecer su mayor desempeño durante su operación.

3.5.1. EIS, principio

En una interfaz, las propiedades físicas (cristalográficas, mecánicas, composicional y particularmente las eléctricas) cambian precipitadamente y las distribuciones heterogéneas de cargas reducen la conductividad eléctrica global del sistema. Cuando el sistema es sujeto a una diferencia de potencial, cada interfaz se polarizará de manera única. La rapidez con la que una región polarizada cambia cuando se elimina el potencial aplicado es característica del tipo de interfaz: lento para reacciones que ocurren involucrando las tres fases en contacto atmósfera-electrodo-electrolito y apreciablemente rápido para las que ocurren a través de los límites de grano en el electrolito cristalino. La estimulación eléctrica de una celda, da lugar a muchos procesos fundamentales a nivel microscópicos al interior de ella, que en su conjunto conducen a una respuesta eléctrica global. Estos incluyen el transporte de electrones a través de los conductores eléctricos, la transferencia de electrones en la interfaz electrodo-electrolito hacia o proveniente de una especie atómica cargada o no cargada que se originó en los materiales de la celda y su atmósfera (reacciones de oxidación o reducción) y el flujo de átomos cargados o átomos aglomerados vía defectos en el electrolito [126].

La técnica EIS, consiste en aplicar a un sistema electroquímico una pequeña señal sinusoidal (*ac*) en corriente o voltaje de amplitud y frecuencia conocida (una perturbación) y monitorear la amplitud y fase de la señal de respuesta de la celda (figura 3.5.1). Esta perturbación *ac* se aplica típicamente en un amplio rango de frecuencias (de 10 kHz a 1 Hz o menos), de aquí el nombre de “espectroscopia” [127].

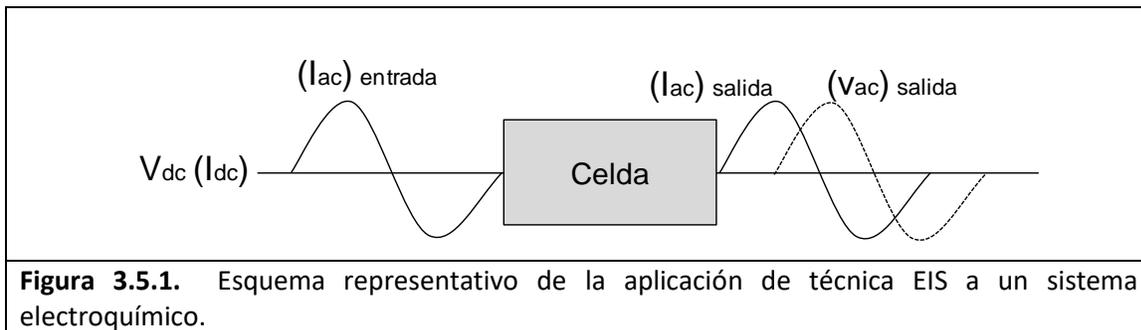


Figura 3.5.1. Esquema representativo de la aplicación de técnica EIS a un sistema electroquímico.

Una señal de corriente sinusoidal de amplitud I_{ac} (ampers) y frecuencia ω (radianes/s) se puede definir como:

$$I(\omega) = I_{ac} * \text{sen}(\omega * t) \quad \text{Ec. (3.5.1)}$$

donde t es tiempo (s). La señal en voltaje ac de salida de la celda electroquímica se puede definir como:

$$V(\omega) = V_{ac} * \text{sen}[(\omega * t) - \theta] \quad \text{Ec. (3.5.2)}$$

donde V_{ac} , es la amplitud de la señal voltaje de salida (volts) y θ es el ángulo de fase (radianes) y representa la diferencia en la fase de las señales sinusoidales voltaje y corriente. En el caso de una señal ac , la “resistencia” de un circuito o dispositivo electroquímico que no es puramente resistivo, será función de la frecuencia de oscilación de la señal de entrada. La ley de Ohm para el caso de corriente alterna se expresa como:

$$Z(j\omega) = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad \text{Ec. (3.5.3)}$$

donde $Z(j\omega)$ es la impedancia compleja y j es el operador imaginario $j \equiv \sqrt{-1}$, lo cual indica que la impedancia es un valor complejo, esto es, que tiene una componente real y una imaginaria. Debe notarse que la componente imaginaria de la impedancia es una cantidad real medible: el término “ j ” es sólo para propósitos de mayor claridad en la escritura y permite la descripción del desfase de los componentes de la impedancia. La relación compleja de la impedancia es implícita por lo que $Z(j\omega)$ se escribe normalmente como $Z(\omega)$. Aunque suele interpretarse a la impedancia como la “resistencia” al paso de la corriente, esta es más general que eso porque toma en cuenta la diferencia de fases entre voltaje y

corriente. La ecuación (3.5.3) también indica que la impedancia depende de la frecuencia a la que es medida, esto es, Z puede cambiar con la frecuencia de de la señal ac .

La ecuación (3.5.3) puede escribirse en notación compleja:

$$Z = Z' + Z'' \quad \text{Ec. (3.5.4)}$$

donde:

$$Z' = \text{Re}(Z) = |Z| \cos \theta; \quad \text{componente real (en fase) de la impedancia} \quad \text{Ec. (3.5.5)}$$

$$Z'' = \text{Im}(Z) = |Z| \sin \theta; \quad \text{componente imaginaria (fuera de fase) de la impedancia} \quad \text{Ec. (3.5.6)}$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}; \quad \text{magnitud de la impedancia} \quad \text{Ec. (3.5.7)}$$

$$\text{y } \theta = \tan^{-1} (Z''/Z') \quad \text{Ec. (3.5.8)}$$

Debe notarse que la original variación respecto al tiempo de V e I , indicada por las ecuaciones (3.5.1) y (3.5.2) ha desaparecido en las ecuaciones (3.5.4) a (3.5.8), por lo que la impedancia a una frecuencia fija es en sí misma invariable en el tiempo tanto como el sistema lo sea en sí mismo también [127].

3.5.2. Circuitos equivalentes

Aun cuando se han desarrollado modelos físicos para representar la respuesta de impedancia de celdas de combustible tipo PEM [128-136], estos suelen ser una representación simplificada del sistema real (p. e. 1-D), aplicables sólo a ciertas condiciones (p. e. circuito abierto) y suelen ser complejos, requiriendo de recursos computacionales significativos para su implementación [127]. De hecho, un modelo físico-eléctrico detallado de todos los procesos que pueden ocurrir en el estudio de un material-electrodo es inalcanzable, prematuro o quizá demasiado complicado para garantizar su uso inicial [126]. Una aproximación alternativa es tratar de explicar, entender y extraer propiedades físicas significativas del sistema electroquímico a partir del modelado de datos experimentales de impedancia mediante un circuito equivalente integrado por componentes ideales como resistores, capacitores, inductores y circuitos de elementos distribuidos.

3.5.2.1. Elementos eléctricos puros

A. Resistencia

El elemento eléctrico *resistencia* (R), se expresa en el dominio tiempo en base a la ley de Ohm:

$$V = RI \quad \text{Ec. (3.5.9)}$$

Donde V es la caída de voltaje a través de R e I es la corriente que está pasando por R . En el dominio frecuencia, este componente sólo tiene la parte real:

$$Z_R(\omega) = R \quad \text{Ec. (3.5.10)}$$

En la ecuación (3.5.10), ω es la frecuencia de la señal ac . En un sistema electroquímico, como la celda de combustible tipo PEM, la resistencia incluye: resistencia iónica, resistencia electrónica, resistencia a la transferencia de carga y resistencia a la transferencia de masa. La resistencia iónica, interpretada a partir de la conductividad iónica, típicamente es usada para describir el transporte de iones en las membranas ácido-perfluorosulfonadas, como es el caso de las membranas Nafion®.

La resistencia electrónica, normalmente se usa para describir el movimiento de electrones a través de un medio conductor como cables metálicos o polímeros conductores. En las PEMFC, la resistencia electrónica usualmente es despreciada debido a su valor tan pequeño en comparación con el de la resistencia iónica.

La resistencia a la transferencia de carga es la resistencia que se presenta cuando los electrones cruzan la interfaz electrodo/electrolito. Esta resistencia es dependiente de la reacción, superficie de electrodo y del potencial de electrodo. En general, un incremento de la polarización de la celda, tiene como consecuencia una disminución de la resistencia a la transferencia de carga.

B. Capacitancia

Si una capa de un material no conductor se coloca entre dos electrodos y se hace pasar electricidad a través de este ensamble, ocurrirá un almacenamiento de carga eléctrica en los dos electrodos. A este ensamble se le denomina capacitor y a su capacidad de almacenar carga capacitancia (C), que se define como la carga eléctrica almacenada dividida por la diferencia de voltaje medida entre los dos electrodos:

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad \text{Ec. (3.5.11)}$$

donde Q representa la carga eléctrica, V es la diferencia de voltaje entre los dos electrodos, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, ϵ_r es la constante dieléctrica o permitividad relativa del dieléctrico usado, A es el área del electrodo y d es la distancia entre los electrodos.

La impedancia del capacitor es dada por la siguiente ecuación:

$$Z_c(\omega) = \frac{1}{i\omega C} \quad \text{Ec. (3.5.12)}$$

donde $i = \sqrt{-1}$ y ω es la frecuencia.

En una celda, un capacitor es asociado con regiones espacio-carga polarizadas, tales como la doble capa electroquímica.

C. Inductancia

La inductancia (L) es el campo magnético generado cuando se hace pasar corriente a través de un inductor, típicamente un cable o una bobina. La fuerza del campo magnético se mide en henrios (H). La impedancia de un inductor ($Z_L(\omega)$) es dada por:

$$Z_L(\omega) = i\omega L \quad \text{Ec. (3.5.13)}$$

En la celda de combustible, la inductancia es causada típicamente por las especies adsorbidas en la superficie del electrodo.

3.5.2.2. Elementos dependientes de la frecuencia

A. Resistencia Warburg

La resistencia tipo Warburg (W) representa la resistencia a la transferencia de masa en un proceso electroquímico. Esta "resistencia" es dependiente de la frecuencia y consiste en dos elementos: un resistor y un capacitor. La impedancia de la resistencia Warburg ($Z_W(\omega)$) se escribe como sigue:

$$Z_W(\omega) = \sigma\omega^{-1/2} - i(\sigma\omega^{-1/2}) \quad \text{Ec. (3.5.14)}$$

Definiendo:

$$\sigma = \frac{1}{nFA\sqrt{2}} \left(\frac{\beta_o}{D_o^{1/2}} - \frac{\beta_R}{D_R^{1/2}} \right) \quad \text{Ec. (3.5.15)}$$

$$i = \sqrt{-1} \quad \text{Ec. (3.5.16)}$$

$$\beta_o = \left[\frac{\partial E}{\partial C_o(0,t)} \right]_{i,C_R(0,t)} \quad \text{Ec. (3.5.17)}$$

$$\beta_R = \left[\frac{\partial E}{\partial C_R(0,t)} \right]_{i,C_o(0,t)} \quad \text{Ec. (3.5.18)}$$

Donde:

n : Número de electrones involucrados en el proceso

F : Constante de Faraday (96485 C/mol)

A : Área del electrodo

E : Potencial de la celda (V)

β_o : Componente derivativa relacionada con la especie oxidante

β_R : Componente derivativa relacionada con la especie reductora

D_o : Coeficiente de difusión de la especie oxidante

D_R : Coeficiente de difusión de la especie reductora

$C_o(0,t)$: Concentración en la superficie del electrodo para la reacción de oxidación a cierto tiempo.

C_R : Concentración en la superficie del electrodo para la reacción de reducción a cierto tiempo.

La resistencia tipo Warburg puede considerarse como una resistencia ($R_f = \sigma\omega^{-1/2}$) conectada en serie con un capacitor ($C_f = \sigma\omega^{-1/2}$). Y como la impedancia de la parte real iguala a la imaginaria, la impedancia de Warburg se representa a través de una línea a 45° en el diagrama de Nyquist.

B. Elementos de fase constante

El elemento de fase constante (CPE , por sus siglas en inglés), es un circuito no intuitivo que fue descubierto a través de investigaciones sobre la respuesta de sistemas reales. La impedancia de un CPE está dada por:

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1} (i\omega)^{-n} \quad \text{Ec. (3.5.19)}$$

donde q es un factor de proporcionalidad que tiene valores numéricos y n es el exponente del CPE que describe la desviación. Para valores enteros ($n = 1, 0$ y -1), el CPE representa un

Capacitor (*C*), una Resistencia (*R*) o un Inductor (*L*), respectivamente. Para $n = 0.5$, *CPE* produce una impedancia Warburg.

El *CPE* es un elemento generalizado, que puede representar diferentes propiedades de un sistema real (ver tabla 5.5.1): rugosidad de la superficie, variación de espesor o composición, distribución de corriente no uniforme y distribución de rapidez de reacción (rapidez de reacción heterogénea en la superficie del electrodo) [137].

Tabla 3.5.1. Valores de n no enteros y su relación con propiedades del sistema electroquímico.

n	Variación	Característica que representa el <i>CPE</i>
$n=1-\delta$	$0 < \delta \leq 0.2$	distorsión de la capacitancia debido a la rugosidad del electrodo o distribución/acumulación de portadores de carga.
$n=0.5\pm\delta$	$0 < \delta \leq 0.1$	<i>CPE</i> se relaciona con difusión, con desviación respecto a la segunda ley de Fick.
$n=0\pm\delta$	$0 < \delta \leq 0.2$	<i>CPE</i> representa una resistencia distorsionada
$n<0$		Describe energía inductiva acumulada

3.5.2.3. Elementos dependientes de la frecuencia “acotados”

A. Resistencia Warburg acotada

El elemento Warburg acotado (*AcW*) describe la difusión linear en una capa homogénea de espesor finito. Su impedancia se escribe como:

$$Z_{AcW}(\omega) = \sigma(i\omega)^{-1/2} \tanh\left(\frac{i\omega R_o^2}{\sigma^2}\right)^{1/2} \quad \text{Ec. (3.5.20)}$$

donde σ (Ωs^{-1}) y R_o (Ω) son dos elementos estructuralmente independientes. A altas frecuencias ($\omega \rightarrow \infty$), el *AcW* muestra el comportamiento de un elemento Warburg clásico. A bajas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$), este tiende a un valor finito.

B. CPE acotado

Un elemento *CPE* acotado (*AcCPE*) describe la impedancia de una capa homogénea limitada con comportamiento de un *CPE*. Su impedancia se escribe como:

$$Z_{AcCPE}(\omega) = q^{-1}(i\omega)^{-n} \tanh R_o q(i\omega)^n \quad \text{Ec. (3.5.21)}$$

donde q , n y R_o son los parámetros estructurales del elemento CPE acotado [137].

3.5.2.4. Circuitos equivalentes básicos aplicables a PEMFC

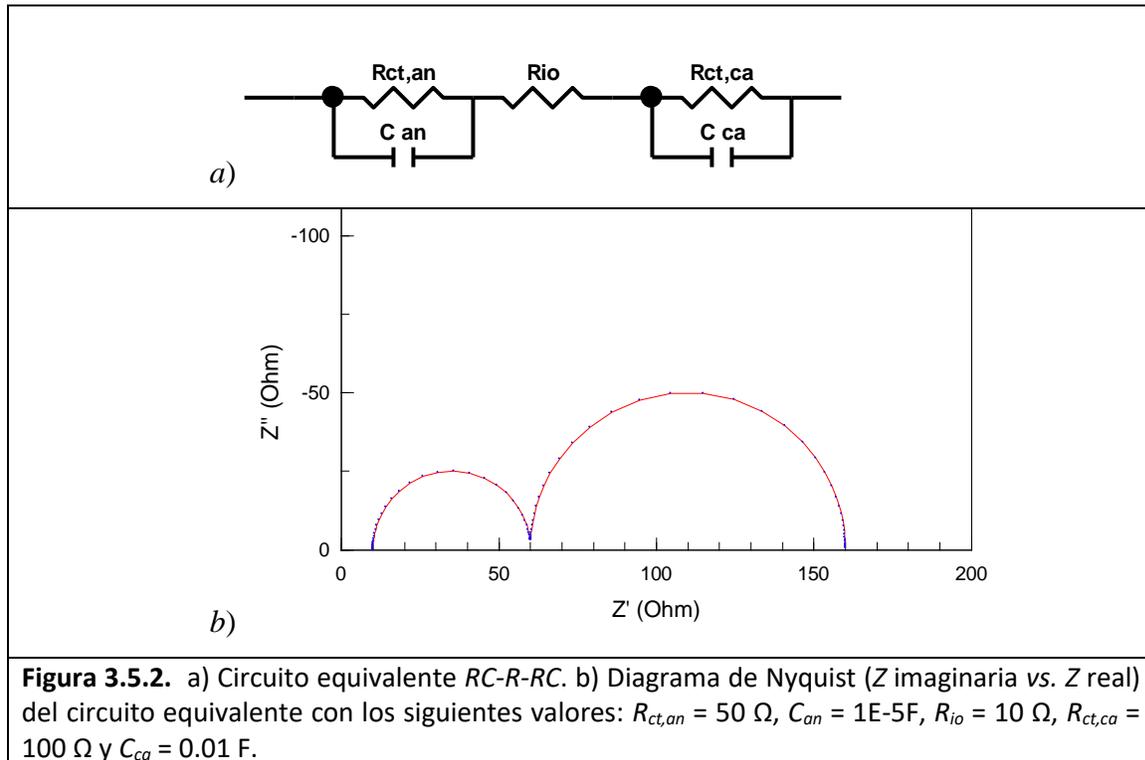
A partir de la aplicación de la técnica EIS en el estudio de la difusión de gases en electrodos porosos a principios de la década de los 80's, se ha observado una creciente diversificación de su gama de aplicaciones en diferentes sistemas electroquímicos. Tan solo en el campo de las celdas de combustible tipo PEM, la técnica EIS se ha usado ampliamente como herramienta de diagnóstico y caracterización para lograr un mejor entendimiento de estos sistemas desde el punto de vista de diseño y operación [138]:

- Optimización de la fabricación de ensambles membrana-electrodo (MEA)
 - Carga de catalizador
 - Concentración de politetrafluoroetileno (PTFE)
 - Carga de Nafion
 - Estructura de electrodos compuestos
 - Espesor de membrana
 - Método de fabricación
- Optimización de condiciones de operación
 - Humidificación de gases alimentados
 - Tipo de gases alimentados (H_2/O_2 , $H_2/Aire$)
 - Temperatura
 - Presión y velocidad de flujo
- Resistencia de membrana
- Contaminación
- Resistencia en conjuntos de celdas
- EIS localizada (celdas segmentadas)

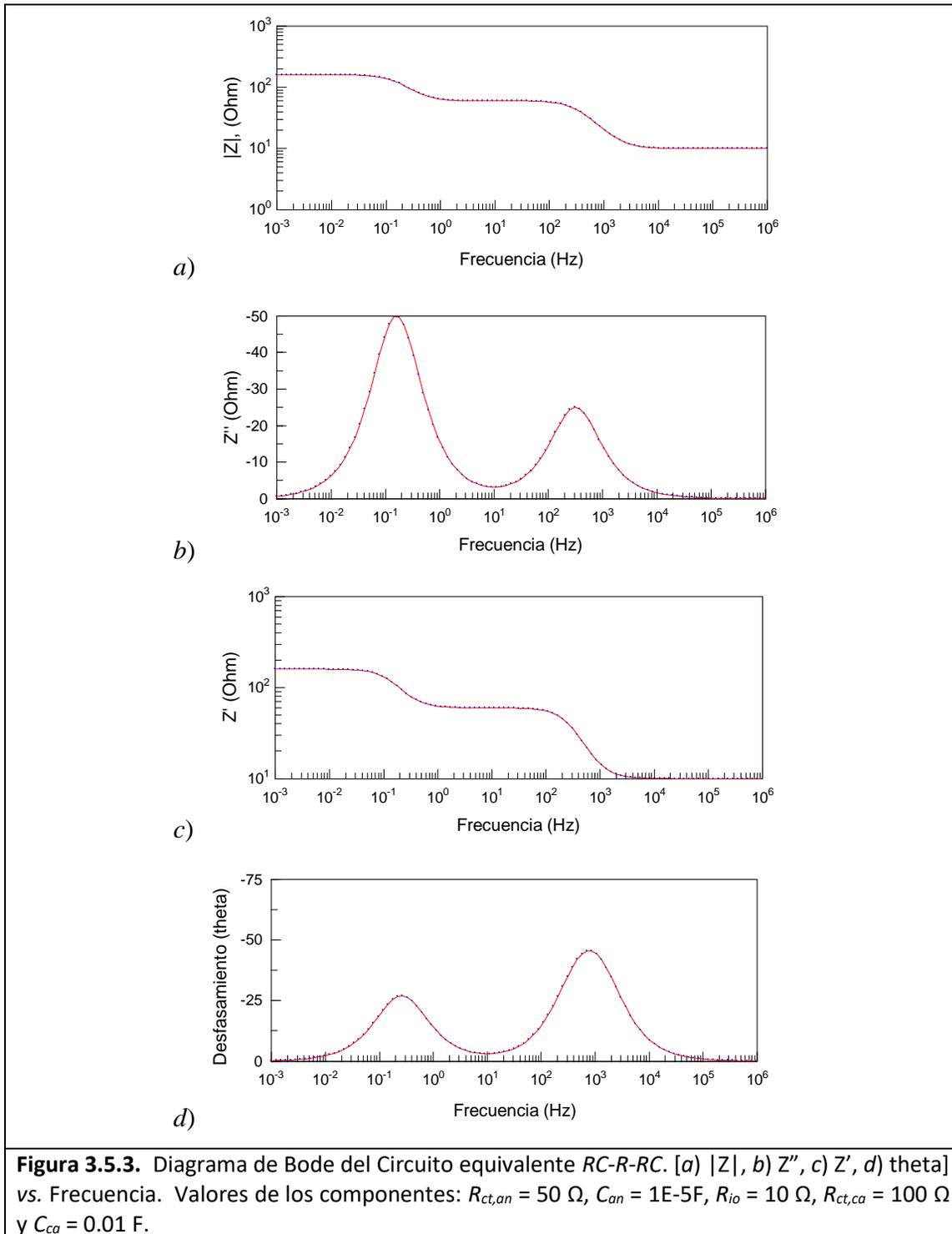
Visto esto de una manera general, la aplicación de la técnica EIS como herramienta de diagnóstico de celdas de combustible tipo PEM, se lleva a cabo en dos campos: uno enfocado a la evaluación de los componentes antes de ser ensamblados y el otro a su evaluación una vez que han sido ensamblados en una celda de combustible. Los primeros suelen llevarse a cabo en una media celda (o celda electroquímica), por lo que se les conoce como estudios *ex-situ*; por su parte los segundos suelen llevarse a cabo en una celda completa o incluso en un conjunto de celdas y suele llamárseles evaluaciones *in-situ* [2].

La interpretación y análisis de las respuestas de impedancia de los diferentes sistemas antes mencionados a partir de un circuito equivalente, obliga en la mayoría de los casos a plantear uno particular para cada tipo de sistema en estudio.

En el caso de pruebas EIS *in-situ* en celdas PEM, en el que se analizan las condiciones de operación de esta, varios autores [138-140] han coincidido en representar a este sistema electroquímico a través de un circuito equivalente básico, compuesto de elementos ideales como el que se muestra en la figura 3.5.2a: una resistencia ($R_{ct,an}$) conectada en paralelo con un capacitor (C_{an}), al cual se le conoce como circuito RC (en este caso RC_{an}), estos a su vez están conectados en serie con una nueva resistencia (R_{io}), conectada en serie con otro circuito RC_{ca} . En este caso $R_{ct,an}$, representa la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito del lado del ánodo; C_{an} , representa la capacitancia de la doble capa eléctrica formada en esta misma interfaz; R_{io} representa la resistencia iónica o resistencia del electrolito al transporte de iones; y $R_{ct,ca}$ y C_{ca} representan también la resistencia a la transferencia de carga y capacitancia de la doble capa eléctrica, respectivamente, pero del lado del cátodo. En la figura 3.5.2b, se puede ver la señal de impedancia que produce este circuito, representada en un diagrama tipo Nyquist, cuando se simula bajo los siguientes parámetros: $R_{ct,an} = 50 \Omega$, $C_{an} = 1E-5F$, $R_{io} = 10 \Omega$, $R_{ct,ca} = 100 \Omega$ y $C_{ca} = 0.01 F$ [2]. En un análisis más completo de la respuesta producida por este circuito, suele presentarse el diagrama de Bode [127], en el que suele graficarse el valor absoluto de la impedancia ($|Z|$), la componente imaginaria (Z''), la componente real (Z') o el ángulo de desfase de la señal (θ) en función de la frecuencia, como lo muestran las figuras 3.5.3a, b, c y d, respectivamente. La representación de la respuesta de impedancia de un sistema electroquímico en un diagrama tipo Bode, permite identificar información adicional característica del sistema, que difícilmente se puede observar en uno tipo Nyquist.



Para lograr una mejor correlación de los resultados obtenidos del análisis de sistemas reales, algunos autores han propuesto modificaciones a partir del circuito ($RC-R-RC$): Juhl Andeasen y colaboradores [141], proponen el uso de un circuito equivalente como el mostrado en la figura 3.5.4, el cual está conformado por un resistor ($R\Omega$), para considerar la conducción de electrones y protones; un inductor (L) en paralelo con un resistor (R_L), para describir el comportamiento inductivo a altas frecuencias y tres pares tipo RC conectados en serie, para describir los tres semicírculos capacitivos que pueden observarse en un espectro de impedancia de una celda de combustible. Para los semicírculos de alta frecuencia (HF) y frecuencia intermedia (IF), los capacitores (C) han sido cambiados por un CPE con la intención de lograr una mejor correlación. La inclusión de un tercer semicírculo a altas frecuencias ha sido sugerido también por otros autores, quienes proponen que este se relaciona con la estructura de la capa catalítica [143] o con efectos distribuidos de resistencia en el electrodo dentro de la capa catalítica [144]. Algunos autores han decidido no considerar este semicírculo que aparece a altas frecuencias por no corresponder a los objetivos de su estudio [138] y en muchos de los casos simplemente no aparece en las mediciones reales debido a las condiciones de operación bajo las cuales se llevan a cabo estas [124].



Por otra parte, X. Yuan y colaboradores, [138], encontraron que bastaba sustituir los capacitores del circuito básico por CPE 's y asociar una de las R_{ct} 's a la resistencia al transporte

de masa (R_{mt}), para lograr una mejor correlación de sus resultados experimentales obtenidos, principalmente cuando aparecía el segundo semicírculo a bajas frecuencias, relacionado con problemas difusivos o de transporte de masa a altas densidades de corriente (Figura 3.5.5). Este mismo circuito equivalente fue usado por X. Yan [142], S. Asghari [145] y M. Kumagai [146], logrando buena correlación con sus resultados experimentales.

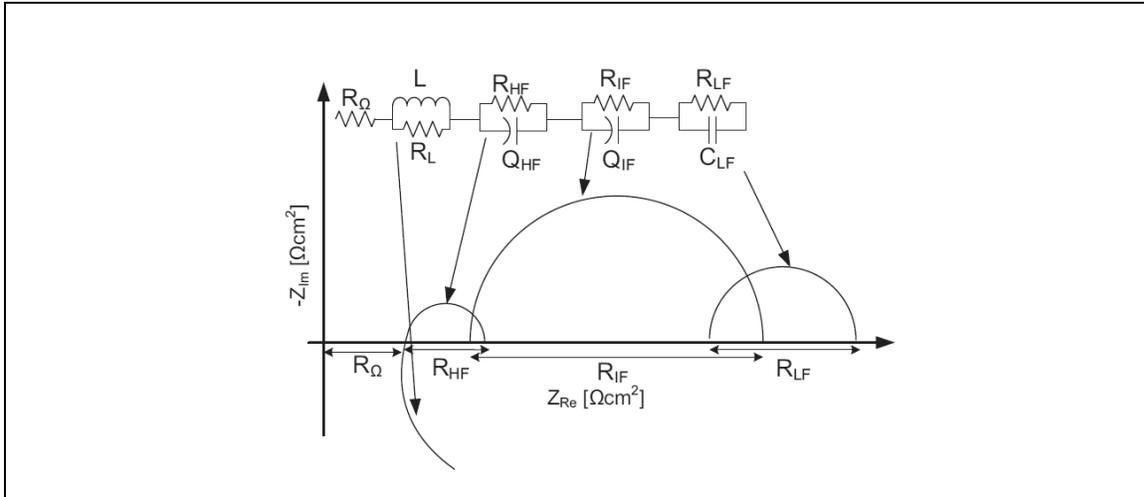


Figura 3.5.4. Circuito equivalente propuesto por Juhl Andeasen y colaboradores [141]. Conformado por un resistor (R_{Ω}), un inductor (L) en paralelo con un resistor (R_L) y tres pares tipo RC conectados en serie. En los semicírculos de alta frecuencia (HF) y frecuencia intermedia (IF), los capacitores (C) han sido cambiados por un CPE .

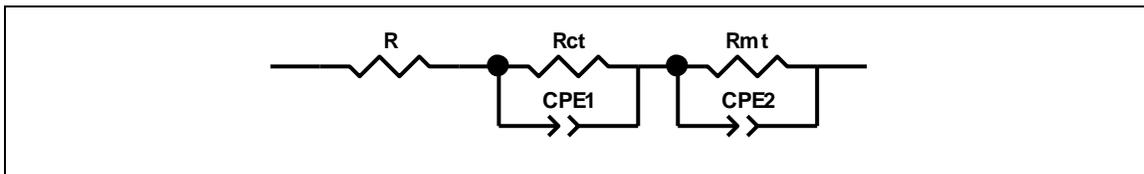
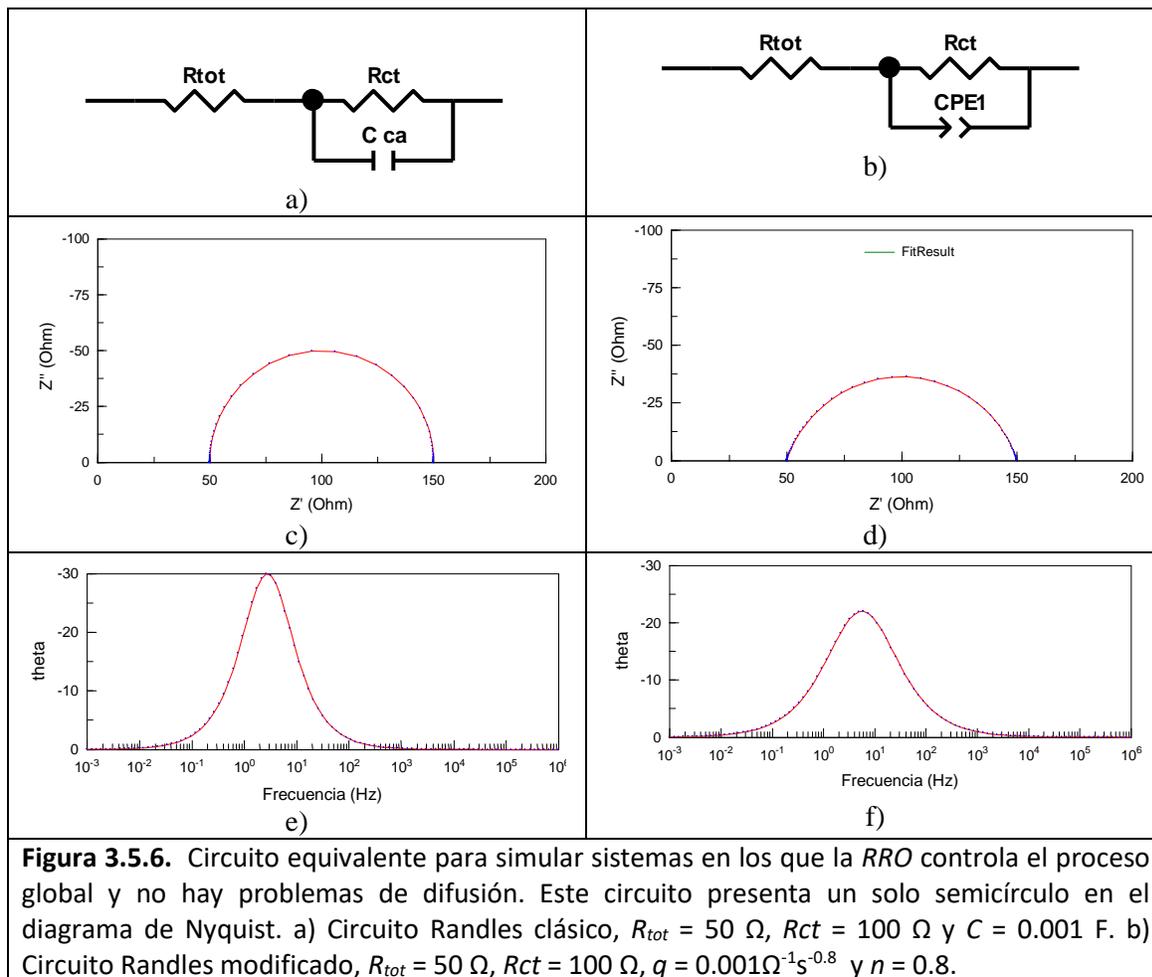


Figura 3.5.5. Sustitución de los capacitores (C) por CPE 's en el circuito equivalente básico y asociación de R_{ct} a R_{mt} ; modificación propuesta por X. Yan y colaboradores [138].

El comportamiento más simple de una PEMFC, en términos de impedancia, muestra un solo semicírculo en el diagrama de Nyquist. Este único semicírculo, a menudo llamado “semicírculo cinético” ocurre cuando el proceso de electrodo es dominado sólo por la cinética de la reacción superficial de reducción de oxígeno (RRO) [124,138-139] y no existen problemas de difusión finita o infinita [140]. En estos casos, es suficiente el uso de un circuito Randles clásico (figura 3.5.6a) o Randles modificado mediante la sustitución de C por un CPE

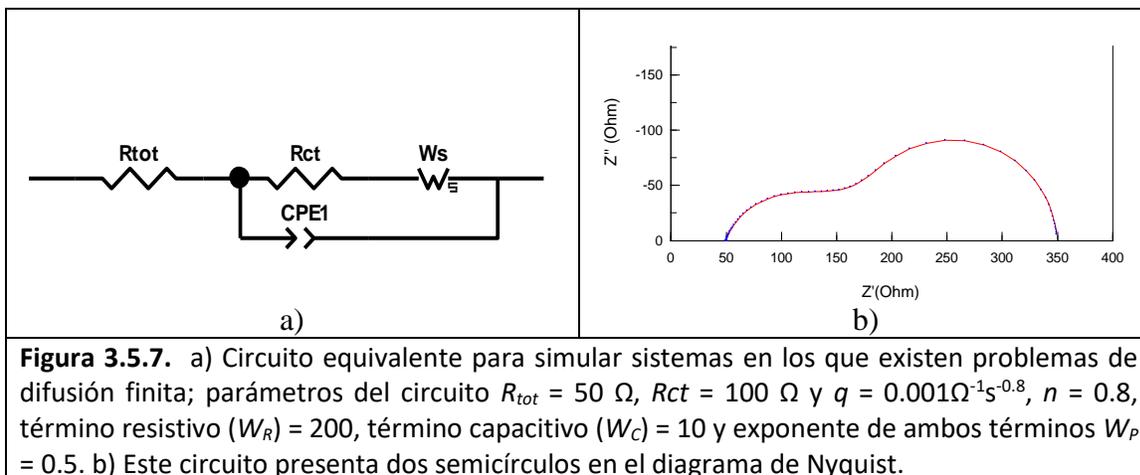
(figura 3.5.6b). Esta sustitución de un componente tipo C (capacitor de superficie plana) por un CPE (superficie no plana) es justamente para lograr una mejor similitud con el tipo de sistema que se está estudiando, en este caso, un catalizador discontinuo y con superficie no plana (cristales de platino disperso en un soporte poroso) en el que en principio existe una distribución de los valores de sus propiedades físicas [147], es decir, la capacitancia debida a la doble capa eléctrica está distribuida a lo largo de los poros en el electrodo poroso [148].



Para este circuito, la intersección con el eje real a altas frecuencias del espectro de impedancia en el diagrama de Nyquist, representa la resistencia óhmica total de la celda (R_{tot}), que puede definirse como la suma de contribuciones de resistencias de contacto eléctrico entre componentes y resistencia óhmica de componentes de la celda como la membrana, capa catalítica, difusor y placas bipolares [149]. El diámetro del semicírculo

cinético, es una medida de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) de la reacción de reducción de oxígeno. Este único semicírculo característico es un muy buen indicador de las propiedades del cátodo, tales como área superficial de catalizador, carga de catalizador y utilización de catalizador [150]. Experimentalmente, si se busca estudiar el comportamiento cinético del cátodo, uno puede hacer mediciones de impedancia a bajos sobrepotenciales usando hidrógeno puro en el compartimento anódico para minimizar el efecto del ánodo, y oxígeno puro o altos flujos de aire en el compartimento catódico para minimizar los efectos de transporte de masa en el cátodo; usualmente bajo estas condiciones experimentales, en el diagrama de Nyquist sólo se produce un semicírculo, el semicírculo cinético. Este semicírculo único, puede usarse para estudiar directamente el comportamiento cinético del cátodo de la celda, sin complicaciones adicionales [139].

Por otro lado, si el sistema electroquímico en estudio presenta problemas de difusión, suele incluirse un componente adicional al circuito equivalente Randles modificado, para describir esta nueva condición; este componente es conocido como resistencia tipo Warburg de difusión finita (figura 3.5.7). En el caso de las celdas de combustible tipo PEM, los problemas de difusión suelen presentarse bajo condiciones experimentales como altas densidades de corriente, bajos flujos de gas oxidante, inundación de cátodo por agua líquida o alguna otra que produzca problemas de transporte de masa significativos [125,147,151]. El espectro de impedancia producido por una celda de combustible bajo alguna de estas condiciones, generalmente consiste en dos semicírculos: uno de alta frecuencia asociado a la resistencia a la transferencia de carga y el de baja frecuencia asociado a procesos de transporte de masa, que a diferencia del caso de los electrodos planos en solución, el proceso de transporte de masa en electrodos porosos usualmente produce un semicírculo más que una línea recta [139].



3.5.3. Limitaciones y validez de mediciones EIS

Aun cuando la técnica EIS ofrece muchas ventajas para el diagnóstico de celdas de combustible, existen dificultades claras para su aplicación como método experimental y la posterior correlación de los datos obtenidos con un modelo para la extracción de parámetros electroquímicos relevantes. Las limitaciones de la técnica EIS, derivan de los variados requerimientos que se necesitan para obtener un espectro de impedancia válido. La precisión de las mediciones EIS no dependen sólo de una buena instrumentación, sino también de los procedimientos de operación. Teóricamente, hay tres requisitos básicos para las mediciones de impedancia AC: linealidad, estabilidad y causalidad.

A. Linealidad

La amplitud de la señal AC debe ser suficientemente baja para asegurar que la respuesta de la celda electroquímica se comporta linealmente. Una perturbación del sistema electroquímico usando un voltaje o corriente puede resultar en un desplazamiento del estado estable. La velocidad con la cual el sistema transita un estado estacionario a uno nuevo, depende fuertemente de parámetros cinéticos, tales como resistencia a la transferencia de carga, coeficientes de difusión, constantes de rapidez de reacción y capacitancia de la doble capa. Por lo tanto, si la velocidad del movimiento de un estado a otro es demasiado lento, el sistema se declara como no lineal [152].

Cuando aplicamos EIS a un sistema, la respuesta de este debe ser una función lineal o cuasi-lineal de la perturbación aplicada para lograr un análisis matemático válido. Sin embargo, solo pocos sistemas son en realidad lineales, por lo que es necesario aproximarlos a uno lineal usando pequeñas amplitudes en la señal de perturbación durante las mediciones (p. ej. Amplitudes de voltaje menores a 10 mV). En la práctica, se debe considerar el compromiso entre linealidad y precisión. Si la señal es demasiado pequeña, esta puede perderse en el ruido, teniendo como resultando muy baja precisión.

Para saber cuál sistema es lineal y cual no, se puede usar la teoría de sistemas lineales (LTS, por sus siglas en inglés) [153]. La teoría LTS, consiste en evaluar dos propiedades básicas del sistema: homogeneidad y aditividad:

- *Homogeneidad.* Si al duplicar la señal de entrada, la respuesta de salida es también duplicada, podemos decir que el sistema es lineal.
- *Aditividad.* Primero, se aplica un estímulo S1 al sistema y se mide la respuesta eléctrica del sistema. En seguida se aplica al sistema un segundo estímulo S2

ligeramente diferente al primero y se mide también la respuesta del sistema. Finalmente se aplica una señal al sistema equivalente a $S1+S2$. Si el sistema es lineal, entonces la respuesta medida será justamente la suma de las respuestas obtenidas cuando se aplicó $S1$ y $S2$ de manera separada.

B. Estabilidad

Medir un espectro EIS requiere de cierto tiempo, especialmente si la medición se hace en la región de baja frecuencia. Para validar el espectro de impedancia, el sistema debe mantenerse estable durante el tiempo en que se desarrolla la medición de impedancia. En el caso de una celda, esta puede cambiar por la adsorción de impurezas de la solución, formación de capas de óxido, incremento de los productos de reacción en la solución, degradación de recubrimientos y cambios de temperatura. La aplicación de herramientas estándar de EIS a un sistema que no está en estado estable, puede producir resultados altamente imprecisos.

Para lograr el estado estable de una PEMFC, se deben considerar ciertas acciones antes de iniciar cada medición de impedancia. Por ejemplo, Wagner [140] pre-polariza la celda por lo menos 15 min al potencial al cual se hace la medición. La densidad de corriente presentada antes y después de la medición se toman como prueba de la estabilidad del sistema durante la medición. Guo *et al.* [130] operó la celda de combustible a 0.6 V por 20 horas para alcanzar el estado estable en la corriente de operación. Pickup *et al.* [154] operó una celda de combustible H_2/O_2 por 30 minutos a 0.5 V antes de llevar a cabo sus mediciones de impedancia.

C. Causalidad

La salida o respuesta del sistema, debe ser causada sólo por la perturbación de entrada. Sin embargo, la ausencia de linealidad o estabilidad no impide la obtención de una señal de salida. Por lo tanto, es necesario tazar la validez de los datos de impedancia obtenidos, especialmente cuando el sistema en estudio es nuevo.

Para sistemas lineales, la fase y la amplitud de la impedancia se relacionan entre sí. Consecuentemente, si se conoce la dependencia con la frecuencia de la fase, es posible calcular la amplitud de la impedancia como una función de la frecuencia. De manera similar, se puede deducir la dependencia con la frecuencia de la fase a partir de conocer la de la amplitud. Este cálculo es posible llevarlo a cabo mediante transformadas de Kramers-Kronig.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd Edition. England: Ed. John Wiley, (2003).
2. X. Zi Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. Fundamentals and applications*, Ed. Springer, (2010).
3. F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Sustainable World series, edited by Richard C. Dorf. USA: Elsevier Science and Technology Books, (2005).
4. D. A. Harrington and B.E. Conway, *ac Impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates I. Kinetic theory*, *Electrochimica Acta*, Volume 32, Issue 12, Pages 1703-1712 (1987).
5. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 138, No. 8, pp. 2334-2342 (1991).
6. T. A. Zawodzinski, M. Newman, L. Sillerud, S. Gottesfeld, Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 95, p. 6040 (1991).
7. T. A. Zawodzinski, C. Lopez, R. Jestel, J. Valerio, S. Gottesfeld, A comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, p. 1981 (1993).
8. T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, F. Uribe, S. Gottesfeld, Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications, *Solid State Ionics*, Vol. 60, p. 199 (1993).
9. S. Gottesfeld, T. A. Zawodzinski, Polymer Electrolyte Fuel Cell, in R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, C. W. Tobias (editors), *Advances in electrochemical Science and Engineering*, Vol. 5, Ed. Wiley-VCH, New York (1997).
10. T. A. Zawodzinski, *Membranes Performance and Evaluation*, NSF Workshop on Engineering Fundamentals of Low Temperature PEM Fuel Cells (Arlington, VA, November 2001) ([http://electrochem.cwru.edu/NSF/presentations/NSF Tom-Zawodzinsk Membranes.pdf](http://electrochem.cwru.edu/NSF/presentations/NSF_Tom-Zawodzinsk_Membranes.pdf)).
11. M. Amjadi, S. Rowshanzamir, S.J. Peighambari, S. Sedghi, Preparation, characterization and cell performance of durable nafion/SiO₂ hybrid membrane for high-temperature polymeric fuel cells, *Journal of Power Sources*, 210, 350-357 (2012).
12. V. Singaram, J. K. Hyoung, Y. L. Sang, Operation of a proton exchange membrane fuel cell under non-humidified conditions using a membrane-electrode assemblies with composite membrane and electrode, *Journal of Power Sources*, 167, 325-329 (2007).
13. B. Thoben, A. Siebke, *Influence of different gas diffusion layers on the water management of the PEFC cathode*, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 7, 13-20 (2004).

14. H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, *Influence of different gas diffusion layers on the water management of polymer electrolyte unitized reversible fuel cell*, 218th ECS Meeting (2010).
15. G. Lin, T. V. Nguyen, *Effect of thickness and hydrophobic polymer content of the gas diffusion layer on electrode flooding level in a PEMFC*, *J. Electrochem. Soc.*, 152, No. 10, A1942-A1948 (2005).
16. F. Loyola, U. Cano, *Determining cathodic healthy flows for correct water management of a PEM fuel cell*, en el IEA Annex XVI Technical Experts Workshop 2008, Svendborg, Denmark, 29-30, Mayo (2008).
17. F. Loyola, U. Cano, *Determinación del flujo estequiométrico de gas oxidante para el óptimo balance de agua al interior de una celda de combustible tipo PEM*, memorias del VIII Congreso de la SMH, D. F., Septiembre (2008).
18. A. Kumar, R. G. Reddy, *Materials and design development for bipolar/end plates in fuel cells*, *J. of Power Sources*, 129, 62-67 (2004).
19. X. Li, I. Sabir, *Review of bipolar plates in PEM fuel cells: flow-fields designs*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30, 259-371 (2005).
20. A. Hermman, T. Chaudhuri, P. Spagnol, *Bipolar plate for PEM fuel cells: A review*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30, 1297-1302 (2005).
21. X. Zi Yuan, H. Wang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, *Bipolar plates for PEM fuel cells-From materials to processing*, *J. of New Materials for Electrochemical Systems*, 8, 257-267 (2005).
22. X. Li, I. Sabir, J. Park, *A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal*, *J. of Power Sources*, 163, 933-942 (2007).
23. H. Tawfik, Y. Hung, D. Mahajan, *Metal bipolar plates for PEMF fuel cells: A review*, *J. of Power Sources*, 163, 755-767 (2007).
24. T. A. Zawodzinski, C. Deroiun, S. Radzinski, R. J. Sherman, T. Springer, S. Gottesfeld, *Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes*, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, p. 1041 (1993).
25. T. A. Davis, J. D. Genders, D. Pletcher, *Ion permeable membranes*, The electrochemical Consultancy, Romsey, U.K. (1997).
26. S. C. Yeo, A. Eisenberg, *Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers*, *Journal of Applied polymer Science*, Vol. 21, p. 875 (1977).
27. G. A. Eisman, *The physical and mechanical properties of a new perfluorosulfonic acid ionomer for use as a separator/membrane in proton exchange processes*, in J. W. Zee, R. E. White, K. Kinoshita, H. S. Burney (editors), *Diaphragms, Separators, and*

- Ion Exchange Membranes*, in *the Electrochemical Society*, PV 86-13 (Pennington, NJ) pp. 156-171 (1986).
28. M. Verbruge, Methanol Diffusion in Perfluorinated Ion-Exchange Membranes, *J. of the Electrochemical Society*, Vol. 136, p.417 (1989).
 29. C. Francia, V. S. Ijeri, S. Specchia, P. Spinelli, Estimation of hydrogen crossover through Nafion membranes in PEMFCs, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 1833-1839 (2011)
 30. S. Dutta, S. Shimpalee, J.W. V. Zee, Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell, *Int. Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 44, pp. 2029-2042 (2001).
 31. N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, M.R. von Spakovsky, A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport, *Journal of Power Sources*, Vol. 128, pp. 173-184 (2004).
 32. S. Shimpalee, S. Greenway, J. W. Van Zee, The impact channel path length on PEMFC flow-field design, *J. of Power sources*, 160, 398–406 (2006).
 33. X. D. Wang, Y. Y. Duan, W. M. Yan, X. F. Peng, Local transport phenomena and cell performance of PEM fuel cells with various serpentine flow field designs, *Journal of Power Sources*, 175, 397-407 (2008).
 34. D. Gerteisen, T. Heilmann, C. Ziegler, Modeling the phenomena of dehydration and flooding of a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources* 187, 165–181 (2009).
 35. F. Chen, M. H. Chang, C.F. Fang, Analysis of water transport in a five-layer model of PEMFC, *Journal of Power Sources*, 164, 649–658 (2007).
 36. U. Pasaogullari, C. Y. Wang, Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (3) A399-A406 (2004).
 37. A. Kumar, R. G. Reddy, Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. of Power Sources*, 113, 11-18 (2003)
 38. V. Mehta, J. Smith, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *J. Power Source* 114, 32-53 (2003).
 39. D. S. Watkins, K.W. Direcks, D. G. Epp, Fuel cell fluid flow field plate, U.S. patent No. 5,108,849 (1992).
 40. R. H. Marvin, C. M. Carlstrom, Fuel cell fluid flow plate for promoting fluid service, U.S. patent No. US6500580 B1 (2002).
 41. D. Frank, N. I. Joos, X. Chen, S. Sorbera, Flow field plate arrangement, U.S. Patent No. 0069749 A1 (2005).

42. D. Frank, N. I. Joos, Flow field plate arrangement, U.S. Patent No. 0210855 A1 (2006).
43. A. Kazim, H.T. Liu, P. Forges, Modelling of performance of PEM fuel cell with conventional and interdigitated flow fields, *J. Appl. Electrochem* 29, 1409-1416 (1999).
44. M. Abdou, P. Andrin, K. Bisaria, Fluid flow-fields for electrochemical devices, U. S. Patent No. 7097931 B2, (2006).
45. M. C. Turpin, A. R. Chapman, Flow field plate geometries, U. S. Patent No. 0221152 A1, (2005).
46. M. K. Debe, T. Herdtle, Flow field, U. S. Patent No. 6,780,536 B2, (2004).
47. G. R. Woodcock, F. Issacci, T. J. Rehg, Fuel cell flow field design, U. S. Patent No. 0265675 A1, (2004).
48. H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Songa, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, A. Mazzab, A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 178, 103–117 (2008).
49. G. Velayutham, J. Kaushik, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, Effect of PTFE Content in Gas Diffusion Media and Microlayer on the Performance of PEMFC Tested under Ambient Pressure, *Fuel Cells* 7, 314 (2007).
50. W. He, Two-phase flow and electrode flooding in PEM fuel cell electrodes, Thesis, University of Kansas, 2003.
51. C. Song, Y. Tang, J.L. Zhang, J. Zhang, H.Wang, J. Shen, S. McDermid, J. Li, P. Kozak, PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23–120 °C, *Electrochim. Acta* 52, 2552 (2007).
52. J.S. Yi, J. Deliang Yang, C. King, Water management along the flow channels of PEM fuel cells, *AIChE J.* 50, 2594 (2004).
53. D.P. Wilkinson, H.H. Voss, K. Prater, Water management and stack design for solid polymer fuel cells, *J. Power Sources* 49, 117 (1994).
54. J. St-Pierre, D.P. Wilkinson, S. Knights, M. Bos, Relationships between Water Management, Contamination and Lifetime Degradation in PEFC, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 3, 99 (2000).
55. X.G. Yang, N. Burke, C.Y.Wang, K. Tajiri, K. Shinohara, Simultaneous Measurements of Species and Current Distributions in a Polymer Electrolyte Fuel Cell under Low-Humidity Operation, *J. Electrochem. Soc.* 152, A759–A766 (2005).
56. J. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, S. Gottesfeld, J.Sabir, *Electrochem. Soc.* 140, 1041 (1993).

57. H.-S. Kim, T.-H. Ha, S.-J. Park, K. Min, M. Kim, Proceedings of the FUELCELL 2005, Third International Conference of Fuel Cell Science, Engineering and Technology, p. 1, (2005).
58. G.J.M. Janssen, M.L.J. Overvelde, Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: measurements of the effective drag coefficient, *J. Power Sources* 101, 117 (2001).
59. G. Maggio, V. Recupero, L. Pino, Modeling polymer electrolyte fuel cells: an innovative approach, *J. Power Sources* 101, 275 (2001).
60. D.L. Wood, J.S. Yi, T.V. Nguyen, Effect of Direct Liquid Water Injection and Interdigitated Flow Field on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Electrochim. Acta* 43, 3795 (1998).
61. M.S. Wilson, C. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Proceedings of the Second International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells, vol. II, Pennington, USA (1998).
62. C.Y. Wang, Fundamental Models for Fuel Cell Engineering, *Chem. Rev.* 104, 4727 (2004).
63. T.V. Nguyen, G. Lin, H. Ohn, D. Hussey, D. Jacobson, M. Arif, *ECS Trans.* 3 (2006) 415.
64. H. Ohn, T.V. Nguyen, D. Jacobson, D. Hussey, M. Arif, *ECS Trans.* 1, 481 (2006).
65. S. Shimpalee, U. Beuscher, J.W. Van Zee, Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6748.
66. D. Cheddie, N. Munroe, Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling, *J. Power Sources*, 147:72–84 (2005).
67. K. Haraldsson, K. Wipke, Evaluating PEM fuel cell system models, *J. Power Sources*, 126:88–97 (2004).
68. N. Djilali, Computational modelling of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells: challenges and opportunities, *Energy*, 32:269–80 (2007).
69. A. Z. Weber, J. Newman, Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells, *Chem. Rev.*, 104:4679–726 (2004).
70. C. Y. Wang, Fundamental models for fuel cell engineering, *Chem. Rev.*, 104:4727–66 (2004).
71. K. Z. Yao, K. Karan, K. B. McAuley, P. Oosthuizen, B. Peppley, T. Xie, A review of mathematical models for hydrogen and direct methanol polymer electrolyte membrane fuel cells, *Fuel Cells*, 4:3–29 (2004).
72. A. Biyikoglu A. Review of proton exchange membrane fuel cell models. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 30:1181–212 (2005).

73. A. Faghri, Z. Guo, Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 48:3891–920 (2005).
74. COMSOL Multiphysics (FEMLAB) Software, See also [/http://www.comsol.com](http://www.comsol.com).
75. C. Siegel, Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells, *Energy* 33, 1331– 1352 (2008).
76. B. Sundén, M. Faghri, *Transport phenomena in fuel cells—series: developments in heat transfer*, Southampton: WIT Press; (2005).
77. S. Shimpalee, S. Dutta, W. K. Lee, J. W. van Zee, Effect of humidity on PEM fuel cell performance, Part II—Numerical simulation, In: White LC, editor, *Proceedings of the 1999 ASME IMECE conference*, Nashville, USA, (1999).
78. S. Shimpalee, S. Dutta, J. W. van Zee, Numerical prediction of local temperature and current density in a PEM fuel cell, In: Kim JH, editor, *Proceedings of the 2000 ASME IMECE conference*, Orlando, USA (2000).
79. S. Dutta, S. Shimpalee, J. W. van Zee, Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells, *J. Appl. Electrochem*, 30, 135-146 (2000).
80. S. Shimpalee, S. Dutta, Numerical prediction of temperature distribution in PEM fuel cells, *Numer. Heat Transfer—Part A*, 38, 111–128 (2000).
81. S. Dutta, S. Shimpalee, J. W. van Zee, Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 44, 2029-2042 (2001).
82. T. Zhou, H. Liu, A general three-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Trans. Phenom.*, 3, 177–198 (2001).
83. T. Berning, D. M. Lu, N. Djilali, Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in PEM fuel cells, *J. Power Sources*, 106, 284 294 (2002).
84. T. Berning, N. Djilali, Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell—a parametric study, *J. Power Sources*, 124, 440-452 (2003).
85. T. Berning, N. Djilali, A 3D, multiphase, multicomponent model of a cathode and anode of a PEM fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A1589-1598 (2003).
86. A. Kumar, R. G. Reddy, Effect of the channel dimensions and shape in the flow field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 113, 11–18(2003).
87. A. Kumar, R. G. Reddy, Modeling of polymer electrolyte membrane fuel cell with metal foam in the flow-field of the bipolar/end plates, *J. Power Sources*, 114, 54–62 (2003).

88. D. Natarajan, T. V. Nguyen, Three-dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of a PEMFC, *J. Power Sources*, 115, 66–88 (2003).
89. P. W. Li, L. Schaefer, Q. M. Wang, T. Zhang, M. K. Chyu, Multi-gas transportation and electrochemical performance of a polymer electrolyte fuel cell with complex flow channels, *J. Power Sources*, 115, 90–100 (2003).
90. W.K. Lee, S. Shimpalee, J. W. Van Zee, Verifying predictions of water and current distributions in a serpentine flow field polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A341-348 (2003).
91. S. Mazumder, J.V. Cole, Rigorous 3-D mathematical modeling of PEM fuel cells—I. Modeling predictions without liquid water transport, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A1503-1509 (2003).
92. S. Mazumder, J.V. Cole, Rigorous 3-D mathematical modeling of PEM fuel cells—II. Modeling predictions with liquid water transport, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A1510-1517 (2003).
93. S. Um, C. Y. Wang, Three dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells, *J Power Sources*, 125, 40-51 (2004).
94. P. T. Nguyen, T. Berning, N. Djilali, Computational model of a PEM fuel cell with serpentine gas flow channels, *J. Power Sources*, 130, 149-157 (2004).
95. S. Shimpalee, S. Greenway, D. Spuckler, J. W. van Zee, Predicting water and current distributions in a commercial-size PEMFC, *J. Power Sources*, 135, 79-87 (2004).
96. S. M. Senn, D. Poulikakos, Polymer electrolyte fuel cell with porous materials as fluid distributors and comparisons with traditional channeled systems, *J. Heat Transfer*, 126, 410-418 (2004).
97. H. Meng, C. Y. Wang, Electron transport in PEFC, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A358–A367 (2004).
98. H. Meng, C. Y. Wang, Large-scale simulation of polymer electrolyte fuel cells by parallel computing, *Chem. Eng. Sci.*, 59, 3331-3343 (2004).
99. H. Ju, C. Y. Wang, Experimental validation of a PEM fuel cell model by current distribution data, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1954-A1960 (2004).
100. M. Bang, M. Odgaard, J. T. Condra, S. K. Kær, Fitting a three dimensional PEM fuel cell model to measurements by tuning the porosity and conductivity of the catalyst layer, In: R. K. Shah, S. G. Kandlikar, editors, *Proceedings of the second ASME international conference on fuel cell science, engineering and technology*, Rochester, USA (2004).
101. G. Hu, J. Fan, S. Chen, Y. Liu, K. Cen, Three-dimensional numerical analysis of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) with conventional and interdigitated flow fields, *J. Power Sources*, 136, 1–9 (2004).

102. U. Pasaogullari, C. Y. Wang, Two-phase modeling and flooding prediction of polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A380-A390 (2005).
103. H. Meng, C. Y. Wang, Model of two-phase flow and flooding dynamics in polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A1733-A1741 (2005).
104. F. B. Weng, A. Su, G. B. Jung, Y. C. Chiu, S. H. Shan, Numerical predictions of concentration and current distribution in PEMFC, *J. Power Sources*, 145, 546-554 (2005).
105. E. Carcadea, H. Ene, D. B. Ingham, R. Lazar, L. Ma, M. Pourkashanian, et. al., Numerical simulation of mass and charge transfer for a PEM fuel cell, *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, 32, 1273-1280 (2005).
106. Y. Wang, C. Y. Wang, Simulation of flow and transport phenomena in a polymer electrolyte fuel cell under low humidity operation, *J. Power Sources*, 147, 148-161 (2005).
107. H. Ju, H. Meng, C. Y. Wang, A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cells, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 48, 1303-1315 (2005).
108. Y. Wang, C. Y. Wang, A nonisothermal, two-phase model for polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A1193-1200 (2006).
109. K. Jiao, B. Zhou, P. Quan, Liquid water transport in straight micro-parallel channels with manifolds for PEM fuel cell cathode, *J. Power Sources*, 157, 226-243 (2006).
110. Z. Zhan, J. Xiao, M. Pan, R. Yuan, Characteristics of droplet and film water motion in the flow channels of polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 160, 1-9 (2006).
111. S. Shimpalee, S. Greenway, J. W. van Zee, The impact of channel path length on PEMFC flow-field design, *J. Power Sources*, 160, 398-406 (2006).
112. Z. Liu, Z. Mao, C. Wang, W. Zhuge, Y. Zhang, Numerical simulation of a mini PEMFC stack, *J. Power Sources*, 160, 1111-1121 (2006).
113. W. M. Yan, H. C. Liu, C. Y. Soong, F. Chen, C. H. Cheng, Numerical study on cell performance and local transport phenomena of PEM fuel cells with novel flow-field designs, *J. Power Sources*, 161, 907-919 (2006).
114. H. Meng, A three-dimensional PEM fuel cell model with consistent treatment of water transport in MEA, *J. Power Sources*, 162, 426-435 (2006).
115. S. Shimpalee, U. Beuscher, J. W. van Zee, Investigation on gas diffusion media inside PEMFC using CFD modeling, *J. Power Sources*, 163, 480-489 (2006).
116. P. Quan, M. C. Lai, Numerical study of water management in the air flow channel of a PEM fuel cell cathode, *J. Power Sources*, 164, 222-237 (2007).

117. H. Guilin, F. Jianren, Transient computation fluid dynamics modeling of a single proton exchange membrane fuel cell with serpentine channel, *J. Power Sources*, 165, 171-184 (2007).
118. S. Shimpalee, J. W. van Zee, Numerical studies on rib and channel dimension of flow-field on PEMFC performance, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 842-856 (2007).
119. S. Shimpalee, D. Spuckler, J. W. van Zee, Prediction of transient response for a 25-cm² PEM fuel cell, *J. Power Sources*, 167, 130-138 (2007).
120. P. K. Sinha, C. Y. Wang, U. Beuscher, Transport phenomena in elevated temperature PEM fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 154, B106-B116 (2007).
121. L. Matamoros, D. Brüggemann, Numerical study on PEMFC's geometrical parameters under different humidifying conditions, *J. Power Sources*, 172, 253-264 (2007).
122. J. Wu, X. Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. J. Martin, J. Zhang, Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33, 1735-1746 (2008)
123. J. Wu, X. Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. J. Martin, J. Zhang, Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part II Physical/chemical methods, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33, 1747-1757 (2008)
124. W. Mérida, D. A. Harrington, G. Malean, and J. M. LeCanut, "Characterization of PEMFC Failures via Electrochemical Impedance Spectroscopy" *J. of Power Sources*, 161, 264-274, (2006)
125. T Kurz, A. Hakenjos, J. Krämer, M Zedda, C. Agert, "An impedance-based predictive control strategy for the state-of-health of PEM fuel cell stacks", *J. of Power sources*, 180, 742-747, (2008)
126. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, Second edition, John Wiley and Sons, New Jersey, (2005)
127. K. R. Cooper, V. Ramani, J.M. Fenton, H. R. Kunz, Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells, Edition 1.2, Scribner Associates, Inc. USA 2005
128. Y. Bultel, L. Genies, O. Antoine, P. Ozil, R. Durand, *Modeling impedance diagrams of active layers in gas difusión electrodes: difussion, ohmic drop effects and multi-step reactions*, *J. of the Electroanalytical Cemistry*, 527, 143-155 (2002).
129. S. Devan, V.R. Subramanian, R.E. Whit, *Analytical solution for the impedance of a porous electrode*, *J. of the Electrochemical Society*, 151, A905-A913 (2004).
130. Q. Guo, M. Cayetano, Y. Tsuo, E.S. De Castro, R.E. White, *Study of ionic conductivity profiles of the air cathode of a PEMFC by AC impedance spectroscopy*, *J. of the Electrochemical Society*, 150, A1440-A1449 (2003).

131. Q. Guo, R.E. White, *A steady-state impedance model for a PEMFC cathode*, J. of the Electrochemical Society, 151, E133-E149, (2004).
132. F. Jaouen, G. Lindbergh, *Transient techniques for investigating mass-transport limitations in gas diffusion electrodes-I. Modeling the PEFC cathode*, J. of the Electrochemical Society, 150, A1699-A1710 (2003)
133. T.E. Springer, I.D. Raistrick, *Electrical impedance of a pore wall for the flooded-agglomerate model of porous gas-diffusion electrodes*, J. of the Electrochemical Society, 136, 1594-1603 (1989).
134. T.E. Springer, T. A. Zawodzinski, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, *Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy*, J. of the Electrochemical Society, 143, 587-599 (1996).
135. G. Gerteisen, A. Hakenjos, J. O. Schumacher, *AC impedance modelling study on porous electrodes of proton exchange membrane fuel cells using an agglomerate model*, J. of Power Sources, 173, 346-356 (2007).
136. M. A. Danzer, E.P. Hofer, *Analysis of the electrochemical behaviour of polymer electrolyte fuel cells using simple impedance models*, Journal of Power Sources, 190 25-33 (2009).
137. Z. Stoyanov, D. Vladikova, *Differential impedance analysis*, Marin Drinov Academic Publishing House, Bulgaria (2005).
138. X. Yuan, J. Colin, M. Blanco, H. Wang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, *AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack Part I: Stack impedance*, Journal of Power Sources, 161, 920-928 (2006).
139. X. Yuan, H. Wang, J. C. Sun, J. Zhang, *AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis-A review*, Int. Journal of Hydrogen Energy, 32, 4365-4380 (2007).
140. N. Wagner, *Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy*, J. of Appl. Electrochemical, 32, 859-863 (2002).
141. S. Juhl, J. Rabjerg, S. Knudsen, *High temperature PEM fuel cells performance characterization with CO and CO₂ using electrochemical impedance spectroscopy*, Int. Journal of Hydrogen Energy, 36, 9815-9830 (2011).
142. X. Yan, M. Hou, L. Sun, D. Liang, Q. Shen, H. Hu, P. Ming, B. Yi, *Ac impedance characteristics of a 2 kW PEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes*, Int. Journal of Hydrogen Energy, 32, 4358-4364 (2007).
143. T. Romero, L.G. Arriaga, U. Cano, *Impedance spectroscopy as a tool in the evaluation of MEA's*, Journal of power sources, 118, 179-182 (2003).

144. T.J.P. Freire, E.R. Gonzalez, Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanal Chem*, 503 (1–2), 57–68 (2001).
145. S. Asghari, A. Mokmeli, M. Samavati, Study of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy, *Int. journal of hydrogen energy* 35, 9283–9290 (2010).
146. M. Kumagai, S.T. Myung, T. Ichikawa, H. Yashiro, Evaluation of polymer electrolyte membrane fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy under different operation conditions and corrosion, *Journal of power sources*, 195, 5501–5507 (2010).
147. N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, B. Ould-Bouamama, Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements, *Journal of Power Sources*, 159, 905–913 (2006).
148. M. Ciureanu, R. Roberge, Electrochemical impedance study of PEM fuel Cells-experimental diagnostics and modeling of air cathodes. *Journal of Phys. Chem., B*-105(17), 3531–9 (2001).
149. F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu, Z. Hou, Y. Fu, Development of novel self-humidifying composite membranes for fuel cells, *J Power Sources*, 124(1):81–9 (2003).
150. S. Y. Cha, W. M. Lee, Performance of proton exchange membrane fuel cell electrodes prepared by direct deposition of ultrathin platinum on the membrane surface, *Journal of Electrochemical Society*, 146(11):4055–60 (1999).
151. Z. Xie, S. Holdcroft, Polarization-dependent mass transport parameters for or in perfluorosulfonic acid ionomer membranes: an EIS study using microelectrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568(1):247–60 (2004).
152. U. Retter, H Lohse, Electrochemical impedance spectroscopy, In: F. Scholz (ed), *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications*. Springer, Berlin (2002).
153. D. Heeger, Linear theory handout. <http://www.cim.mc.gill.ca/~siddiqi/linear-systems.pdf>. Accessed 19 abril (1999).
154. G. Li, P.G. Pickup, Ionic conductivity of PEMFC electrodes: effect of nafion loading, *J. of Electrochem Soc.*. 150(11):C745-752 (2003).

Capítulo 4

PLANTEAMIENTO DE DOS DISEÑOS DE CAMPO DE FLUJO

INTRODUCCIÓN

Como se revisó en el capítulo 3, el diseño de campo de flujo juega un papel fundamental en el desempeño de una celda de combustible tipo PEM al guardar una relación directa con los procesos de transporte que ocurren al interior de la celda. Estos procesos, determinan la distribución de humedad y gases reactivos al interior de la celda y con ello la distribución de densidad de corriente producida (i), la cual depende directamente del grado de hidratación del electrolito y la concentración del gas. En este capítulo, se presentan las bases de diseño y criterios usados para el planteamiento de dos diseños de campo de flujo para cátodo, su dimensionamiento y etapa de simulación. Es importante mencionar que el trabajo de diseño desarrollado, se enfocó al campo de flujo del lado del cátodo, lo cual obedece a que los procesos que ocurren en este electrodo, como son reacción de reducción de oxígeno y manejo de agua producida por la reacción, principalmente, son los que podrían representar la principal resistencia del proceso global.

4.1. BASES DE DISEÑO

El diseño de campos de flujo, obedece en buena medida a una serie de requerimientos, condiciones o conceptos previos que se tienen del conjunto de celdas de combustible que se esté diseñando. Estos, incluyen condiciones de operación nominales del sistema y la optimización o mejora de algún parámetro en particular. En este caso, los criterios y consideraciones generales sobre los cuales se enfocó el concepto de diseño de los campos de flujo propuestos fueron:

- i. Mejor distribución de la concentración del gas reactivo a lo largo del área activa geométrica de la celda.
- ii. Fomento del transporte de masa hacia la superficie del catalizador.
- iii. Adecuado manejo del agua producida en el cátodo.
 - Uso de aire presurizado del lado del cátodo
 - Alimentación de gases sin hidratación previa
 - Estequiometría de alimentación de hasta 2 en cátodo (Exceso)
 - Estequiometría de alimentación de 1 en ánodo (Sistema cerrado)
- iv. Adecuado manejo de calor generado por la reacción (uso de aletas de disipación)
- v. Optimización de densidad de potencia (W/kg celda)
- vi. Optimización de potencia volumétrica (W/m³ celda)

4.2. DIMENSIONAMIENTO Y CONCEPTUALIZACIÓN

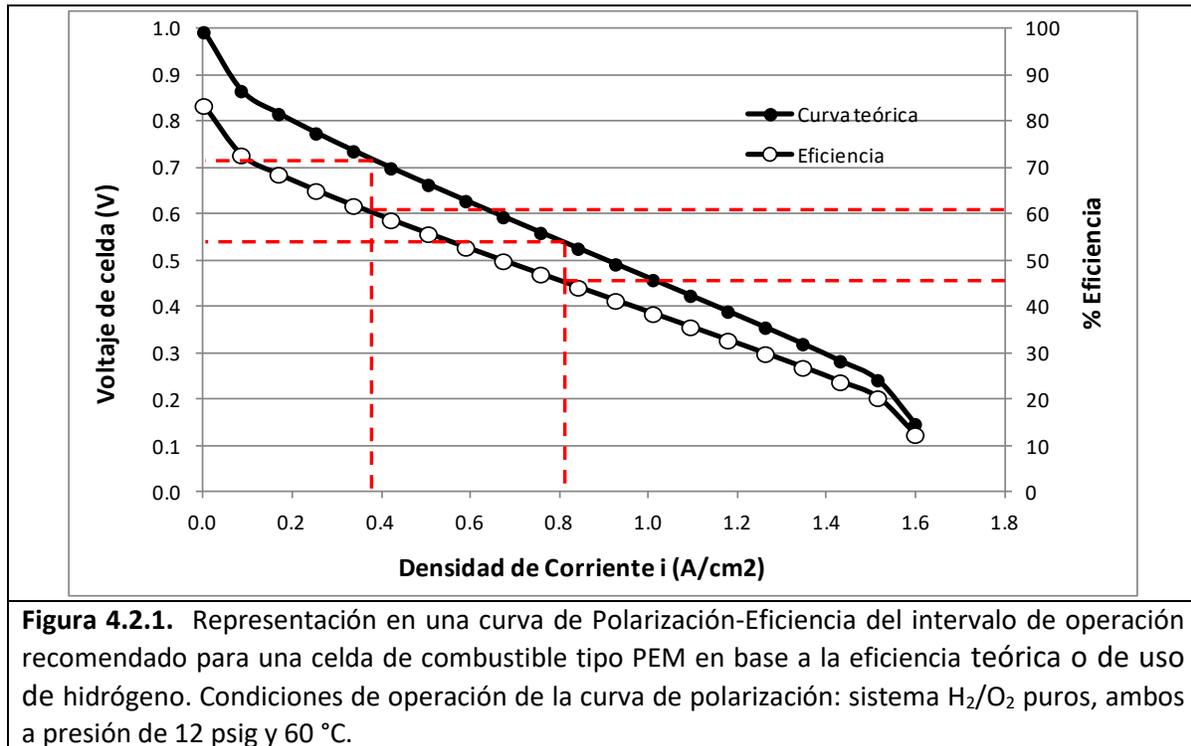
4.2.1. Dimensionamiento

El dimensionamiento de un conjunto de celdas de combustible, típicamente parte de conocer la potencia que el sistema necesita proveer. Si además se conoce las características eléctricas de la carga, que es lo más recomendable, se podrá establecer también la corriente y voltaje nominal del conjunto de celdas. En nuestro caso particular, solo se cuenta con el dato de potencia eléctrica global solicitada: 1 kW. El voltaje por celda (V) y la densidad de corriente nominal (i) se establecieron de acuerdo a los criterios recomendados de eficiencia teórica o eficiencia de uso de hidrógeno de la celda, los cuales

proponen trabajar entre 45 y 60 % [1]. Este intervalo de eficiencia, visto en la curva de polarización mostrada en la figura 4.2.1, corresponde a los intervalos de corriente de 0.4 a 0.8 A/cm² y de voltaje de 0.55 V a 0.7 V por celda; para nuestro diseño, tomaremos los valores intermedios de 0.6 A/cm² y 0.65 V como puntos de operación. Adicionalmente, al no conocer las especificaciones eléctricas de la carga electrónica a la que se suministrará potencia con el conjunto de celdas, resulta imposible hacer un cálculo del área activa geométrica adecuada para cumplir la demanda de corriente nominal. Para propósitos de continuidad del trabajo, se fijó el área activa en 50 cm². Una consideración adicional fue que la temperatura de operación de la celda se establecería entre 65 y 70 °C. De manera resumida, a continuación se enlistan estos datos de diseño y condiciones de operación:

- i. Potencia requerida: 1 kW
- ii. Área activa geométrica: 50 cm²
- iii. Temperatura de operación: 65-70 °C
- iv. Densidad de corriente: 0.6 A/cm² a una diferencia de potencial de 0.65 V en monocelda.

En las siguientes secciones se desarrollará el diseño de dos campos de flujo para cátodo de 50 cm² de área activa geométrica. Ya en el capítulo 5, se presentarán los resultados de la evaluación experimental de estos diseños bajo condiciones experimentales controladas y en el capítulo 6 se presentará el desarrollo metódico de la etapa de dimensionamiento de un conjunto de celdas de combustible de potencia nominal de salida de 1 kW.



4.2.2. Conceptualización

Los conceptos de diseño de campo de flujo propuestos, estuvieron basados en la revisión bibliográfica sobre campos de flujo presentada en la sección 3.2. Los siguientes puntos enlistados citan de manera resumida los aspectos importantes considerados en el planteamiento de los diseños nuevos de campos de flujo para cátodo:

- a) La configuración clásica de serpentín simple es la mayormente usada en diseño de monoceldas, principalmente cuando el área activa geométrica es menor a 25 cm². Sin embargo, para áreas activas geométricas mayores, esta configuración es la menos adecuada, ya que provoca altos gradientes de concentración entre los puntos de entrada y salida del gas [2]. Este efecto se hace más marcado al ir incrementando el área activa de la celda. Los altos gradientes de concentración provocan el uso heterogéneo de los componentes de la celda (p. e. membrana de intercambio iónico y capa de catalizador) así como la existencia de gradientes de temperatura que ocasionan mayor degradación de los mismos [3].
- b) Las configuraciones en las que se emplea canales con distancias de recorrido cortas, muestran una mejor distribución de gas sobre el área activa [2], sin embargo, la probabilidad de taponamiento de canales por agua condensada, es

mayor, en comparación con la configuración en serpentín simple. Por otro lado, el trabajar con sistemas abiertos (flujo de aire en cátodo) disminuye dicha probabilidad si se logra operar en la frontera entre la zona de inundación y deshidratación, pero introduce el riesgo de deshidratar los conductos iónicos que necesitan de cierto grado de hidratación para operar adecuadamente (con resistencia interna mínima) [1-2].

- c) El uso de obstáculos a lo largo del canal promueven el transporte de masa hacia la superficie reactiva, sin embargo generan grandes caídas de presión [4]. Dichas caídas de presión elevadas, hacen inviable el uso de este tipo de configuraciones en sistemas que trabajan con aire suministrado por equipos con presión de descarga relativamente baja, como es el caso de sopladores y ventiladores.
- d) Las configuraciones basadas en mimetismo o fractales representan las mejores opciones para la distribución homogénea de gases reactivos a lo largo del área activa geométrica de la celda [5,13], sin embargo, su fabricación es más compleja.

Tomando en cuenta los puntos anteriores, se planteó el primer diseño de campo de flujo. A partir de este y mediante un proceso iterativo con la etapa de simulación computacional de dinámica de fluidos (CFD, por sus siglas en inglés) la cual será presentada en la siguiente sección, se llegó al diseño final de campo de flujo de cátodo presentado en la figura 4.2.2. Este diseño, está formado por seis zonas de flujo, cada una se constituye de 4 serpentines paralelos conectados a una sola entrada y cuya salida converge a un solo canal también. Debido a sus características, en adelante nos referiremos a este campo de flujo como “diseño 4SP”.

De manera paralela y usando un método totalmente inductivo, el cual también se basa en las consideraciones citadas arriba, pero no en herramientas CFD, se planteó un segundo diseño de campo de flujo, el cual se muestra en la figura 4.2.3. Como características principales, este diseño está integrado por tres zonas de flujo, cada zona a su vez consiste en dos canales serpentines en paralelo, en los que el gas oxidante fluye a contracorriente buscando favorecer la distribución del agua al interior de la celda, así como la concentración de oxígeno en toda el área activa geométrica. El presente ejercicio, pretende exhibir la efectividad y deficiencias de un diseño conceptualizado de manera inductiva y uno complementado con el uso de herramientas de simulación de dinámica de fluidos para lograr su diseño final. La caracterización experimental de los diseños 2SC y 4SP presentada en el capítulo 5, permitirá formular una conclusión sustentada al respecto.

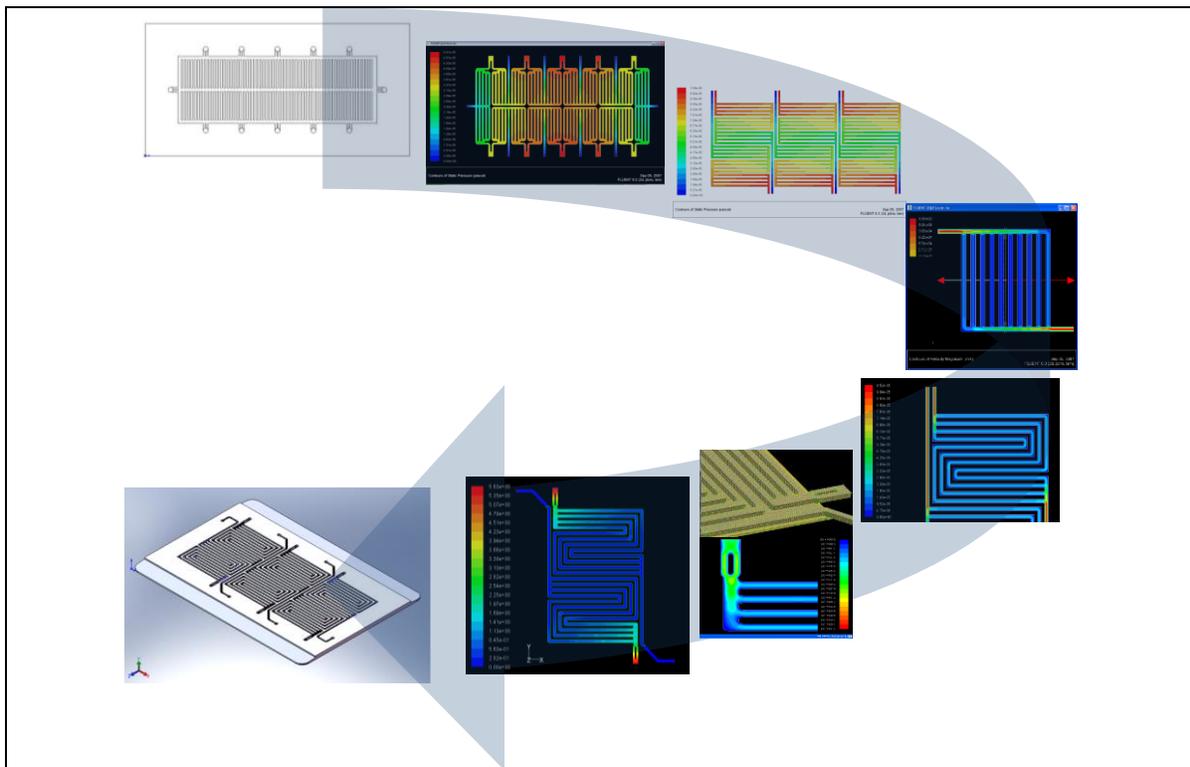


Figura 4.2.2. Representación esquemática del proceso evolutivo, en el presente trabajo, del diseño de campo de flujo para cátodo asistido por la herramienta de simulación de flujo de fluidos.

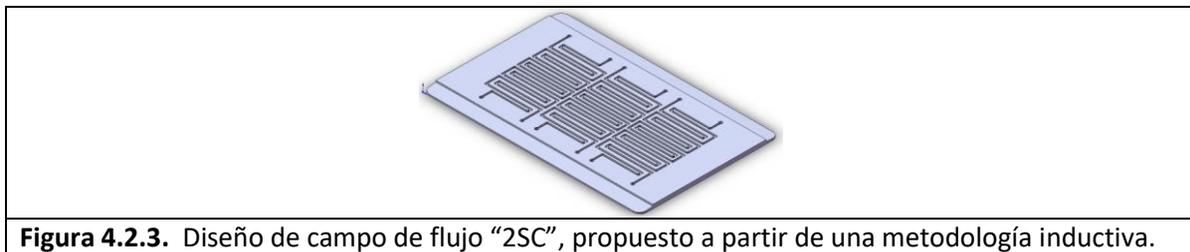


Figura 4.2.3. Diseño de campo de flujo "2SC", propuesto a partir de una metodología inductiva.

4.3. ETAPA DE SIMULACIÓN

Como se señaló en la sección 3.4, el uso de herramientas CFD, ha resultado en un camino menos costoso, en comparación con el experimental, para analizar y lograr un mejor entendimiento de los diversos procesos de transporte que ocurren al interior de una PEMFC. Además, dependiendo del tipo de información que se busca, el modelado

puede limitarse a sólo algunos componentes de la celda (p. e. canales de flujo, difusor, capa catalítica o membrana de intercambio protónico) o aplicarse a todos en conjunto, incluso a los sistemas auxiliares. Este tipo de decisiones, junto con la elección de los modelos que se emplearán y sus consideraciones correspondientes, definen la complejidad o robustez del modelo final a resolver y con ello los requerimientos de tiempo y recursos computacionales, los cuales, en determinado momento pueden llegar a ser una limitante [6-7]. En este sentido, en la presente sección, se hace la comparación de los resultados obtenidos de la aplicación de dos enfoques de simulación con diferente grado de complejidad, a los que hemos llamado: el *simple* y el *completo*. El objetivo es confrontar las ventajas de uno con las del otro, así como evaluar la validez, utilidad y alcances de la información que se obtiene de ambos.

4.3.1. Planteamiento de modelo de enfoque simple

El enfoque *Simple*, consistió en simular los perfiles de velocidad y la distribución de concentraciones de gas en canales de flujo y difusor, considerando que en la interfaz difusor-capas catalíticas (CL) se encuentra un sumidero de masa simulando el consumo por reacción. Esta simulación, se llevó a cabo usando únicamente la plataforma de Fluent, para simulación de flujo de fluidos.

4.3.1.1. Desarrollo y simulación de un canal

Para el desarrollo del modelo y la implementación de la herramienta de simulación, se consideró como caso de estudio un canal recto con su difusor, el cual será descrito a continuación.

I. Modelo

a) Dominio computacional

El dominio computacional definido para llevar a cabo la simulación se limitó a un canal de 22 mm de largo, 1 mm de ancho y 1 mm de profundidad. En la parte superior está unido con un difusor también de 22 mm de largo, 1 mm de ancho y 0.5 mm de espesor; en la figura 4.3.1 se muestra el esquema general del sistema. El desarrollo del modelo de enfoque *Simple* para un canal, se aplicó también al análisis de cuatro casos de

diseño de canal, en los que se modificó la zona de flujo del canal; cada caso y su análisis se presentará en la sección de resultados.

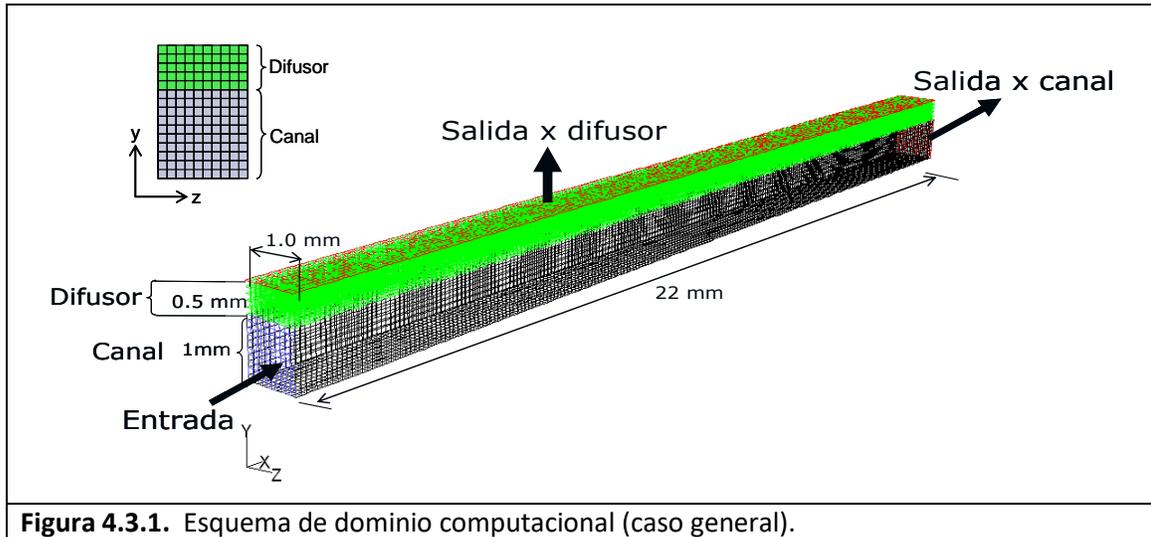


Figura 4.3.1. Esquema de dominio computacional (caso general).

b) Consideraciones:

- El fluido que pasa a través del canal y difusor es oxígeno.
- Régimen laminar
- Estado estacionario
- Condición isotérmica
- Medio poroso homogéneo (difusor), Permeabilidad (α) = $2.66 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ (Resistencia viscosa = $3.76 \times 10^{10} \text{ m}^{-2}$) [14]

c) Ecuaciones resueltas en Fluent:

Las ecuaciones que gobiernan la dinámica de fluidos en el canal, son las leyes de conservación de momento y masa:

$$\nabla(\rho \vec{v}) = 0 \tag{Ec (4.3.1)}$$

$$\vec{\nabla}(\rho \vec{v} \vec{v} - \tau + P) = 0 \tag{Ec (4.3.2)}$$

Por otra parte, Fluent cuantifica la caída de presión debido al paso del fluido a través del medio poroso a partir de la siguiente expresión:

$$\vec{\nabla} P = \frac{\mu}{\rho} \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \frac{1}{2} C \rho \left| \vec{v} \right| \vec{v} \quad \text{Ec. (4.3.3)}$$

donde el primer y segundo términos del lado derecho corresponden a las pérdidas viscosas e inerciales, respectivamente. El coeficiente de resistencia depende de la permeabilidad del medio α ; las pérdidas viscosas, expresadas por la ley de Darcy, son proporcionales a la velocidad, en tanto que las pérdidas inerciales son proporcionales al cuadrado de la velocidad. A velocidades de flujo pequeñas, como las esperadas en los canales a modelar (0.021 m/s; equivalente a un No. de Reynolds de 0.21, calculado a partir de una densidad de 0.0899 kg/m³, viscosidad de 8.92x10⁻⁶ Ns/m², velocidad de 0.021 m/s y longitud característica de 0.001 m), la caída de presión será dominada principalmente por el término viscoso, por lo que el inercial puede despreciarse. De esta manera, la ecuación de momento a resolverse para el medio poroso queda:

$$\vec{\nabla} \left(\rho \vec{v} \vec{v} - \tau + P \right) - \frac{\mu}{\rho} \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad \text{Ec. (4.3.4)}$$

Las ecuaciones se resolvieron en estado estacionario usando el método *Segregado*, un esquema de primer orden y el algoritmo *SIMPLE* [8].

d) Condiciones de frontera

Entrada al canal: La condición de frontera de entrada se definió en el simulador como “Mass flow inlet”. El gas considerado para este ejercicio en un canal fue hidrógeno y su valor de flujo másico de entrada de 2.1x10⁻⁹ kg/s se calculó a partir de las densidades de corriente típicas producidas en una celda (0.6A/cm², H₂/O₂) y considerando una estequiometría de 1.5.

Salida del lado del difusor: La plataforma del simulador de dinámica de fluidos Fluent, no tiene por sí sola la capacidad para incluir la reacción electroquímica que ocurre en la celda. Una forma de incluir el efecto de la reacción electroquímica es a través de la definición de funciones por parte del usuario o usando el Módulo de Celdas de Combustible. En este enfoque (*Simple*) la condición de frontera en la superficie superior del difusor (que en una configuración real de la celda se encuentra en contacto físico con la capa de catalizador) se estableció como “Pressure outlet = 0”, como una aproximación al hecho de que en la superficie reactiva la concentración del gas es muy pequeña al estar en proceso la reacción electroquímica; esta suposición no es del todo realista, sin

embargo, nos permite establecer de manera aproximada una “dinámica de consumo” de reactivo. La definición de esta condición de frontera, implica que la superficie superior del difusor se está considerando como la capa catalítica.

Salida del canal: La condición de frontera de salida del canal, se estableció también como “Pressure outlet = 0”, indicando que la salida del canal se encuentra abierta a la presión atmosférica.

El resto de las caras fueron consideradas como “paredes”, a través de las cuales no hay transferencia de masa.

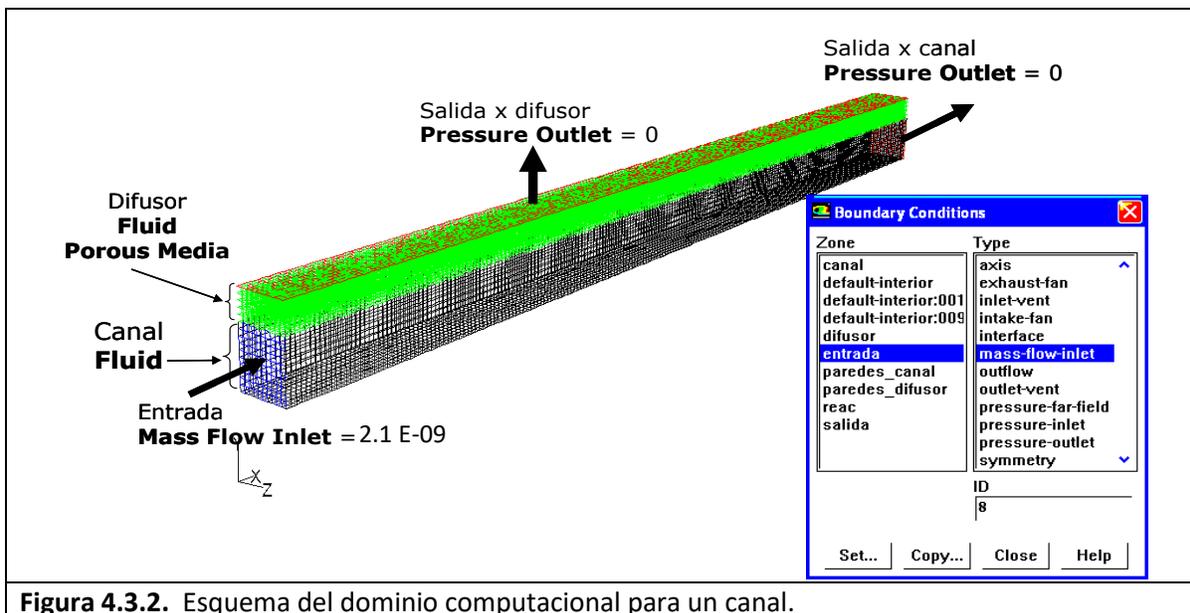


Figura 4.3.2. Esquema del dominio computacional para un canal.

II. Resultados

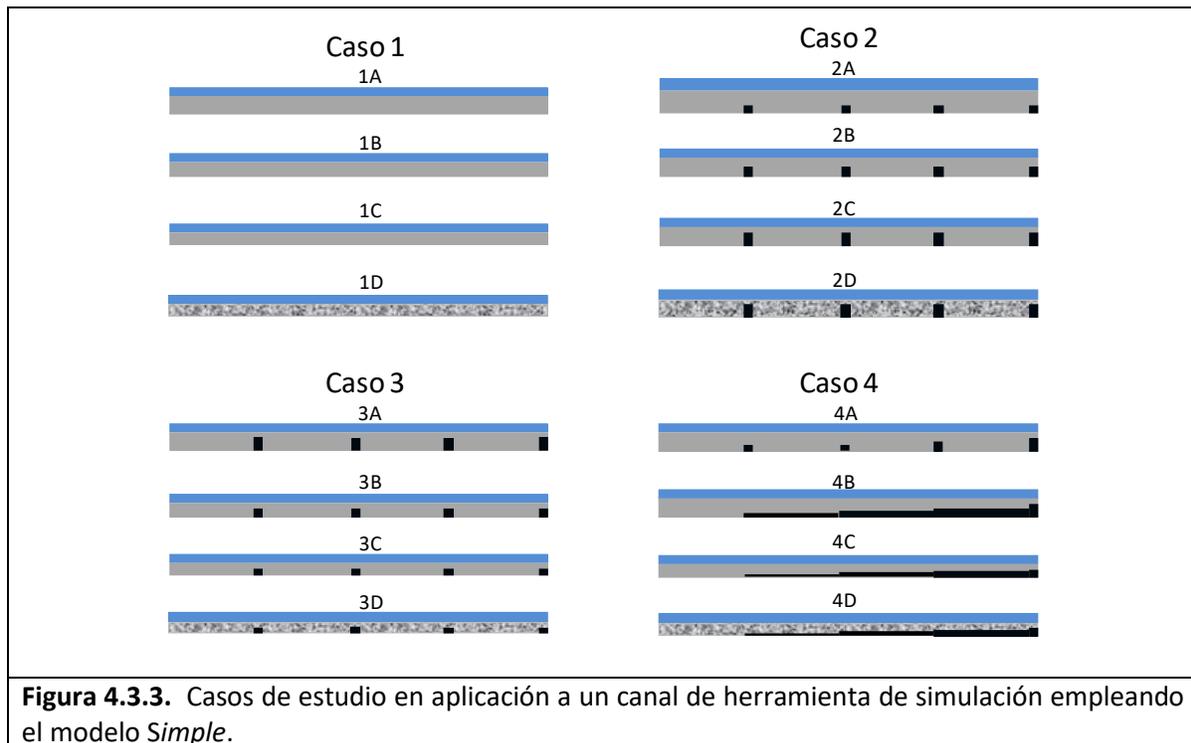
Como se mencionó antes, uno de los principales objetivos de llevar a cabo la simulación del flujo de oxígeno a través del canal y difusor, es implementar la herramienta CFD en este tipo de sistemas. En esta primera etapa, se planteó adicionalmente el objetivo particular de evaluar el efecto que tiene la geometría de canal sobre el transporte de masa hacia la superficie de entrada del difusor y la distribución de concentraciones en su interior y superficie superior.

En la figura 4.3.3 se presentan los diseños de canal sobre los cuales se llevó a cabo el ejercicio de simulación. En todos ellos el canal de flujo tiene una longitud de 22 mm y ancho de 1 mm, en la parte superior del canal está unido el difusor cuyo espesor es de 0.5

mm. Las diferencias en estos diseños consisten en variaciones de altura de canal y presencia de obstáculos a lo largo del canal (ver tabla 4.3.1). Los casos “D” consisten en la simulación de los casos 1C, 2C, 3C y 4C considerando que en la zona de fluido del canal (interior del canal) se encuentra un medio poroso de menor resistencia viscosa que la del difusor ($3.76 \times 10^5 \text{ m}^{-2}$). De acuerdo a lo reportado en la literatura, el uso de medios porosos como esponjas metálicas en canales de flujo, da como resultado el incremento del desempeño global de la celda [9].

Tabla 4.3.1. Dimensiones de casos de canal analizados con herramienta CFD.

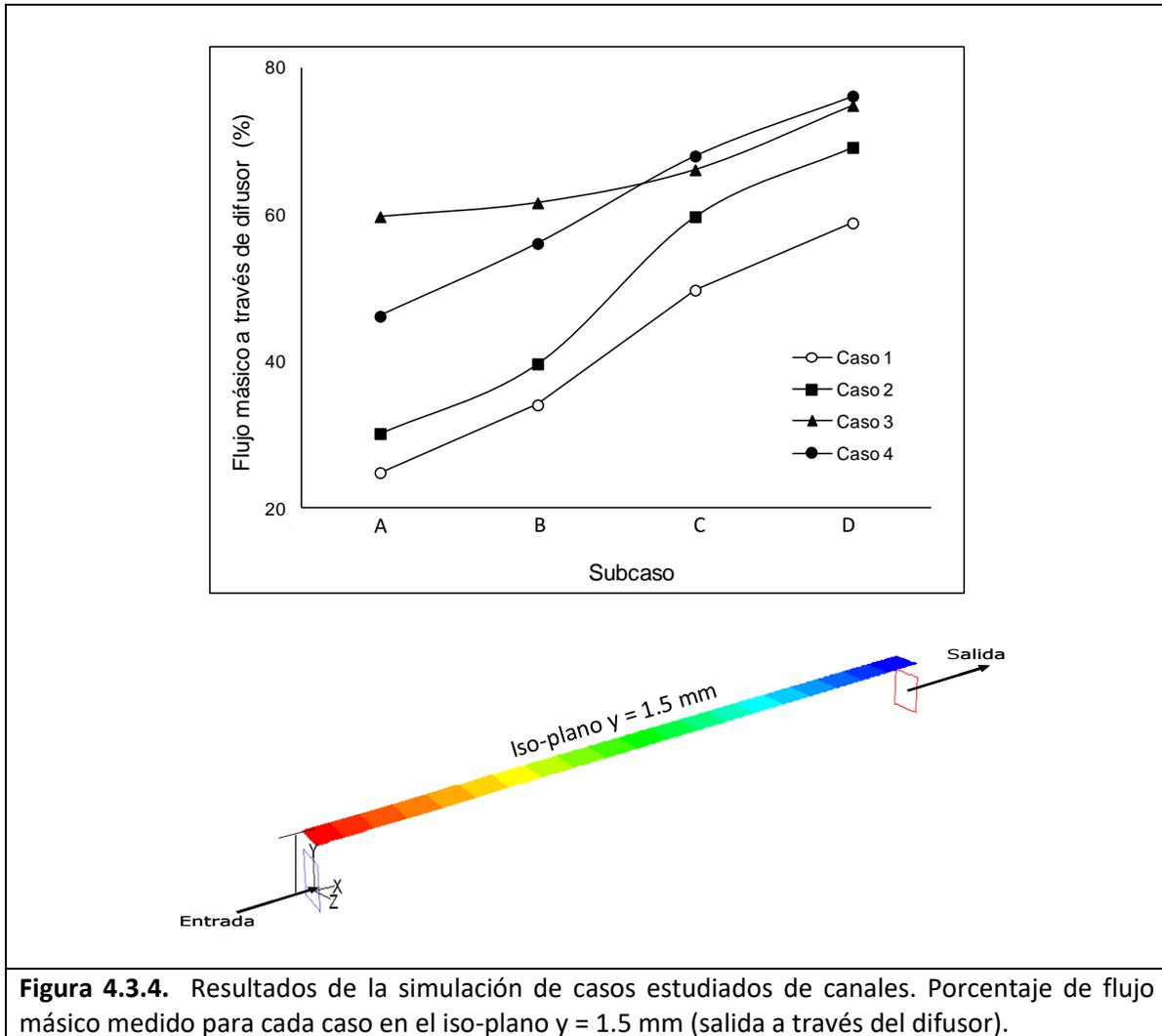
Caso	Dimensiones
Caso 1 Variación de altura de canal	1A: Altura de canal de 1.0mm 1B: Altura de canal de 0.8mm 1C: Altura de canal de 0.6mm
Caso 2 Canal de 1.0mm de altura con 4 obstáculos a lo largo de él y cuya altura varía de un caso a otro.	2A: Obstáculos de 0.3mm de altura 2B: Obstáculos de 0.5mm de altura 2C: Obstáculos de 0.7mm de altura
Caso 3 Variación simultánea de altura de canal y obstáculos, manteniendo constante la apertura de flujo en 0.3 mm (distancia entre obstáculo y pared superior de canal)	3A: Canal de 1.0mm de altura y obstáculos de 0.7mm de altura 3B: Canal de 0.8mm de altura y obstáculos de 0.5mm de altura 3C: Canal de 0.6mm de altura y obstáculos de 0.3mm de altura
Caso 4 Variación de altura de obstáculo (A) y variación escalonada de canal (B y C)	4A: Canal de 1.0mm de altura y obstáculos de 0.1, 0.3, 0.5 y 0.7mm de altura 4B: Variación de altura de canal escalonada: 1.0, 0.9, 0.7, 0.5 y 0.3 mm. 4C: Variación de altura de canal escalonada: 0.7, 0.6, 0.5, 0.4 y 0.3 mm.



Para cada caso de canal estudiado, en la figura 4.3.4 se muestran los resultados en por ciento de flujo másico que sale a través de la superficie superior del difusor, tomando como 100 % el flujo alimentado. De manera general, podemos observar que la disminución de profundidad total de canal, ya sea constante (Caso 1) o gradual (Caso 4), así como el incremento de la obstrucción al flujo usando obstáculos físicos (Caso 2), fomenta el transporte de masa hacia la cara del sistema en donde físicamente se encontraría la capa catalítica en una celda real. Este incremento va de 25 a 50 % para el Caso 1, de 30 a 60 % para el Caso 2 y de 46 a 68 % para el Caso 4. El Caso 3, en donde se varió la profundidad total de canal y se combinó con uso de obstáculos, cuya altura también se varió para mantener constante la ventana de flujo, no muestra incremento significativo del flujo másico al disminuir la altura de canal, pero sí un alto flujo másico desde el canal de 1.0 mm de profundidad y obstáculos de 0.7 mm: 60 % de flujo másico. Finalmente, se observa en esta misma figura que la introducción de un medio poroso en la zona de flujo de los canales tipo C de los cuatro casos, dio como resultado un incremento entre 8 y 9 % del flujo másico total en todos los casos.

De estos resultados se puede resaltar que la introducción de obstáculos en el canal, tiene un alto impacto en el fomento del flujo másico hacia la superficie catalítica, pasando de 25 a 60 %; comparación de casos 1A y 3A. Es importante mencionar que aun

cuando este resultado es interesante, se debe tomar con cierto cuidado al tratar de generalizarlo a todo tipo de sistemas de flujo, principalmente si este ocurre en dos fases, como es el caso del cátodo de las celdas PEM, o si la presión de entrada de gases es baja, como en el caso de los sistemas en los que se usa aire como gas oxidante alimentado con ventilador o soplador.



4.3.1.2. Simulación de diseño de campo de flujo de cátodo 4SP

El modelo de enfoque *Simple* desarrollado en la sección anterior, fue la base para desarrollar la simulación del diseño completo del campo de flujo propuesto (FF, por sus siglas en inglés). Permitió también en una primera etapa, analizar desde el punto de vista

de dinámica de fluidos, las propuestas iniciales de diseño de FF, cuya simulación se llevó a cabo en dos dimensiones (2-D) y considerando oxígeno como el gas que se alimentaba. A partir de su análisis se pudo hacer una depuración de propuestas y la optimización de la seleccionada mediante simulación en 3-D. En la figura 4.3.5 se presenta un esquema simple que describe esta evolución.

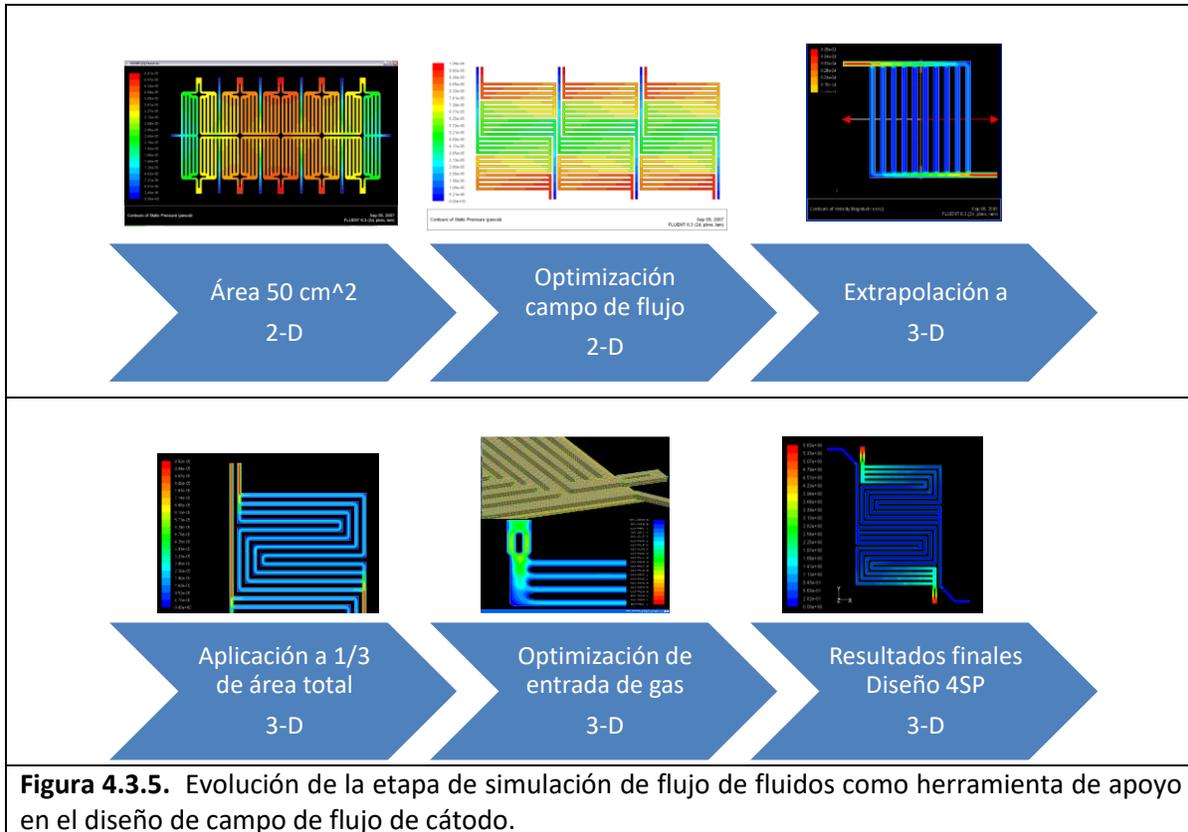


Figura 4.3.5. Evolución de la etapa de simulación de flujo de fluidos como herramienta de apoyo en el diseño de campo de flujo de cátodo.

Los resultados de simulación de flujo de fluidos que se presentan a continuación fueron desarrollados en base al diseño final de campo de flujo propuesto, el cual se muestra en la figura 4.3.6. En este diseño, la configuración de canales propuestos, permite dividir el campo de flujo en tres zonas idénticas, lo cual permite aplicar la herramienta CFD a sólo una de ellas y extrapolar los resultados a las otras dos; disminuyendo así requerimientos de recursos computacionales y tiempos de simulación sin perder información valiosa en los resultados [6].

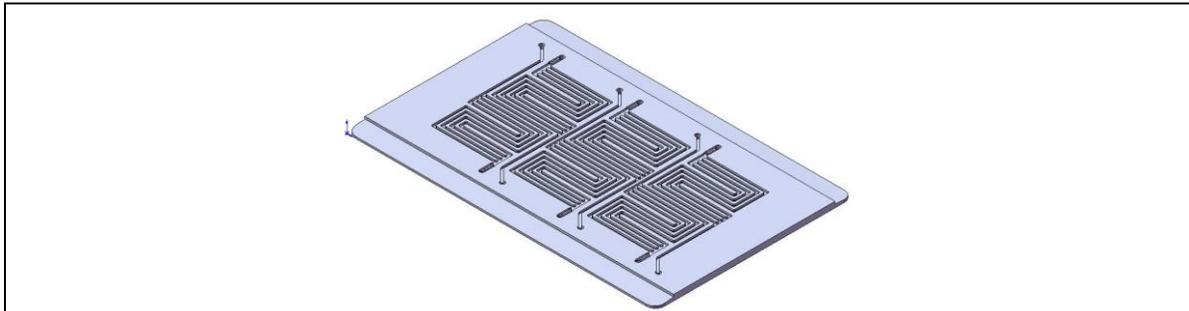


Figura 4.3.6. Diseño de cátodo propuesto “4SP”.

I. Dominio computacional

El dominio computacional definido para llevar a cabo la simulación consiste en un campo de flujo de canales en serpentin paralelos mostrado en la figura 4.3.7a (zona gris)². Los canales de flujo tienen 1.0 mm de ancho y 0.8 mm de profundidad (figura 4.3.7b). El dominio computacional incluye a la capa de difusor de 0.3 mm de espesor, la cual cubre todo el campo de flujo y se interconecta con cada uno de los canales. Dada la configuración y consideraciones hechas, se podría decir que este enfoque lleva a cabo la simulación en una media celda (cátodo).

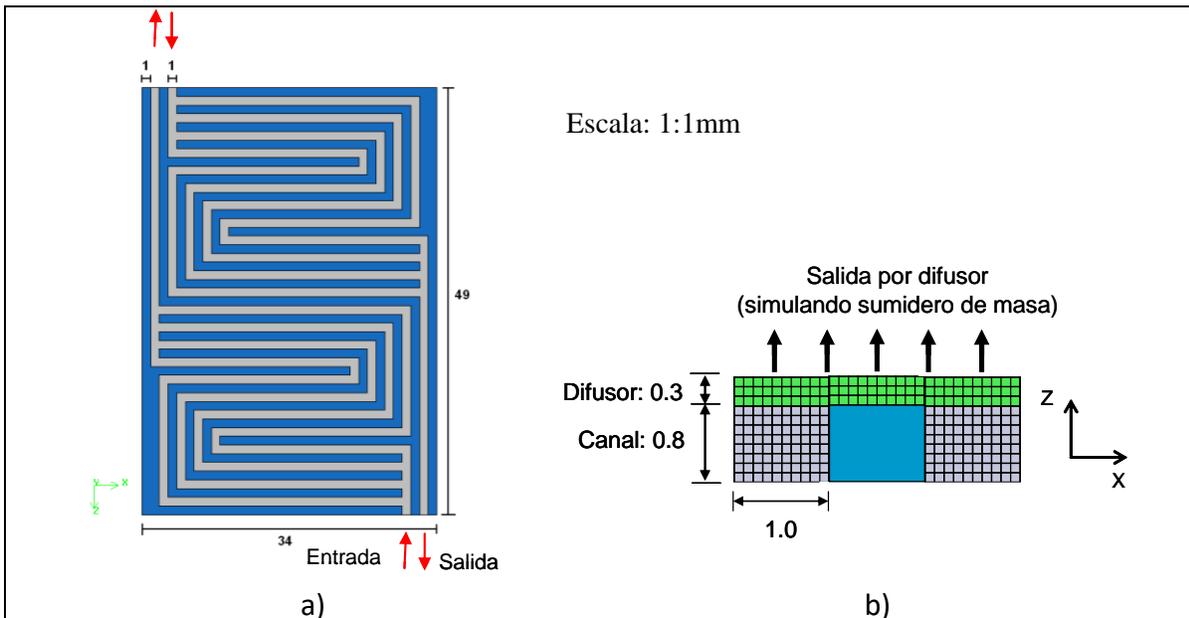
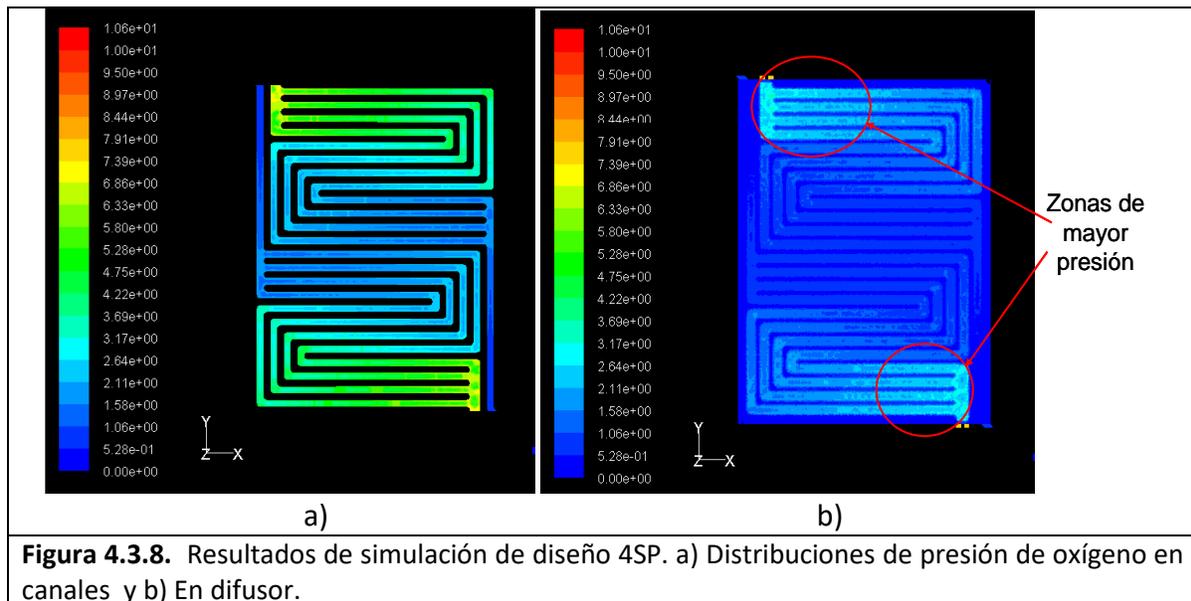


Figura 4.3.7. Dominio computacional definido para la simulación del diseño “4SP”. a) Canales de sección de celda simulada. b) Sección transversal de un canal, sus paredes y difusor.

² El campo de flujo mostrado en la figura 4.3.7a, corresponde a una sección de la placa bipolar completa. Algunas de las medidas, han sido modificadas para beneficio de la simulación.

II. Resultados

En la figura 4.3.8a, se muestra los contornos de distribución de presión en canales de flujo obtenidos como resultado de la simulación, estos contornos indican que la mayor presión de oxígeno se localiza en la entrada de los canales y va disminuyendo conforme avanza hacia el interior de la celda, lo cual es resultado del consumo de gas en el sumidero de masa y por fricción. En el caso del difusor, la figura 4.3.8b muestra los contornos de presión en el iso-plano $z = 0.95$, estos contornos muestran un comportamiento similar al de los canales pero con un aspecto difuminado, lo cual ocurre porque en el difusor el gas puede transportarse libremente en el plano x - y y no se limita a la zona de flujo del canal o a la dirección z . Como es bien sabido, la presión del gas está directamente relacionada con su concentración, por lo que podemos decir que esta configuración de campo de flujo propuesta favorece fuertemente a la reacción electroquímica en las zonas laterales de la celda, en donde la presión de oxígeno es mayor; bajo este mismo argumento, hacia el centro de la celda la reacción es desfavorecida.



4.3.2. Planteamiento de modelo de enfoque completo

A diferencia del enfoque *simple*, en la simulación llevada a cabo bajo el enfoque *completo*, se ha incluido la reacción electroquímica que tiene lugar en la celda de combustible tipo PEM, es decir, se llevó a cabo la simulación de la celda completa. También se ha incluido el transporte de especies en dos fases (líquido-gas), así como los

diversos mecanismos de transporte de agua en la membrana y su relación con la conductividad protónica. Adicionalmente, se ha aplicado el balance de energía a la celda completa.

4.3.2.1. Desarrollo y aplicación a campo de flujo 4SP

I. Modelo

a) Dominio computacional

El dominio computacional en 3D de la celda de combustible simulada, incluye dos platos monopolares con campos de flujo: canales paralelos en ánodo (figura 4.3.9a) y 4 canales de serpentín en paralelo en cátodo (diseño 4SP), dos difusores de gas, dos capas catalizadoras y membrana (figura 4.3.9b). Este modelo se elaboró en el preprocesador Gambit 2.4.6. La geometría y dimensiones de la celda se presentan en la figura 4.3.9 y Tabla 4.3.2, respectivamente.

Tabla 4.3.2. Dimensiones de los componentes de la celda completa simulados (ver figura 4.3.9).

Parámetro	Unidad	Valor
Profundidad del canal	mm	0.8
Ancho del canal	mm	1.0
Separación del canal	mm	1.0
Área de la celda	cm ²	16
Espesor del difusor	Mm	0.3
Espesor de la capa catalizadora	mm	0.06
Espesor de la membrana	mm	0.18

Para asegurar la precisión de los resultados y reducir el tiempo de las iteraciones se llevó a cabo un estudio de independencia de malla. El número de elementos que formaron la malla del modelo computacional fue de 890,637 elementos tipo hexaedro.

b) Consideraciones

Las consideraciones hechas en la solución del modelo fueron las siguientes: (i) la celda opera bajo condiciones estacionarias y no isotérmicas; (ii) basado en un cálculo del número de Reynolds el flujo fue considerado laminar en los canales; (iii) los medios porosos se consideraron isotrópicos; (iv) las reacciones ocurren en la superficie de las

capas catalizadoras y están balanceadas electroquímicamente por el flujo difusivo y consumo/producción de especies, de acuerdo a las reacciones de media celda.

En el modelo se incluye el transporte de especies en forma de gas, el transporte de agua líquida y el transporte de protones en la membrana. Estos últimos dos están basados en los mecanismos de arrastre electro-osmótico y difusión de agua de cátodo a ánodo.

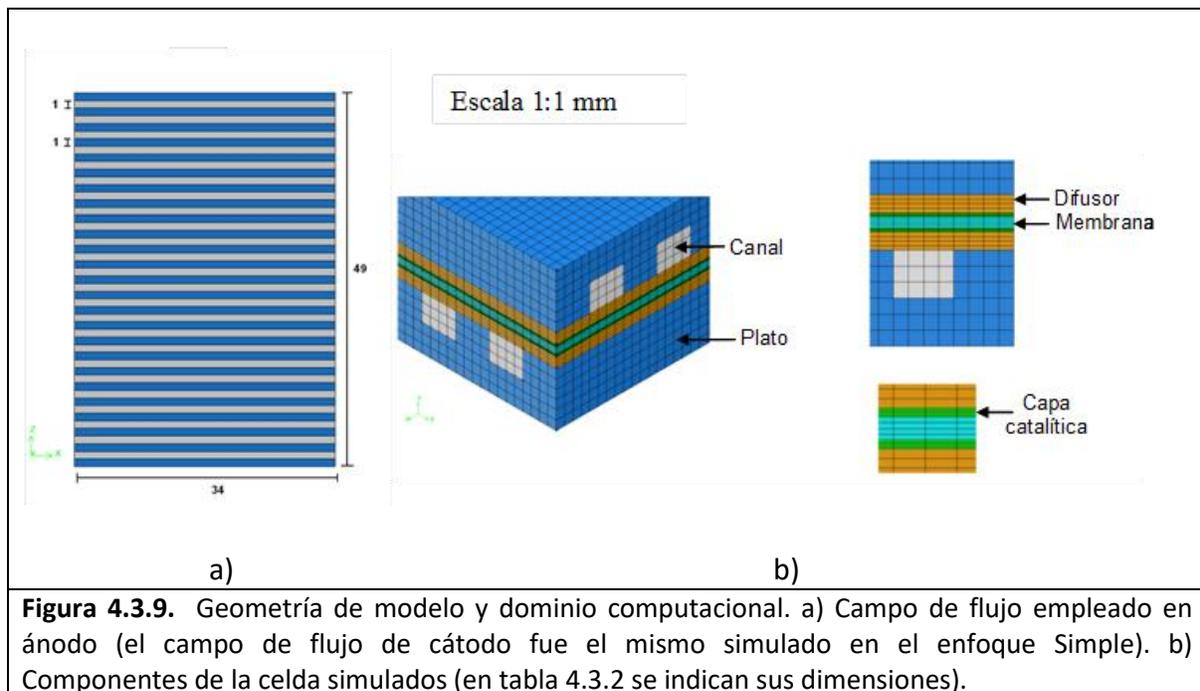


Figura 4.3.9. Geometría de modelo y dominio computacional. a) Campo de flujo empleado en ánodo (el campo de flujo de cátodo fue el mismo simulado en el enfoque Simple). b) Componentes de la celda simulados (en tabla 4.3.2 se indican sus dimensiones).

c) Ecuaciones resueltas

Las ecuaciones utilizadas para llevar a cabo la simulación numérica de la celda de combustible fueron las ecuaciones básicas de mecánica de fluidos (continuidad, momentum, transporte de especies y energía) [8]. Al igual que en el caso *Simple*, estas ecuaciones se resolvieron en estado estacionario usando el método *Segregado*, un esquema de primer orden y el algoritmo *SIMPLE*. Se agregaron algunos términos fuente a las ecuaciones de continuidad, momentum y energía para incluir las propiedades de los medios porosos y la generación de calor debido a las reacciones de la celda. Los efectos de la gravedad y la disipación viscosa no se consideraron en el modelo.

Las ecuaciones mencionadas anteriormente se acoplaron al modelo electroquímico de Fluent, el cual consiste en dos ecuaciones de conservación de carga: la ecuación (4.3.5) asociada al transporte de electrones y la ecuación (4.3.6) asociada al transporte de protones en la membrana.

$$\nabla \cdot (\sigma_{sol} \nabla \phi_{sol}) + R_{sol} = 0 \quad (4.3.5)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_{mem} \nabla \phi_{mem}) + R_{mem} = 0 \quad (4.3.6)$$

donde σ es la conductividad eléctrica o protónica en $1/ohm\cdot m$, ϕ el potencial en *volts* y R la corriente de intercambio volumétrica en (A/m^3) que viene dada por las siguientes ecuaciones para ánodo y cátodo, respectivamente:

$$R_{an} = j_{an}^{ref} \left(\frac{[H_2]}{[H_2]_{ref}} \right)^{\gamma_{an}} \left(e^{\alpha_{an} F \eta_{an} / RT} - e^{-\alpha_{cat} F \eta_{an} / RT} \right) \quad (4.3.7)$$

$$R_{cat} = j_{cat}^{ref} \left(\frac{[O_2]}{[O_2]_{ref}} \right)^{\gamma_{cat}} \left(-e^{\alpha_{an} F \eta_{cat} / RT} + e^{-\alpha_{cat} F \eta_{cat} / RT} \right) \quad (4.3.8)$$

En general, las ecuaciones (4.3.7) y (4.3.8) son una representación de la función de Butler-Volmer y estas se utilizan para calcular la transferencia de corriente en las capas catalizadoras.

El parámetro principal que controla la cinética electroquímica en la celda de combustible es el sobrepotencial electroquímico η , también conocido como *sobrepotencial por activación* y está asociado a la diferencia de potencial entre ϕ_{sol} y ϕ_{mem} .

$$\eta_{an} = \phi_{sol} - \phi_{mem} \quad (4.3.9)$$

$$\eta_{cat} = \phi_{sol} - \phi_{mem} - V_{OC} \quad (4.3.10)$$

donde ϕ_{sol} es el potencial de la celda establecido en cátodo, el cual es un parámetro de entrada que se usa en el modelo para fijar el punto de operación de la celda. ϕ_{mem} es el potencial en la fase membrana y V_{OC} el voltaje a circuito abierto.

En el modelo electroquímico la membrana (electrolito) fue considerada como una zona porosa y sus propiedades tales como la conductividad iónica σ_{mem} y el arrastre electro-osmótico se evaluaron en función del contenido de agua λ . Estas propiedades son

representadas por las correlaciones reportadas en el trabajo de Springer *et al.* [10] (ecuaciones (4.3.11) y (4.3.12)).

$$\sigma_{mem} = (0.00514\lambda - 0.00326)e^{1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)} \quad (4.3.11)$$

$$\lambda = 0.043 + 17.81a - 39.84a^2 + 36a^3 \quad (a < 1) \quad (4.3.12)$$

$$\lambda = 14 + 1.4(a - 1) \quad (a > 1)$$

A partir de estas ecuaciones (4.3.5-4.3.11) y las relaciones adicionales reportadas en la literatura [8,11] se obtienen los dos campos de potencial, se modelan los procesos electroquímicos y de transferencia de energía y masa, necesarios para resolver el modelo de la celda de combustible.

d) Parámetros de Modelación

Para modelar una celda de combustible y representar de manera adecuada los procesos que ocurren en ella es indispensable realizar una selección apropiada de parámetros geométricos y variables de operación. Las tablas 4.3.3 y 4.3.4 muestran estos valores, los cuales fueron obtenidos de valores experimentales típicos y de la literatura [2,11-12].

Tabla 4.3.3. Condiciones de operación para un caso base.

Parámetro	Unidad	Valor
Presión del ánodo	atm	1
Presión del cátodo	atm	1
Temperatura de alimentación (H ₂)	K	300
Temperatura de alimentación (O ₂)	K	300
Humedad relativa (H ₂)	%	100
Humedad relativa (O ₂)	%	100

Tabla 4.3.4. Parámetros electroquímicos.

Parámetro	Unidad	Valor
Densidad de corriente de intercambio de ref. (ánodo)	A/m ³	3 x 10 ⁷
Densidad de corriente de intercambio de ref. (cátodo)	A/m ³	2 x 10 ⁴
Coeficiente de transferencia de carga (ánodo)	-	0.8
Coeficiente de transferencia de carga (cátodo)	-	0.5
Exponente de concentración (ánodo)	-	0.5
Exponente de concentración (cátodo)	-	1

e) Condiciones de frontera

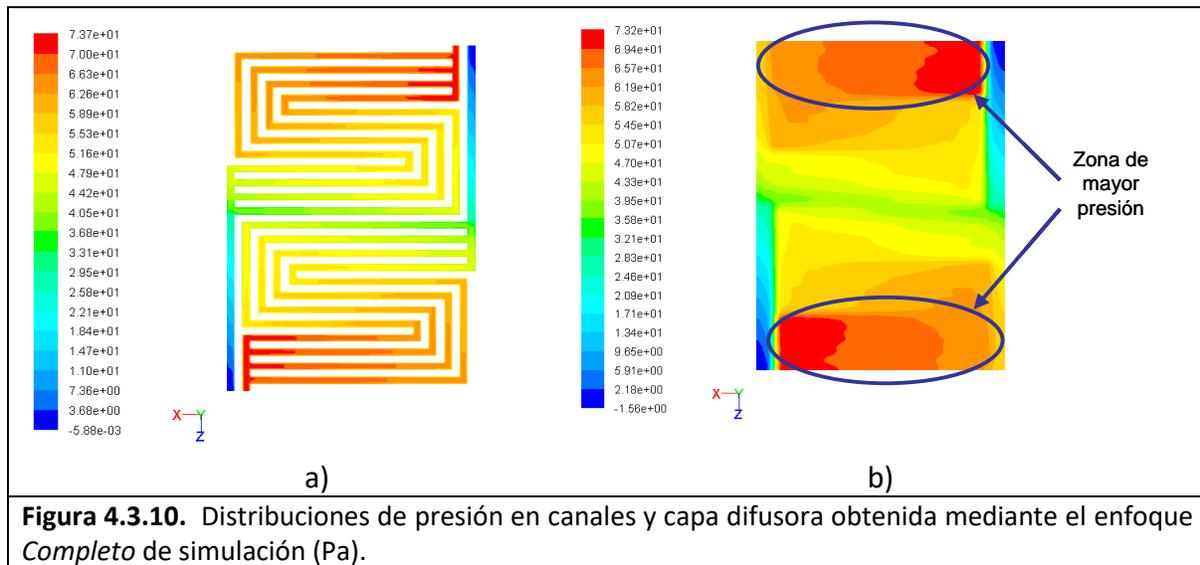
Entrada a canales: La condición de frontera establecida para las entradas a canales fue la denominada “Mass flow inlet” tanto para ánodo como para cátodo. El flujo másico de entrada en canales de cátodo se estableció en: 1.24×10^{-6} kg/s, este valor fue calculado tomando como referencia una densidad de corriente de 0.6A/cm², y estequiometría de 1.5. El flujo másico para el ánodo se estableció en 1.2×10^{-7} kg/s, tomando la misma referencia de densidad de corriente y estequiometría de 1.2.

Salida canales: La condición de frontera establecida para la salida de los canales de flujo tanto para ánodo como para cátodo fue “Pressure outlet” = 0, indicando que el sistema se encontraba abierto a la atmósfera.

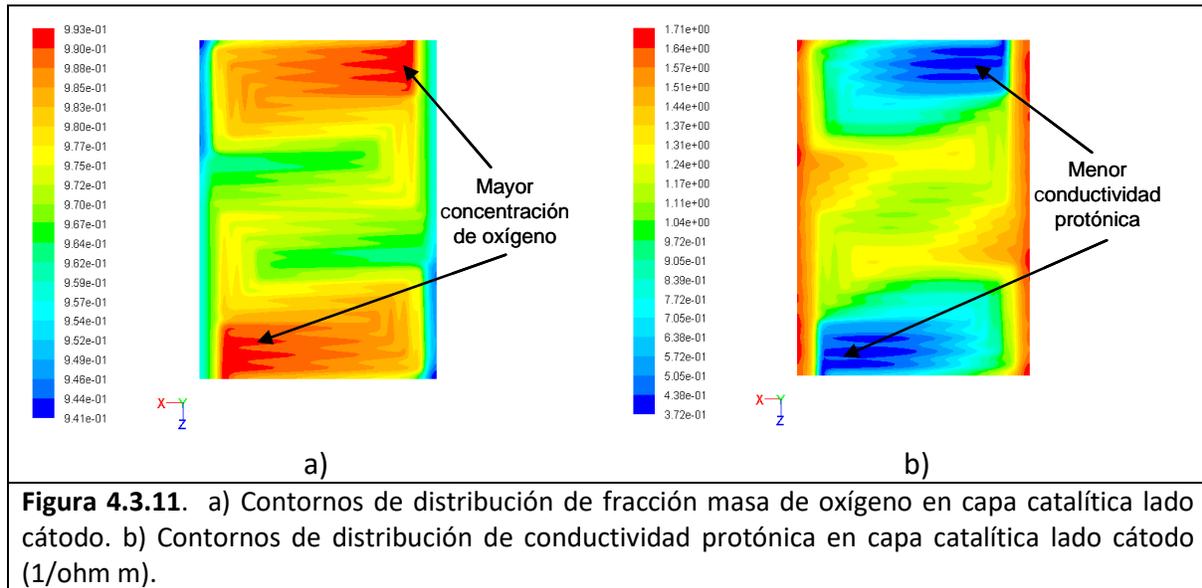
4.3.2.2. Comparación de enfoques de modelo con base en resultados

I. Comparación

La figura 4.3.10 muestra los resultados de distribución de presión en canales y difusor, obtenidos de la simulación bajo el enfoque *Completo*. Como se puede observar, al igual que en los resultados de la simulación en los que se aplicó el enfoque *Simple*, la mayor presión de gas oxígeno se localiza a las entradas del campo de flujo tanto a nivel de canales (figura 4.3.10a) como a nivel de difusor (figura 4.3.10b) y a partir de esta zona va decreciendo al ir avanzando en los canales hacia el interior del capo de flujo. El enfoque *Completo*, aplicado a la monocelda completa, indica que esta distribución de concentración de oxígeno se extiende hasta la capa catalítica, como se puede ver en la figura 4.3.11a, donde se muestra la distribución la fracción masa de oxígeno en la capa catalítica. Esto indica que las consideraciones hechas en el enfoque *Simple*, permiten extrapolar a la capa catalítica los resultados obtenidos de distribución de presión de gas en el difusor.



Hasta aquí, los resultados obtenidos por ambos enfoques de simulación muestran distribuciones similares en los contornos de presión; los cuales son suficientes para conocer los perfiles de distribución de concentración de gas reactivo en canales y capa difusora, incluso, se encontró que esta distribución de concentración puede extenderse hasta la capa catalítica (figura 4.3.11a). Sin embargo, al integrar a la discusión el análisis de la distribución de conducción protónica tanto en la capa catalítica (figura 4.3.11b) como en la membrana de intercambio protónico (figura 4.3.12a), nos damos cuenta de que aun cuando en los resultados anteriores se muestra mayor concentración de gas reactivo en las primeras zonas de recorrido del gas en el campo de flujo (entradas), esta condición no determina completamente el desempeño local de la celda, pues de acuerdo con los perfiles de distribución de conducción protónica, las zonas de recorrido inicial de los gases son las que presentan el valor más bajo de toda el área activa.



Al parecer, esto es resultado de la distribución de contenido de agua en la celda; así lo muestran los contornos de distribución de fracción masa de agua en la capa catalítica (figura 4.3.12b). Presumiblemente, la mayor capacidad deshidratante inicial de los gases, provocan la deshidratación del sistema a la entrada e inicio de su recorrido en el campo de flujo. Como sabemos la conducción protónica tanto a nivel de capa catalítica como de membrana de intercambio protónico, depende fuertemente del contenido de agua en su estructura [1,10]. Esta condición imperante a la entrada del campo de flujo, se traduce en una mayor resistencia a la conducción protónica en estas mismas zonas, resistencia que termina controlando la cinética de la reacción, tal como lo muestran los contornos de distribución de transferencia de corriente (figura 4.3.13), los cuales coinciden claramente con los de distribución de fracción masa de agua y conducción protónica en capa catalítica y en membrana; dejando de manifiesto su intrínseca relación.

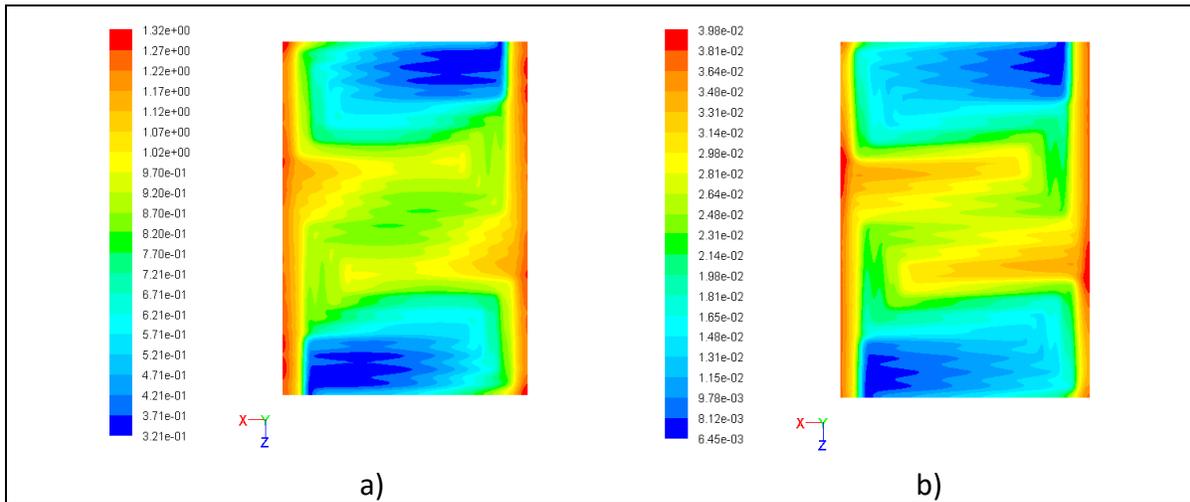


Figura 4.3.12. a) Contornos de distribución de conductividad protónica membrana de intercambio protónico (1/ohm m). b) Contornos de distribución de fracción masa de agua en capa catalítica lado cátodo.

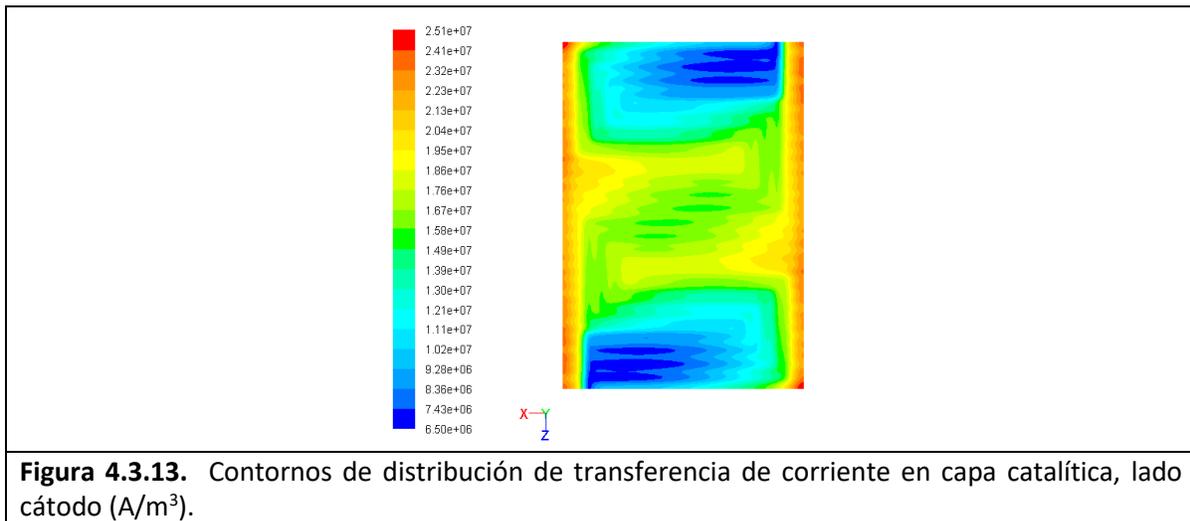


Figura 4.3.13. Contornos de distribución de transferencia de corriente en capa catalítica, lado cátodo (A/m³).

II. Conclusiones

Los resultados mostrados en la presente sección, muestran que la simulación basada en el enfoque *Simple*, puede ser suficiente para el diseño y dimensionamiento de campos de flujo en los que el principal parámetro a optimizar se encuentre relacionado con la distribución de concentraciones de gas. Sin embargo, esta información no se puede considerar suficiente para inferir el comportamiento o desempeño de una celda de combustible tipo PEM, pues podría llevar a conclusiones equivocadas durante el diseño u

optimización de diseño de celda de combustible. Queda de manifiesto, que el balance de agua, del cual depende la conducción protónica del electrolito en general, es crucial para alcanzar los máximos desempeños de la celda. Por lo tanto, si el objetivo planteado en la simulación computacional es optimizar el desempeño global de la celda, es indispensable considerar en su conjunto los procesos que ocurren en su interior, principalmente los relacionados con la distribución de agua. El método *Completo*, permite contar con información suficiente para estos propósitos, lo cual justifica el mayor tiempo invertido para su implementación y los recursos computacionales requeridos para su solución.

4.4. FABRICACIÓN DE DISEÑOS

Los diseños de cátodo propuestos, mostrados en las figuras 4.2.3 y 4.3.6, se fabricaron en placa de grafito BBP4 (Phenolic Resine) marca SIGRACET. El maquinado de las placas se llevó a cabo en la Fresadora de control numérico marca KIMITSU modelo ZK 7040 del Laboratorio de Hidrógeno y Celdas de Combustible del Instituto de Investigaciones Eléctricas. Para las pruebas de caracterización experimental de los diseños de cátodo, se fabricó también un diseño de ánodo, el cual consiste en una configuración simple de canales rectos a contraflujo (ver figura 4.4.1). Adicionalmente se maquinaron placas colectoras, placas finales y se fabricaron sellos para completar el hardware, así como el ensamble membrana electrodo de 50 cm² de área activa.

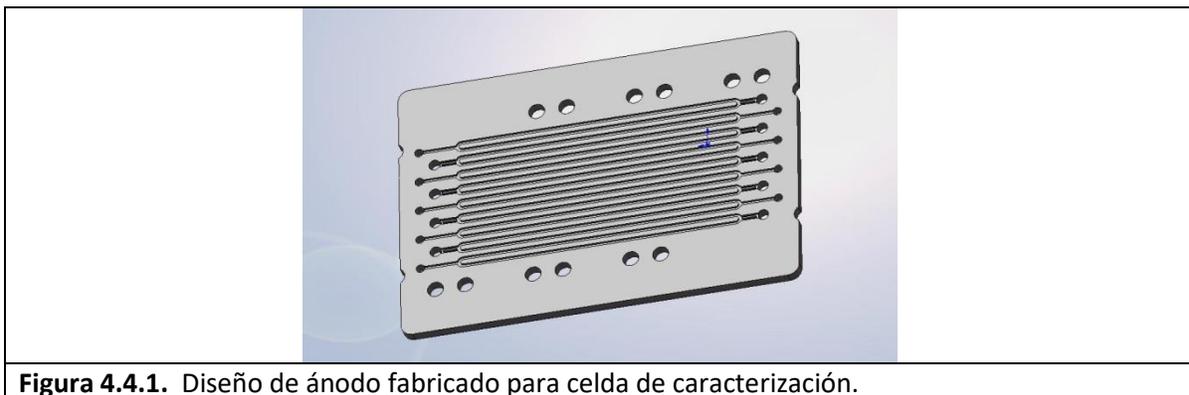


Figura 4.4.1. Diseño de ánodo fabricado para celda de caracterización.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Sustainable World series, edited by Richard C. Dorf. USA: Elsevier Science and Technology Books, (2005).
2. S. Shimpalee, S. Greenway, J.W. Van Zee, The impact of channel path length on PEMFC flow-field design, *Journal of Power Sources*, 160, 398 (2006).
3. M. Miller, A. Bazylak, *A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing*, *Journal of Power Sources*, 196, pp 601-613 (2011).
4. J. Hwang, K. Chen, F. Savinell, C. Liu, J. Wainright, *A three dimensional numerical simulation of the transport phenomena in the cathodic side of a PEMFC*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, pp. 217-224 (2004).
5. A. Chapman, I. Mellor, Development of biomimetic flow field plates for PEM fuel cells. Eighth grove fuel cell symposium, September 2003, London, UK.
6. C. Siegel, *Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells*, *Energy*, 33, 1331, (2008).
7. F. Loyola, *Ingeniería de Celdas de Combustible*, en *Hidrógeno, introducción a la energía limpia*, editado por R. G. González, E. López, B. Velázquez, pp. 111-112, 1ª Edición, Editado por UACM, México (2009).
8. Fluent 6.3 – Fuel Cells Module User’s Guide Manual (2010).
9. A. Kumar, R. G. Reddy, *materials and design development for bipolar end plates in fuel cells*, *Journal of power sources* 129, pp 62-67 (2004).
10. T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, *Journal of Electrochemical Soc.*, 138, 2334 (1991).
11. S. Dutta, S. Shimpalee, J. W. Van Zee, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 44, 2029 (2001).
12. S. Shimpalee, J.W. Van Zee, *Journal of Hydrogen Energy*, 32, 842 (2006).
13. K. Tüber, A. Oedegaard, M. Hermann, C. Hebling, Investigation of fractal flow-fields in portable proton exchange membrane and direct methanol fuel cell, *J. of Power sources*, 131, 175-171 (2004).
14. J. M. Sierra, Diseño y simulación de los difusores de gas para una celda de combustible tipo PEM, Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas e Ingenierías, UAEM, Morelos, México (2005).

Capítulo 5

TÉCNICA DE DIAGNÓSTICO EIS Y CARACTERIZACIÓN DE DISEÑOS PROPUESTOS

INTRODUCCIÓN

Como se revisó en el punto 3.3, las fallas más comunes en las celdas de combustible durante su operación, son ocasionadas por la acumulación de agua al interior de las celdas (inundación) o por deshidratación del electrolito por flujo excesivo de gases. En este capítulo, se presenta el planteamiento, desarrollo experimental y resultados, de un estudio bajo condiciones controladas de los procesos de inundación y deshidratación de una celda de combustible tipo PEM basado en pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

La parte complementaria de este capítulo, consiste en la caracterización experimental de los diseños de cátodo propuestos bajo diferentes condiciones experimentales, la cual incluirá la aplicación de pruebas EIS y su interpretación basada en los resultados obtenidos durante la primera etapa.

5.1. SECCIÓN EXPERIMENTAL

5.1.1. Definición de técnica de diagnóstico basada en EIS

Como se estableció en la sección 3.5, una condición de deshidratación de la membrana polimérica en una PEMFC, es posible asociarla al incremento de la componente real de la impedancia del sistema analizada a altas frecuencias, de hecho, se ha propuesto que para su detección basta analizar el sistema en un solo valor de frecuencia: 1000 Hz [1-5]. Por otra parte, se ha propuesto que los estados de inundación se pueden asociar a variaciones de la componente imaginaria de la impedancia total del sistema [4,6] o a la variación del ángulo de fase [6-7], sin embargo aún existe controversia al tratar de establecer un valor de frecuencia para detectar *estados o tendencias a estados de inundación*, además de no estar definidos los criterios de cómo tratar dichos componentes imaginarios para ofrecer un diagnóstico. De hecho, algunos investigadores, han planteado propuestas conservadoras que consisten en intervalos relativamente cortos de frecuencias bajas (de 0.5 a 100 Hz) [6], en tanto que otros se han aventurado a fijar un valor (0.5 Hz) [4].

El presente estudio, se enfocó en analizar la sensibilidad de la técnica EIS para detectar diferentes estados de hidratación o inundación de una celda de combustible tipo PEM. Dicho análisis estuvo basado en el seguimiento de parámetros eléctricos del circuito eléctrico equivalente ajustado a los resultados experimentales obtenidos. Este tipo de información podrá utilizarse para el establecimiento de modelos empírico-experimentales que permitan diagnosticar el estado de hidratación de una celda de combustible tipo PEM a partir de mínima información de entrada.

Las pruebas experimentales se llevaron a cabo en una monocelda de 50 cm² de área activa geométrica, cuya configuración de campo de flujo en cátodo corresponde a los diseños de cátodo en estudio: “4SP” y “2SC”; del lado del ánodo se usó una configuración de canales rectos paralelos. El ensamble membrana electrodo empleado fue fabricado en el Laboratorio de Hidrógeno y Celdas de Combustible del Instituto de Investigaciones Eléctricas y tiene una carga de catalizador de 0.7 mg Pt /cm² depositado de manera simétrica, para ánodo y cátodo, sobre membrana Nafion NRE-212. El difusor de gases usado fue papel de carbón con capa micro-porosa GDL-30-BC. Las condiciones de operación fueron 343.15 K (70°C) y 69 kPa (10 lb/in²) de presión en ánodo y cátodo, los gases alimentados fueron hidrógeno y oxígeno, respectivamente. La decisión de usar hidrógeno y oxígeno puros en nuestro estudio, obedece a que es sabido que bajo esta condición la impedancia del cátodo domina la impedancia total de la celda PEM [8-9]. Esto se debe, de acuerdo a los valores de densidad de corriente de intercambio aparente (i^0)

reportados por Wagner [10]: $i_{\text{ánodo}}^0=0.1 \text{ A/cm}^2$ e $i_{\text{cátodo}}^0=6 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$, a que la reacción de oxidación del hidrógeno es mucho más rápida que la reacción de reducción del oxígeno. De aquí que la mayoría de los investigadores prefieran llevar a cabo sus estudios de impedancia en sistemas H₂/O₂, asociando la impedancia total de la celda a la del cátodo, permitiendo así estudiar la reacción de oxidación de oxígeno en esta configuración [9]; esta misma propuesta la hace Billot *et al.* [11]. En otras palabras, el uso de oxígeno puro permite eliminar el efecto limitante por difusión de O₂ y centrarse sólo en el efecto que tiene la acumulación gradual de agua al interior de la celda sobre los parámetros eléctricos de seguimiento durante el análisis de los resultados de impedancia. Esta consideración, tiene mayor relevancia en el estudio del proceso de inundación de la celda.

Las pruebas EIS se hicieron mediante el uso de un analizador de respuesta de frecuencia Solartron 1260 acoplado a un Potenciostato Solartron 1287 y Booster Solartron 1290. Para mantener una linealidad aceptable del sistema y provocarle la perturbación mínima, la amplitud de la señal de voltaje ac se estableció en 10 mV; en la literatura se recomienda usar este valor o uno menor [1-3,12]. Las pruebas preliminares de EIS llevadas a cabo en un intervalo de frecuencia de 10000 a 0.1 Hz, mostraron que las mediciones en el intervalo de frecuencia de 1 a 0.1 Hz, ocupaban aproximadamente el 48 % del total del tiempo de prueba y que la información que se obtenía de él no contribuía sustancialmente a los propósitos de nuestro estudio. Dado este resultado, el cual se detallará en la sección de resultados, el intervalo de frecuencia del barrido se estableció entre 10000 y 1 Hz. Esta medida, disminuye aproximadamente en 50 % el tiempo requerido para la prueba, con lo cual se garantiza mayor estabilidad y linealidad del sistema. Para el control de las variables electroquímicas durante las pruebas experimentales, tales como potenciodinámicas, cronoamperométricas y EIS, así como para el análisis y tratamiento de resultados, se usaron los software's Corr-Ware, Corr-View, Z-Plot y Z-View, provistos por Scribner Associates. En la figura 5.1.1 se muestra el esquema general de la estación de pruebas integrada para llevar a cabo las mediciones electroquímicas.

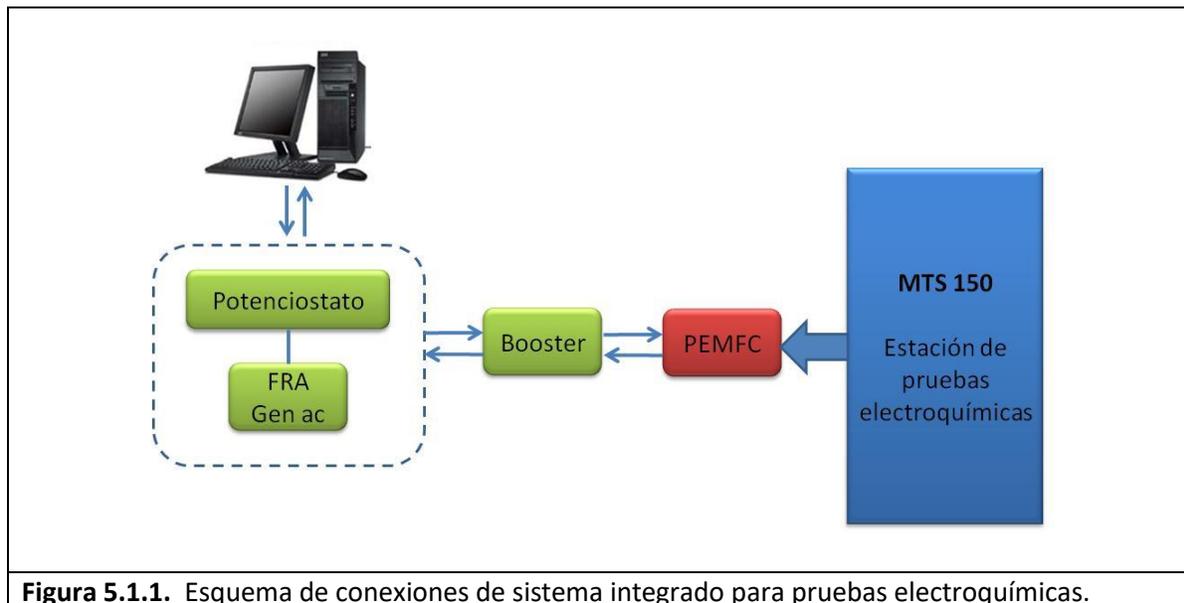


Figura 5.1.1. Esquema de conexiones de sistema integrado para pruebas electroquímicas.

5.1.2. Proceso de inundación y análisis EIS

Para este estudio, se llevó a cabo la inundación gradual de la celda partiendo de un estado óptimo de hidratación de la misma (no inundación y no deshidratación). Esto se logró operando la celda a voltaje constante de 0.3 V de celda y manteniendo abiertas las entradas de gases a la celda (hidrógeno en ánodo y oxígeno en cátodo) y su salida cerrada, con lo cual se consigue una alimentación a estequiometría 1 para ambos gases y se permite la acumulación gradual del agua generada por la reacción. En todos los casos, los gases se alimentaron sin previa humidificación. El control de las condiciones de presión, temperatura y flujo de gases se llevó a cabo mediante el uso de una estación de pruebas Electro-Chem, Inc. MTS 150. A lo largo de este proceso se aplicaron a la celda pruebas EIS y determinación de curva de polarización cada 22 minutos para ir monitoreando su evolución. Las curvas de polarización se llevaron a cabo a velocidad de barrido de 4 mV/s. Las pruebas de inundación se aplicaron a ambos diseños de cátodo propuestos (“4SP” y “2SC”).

5.1.3. Proceso de deshidratación y análisis EIS

Para inducir el proceso de deshidratación, también a partir de un estado óptimo de hidratación de la celda, esta fue operada a 0.3 V de celda constante. El gas hidrógeno se

alimentó a ánodo a una estequiometría de 1 (configuración salida cerrada) y el oxígeno se alimentó a cátodo a estequiometría de 4. El flujo de O₂ correspondiente a la estequiometría de 4 se calculó considerando que este provenía de aire, por lo que se introdujo un excedente de gas simulando que este correspondía al nitrógeno:

$$(F_{O_2})_{tot} = (F_{O_2(react)}) (4)(100 / 21) \quad \text{Ec. (5.1.1)}$$

La elección de una estequiometría de 4 en cátodo como condición deshidratante, se basó en un estudio previamente hecho sobre el efecto de la estequiometría en el desempeño de una celda de combustible tipo PEM, cuyo resultado indicó que era suficiente una estequiometría de 3 para provocar la deshidratación del sistema [13], otros autores han reportado uso de condiciones similares para conseguir la deshidratación de la celda [5]. En todos los casos, los gases se alimentaron sin previa humidificación. El control de las condiciones de presión, temperatura y flujo de gases se llevó a cabo mediante el uso de una estación de pruebas Electro-Chem, Inc. MTS 150.

A lo largo de este proceso de deshidratación, se aplicaron también al sistema pruebas EIS y se determinó curva de polarización cada 14.5 minutos aproximadamente, para el monitoreo de su evolución. Las curvas de polarización se llevaron a cabo a velocidad de barrido de 4 mV/s.

5.1.4. Confiabilidad de las mediciones

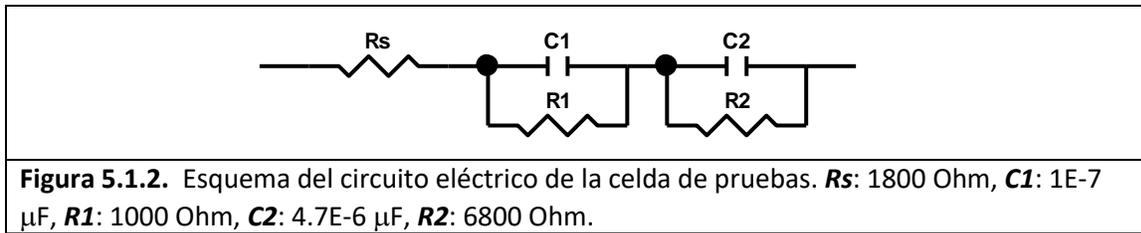
Por la naturaleza del sistema en estudio, los experimentos llevados a cabo en el presente trabajo, como es la inundación y deshidratación intencionales de la celda de combustible tipo PEM, consisten en procesos completamente dinámicos, lo cual hace prácticamente imposible realizar más de una medición bajo la misma condición experimental. Por otra parte, la alta sensibilidad al contenido inicial de agua que presenta la membrana de intercambio iónico, permite sólo aproximarse a una misma condición inicial durante la repetición de los experimentos. Para compensar esta condición limitante y justificar la confiabilidad de las mediciones, a continuación se presenta un análisis de la reproducibilidad de las mismas, hechas en acoplamiento por los equipos Potenciostato-Solartron 1287 y Analizador de Respuesta de Frecuencia (FRA)-Solartron 1260.

La prueba consiste en llevar a cabo cuatro mediciones de impedancia en una celda de pruebas (Dummy cell) bajo las condiciones especificadas por el fabricante de los equipos, como prueba de verificación de la calidad de las mediciones:

- Polarización Vs. Circuito abierto: 0 V

- Amplitud de la señal AC: 10 mV
- Frecuencia inicial: 10,000 Hz
- Frecuencia final: 1 Hz

La celda de pruebas consiste en un circuito eléctrico como el indicado en la figura 5.1.2.



A partir de las mediciones de espectroscopia de impedancia y mediante el uso del software de simulación Z-Plot, provisto por Scribner Associates, se llevó a cabo el ajuste a un circuito eléctrico con los mismos elementos del mostrado en la figura 5.1.2 y se calculó el valor de sus componentes. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.1.1. Como se puede ver, el error porcentual de los valores calculados de los componentes eléctricos, respecto a los valores de referencia, es muy bajo, no mayor a 0.44 %; excepto para C_1 , en cuyo caso se encuentran entre 1.8 y 2.46 %. El error porcentual obtenido para C_1 podría parecer alto, sin embargo, debe resaltarse que en las cuatro mediciones, su magnitud se mantuvo en el mismo orden, por lo que podría sospecharse de un posible error en el valor de referencia.

Tabla 5.1.1. Resultado del ajuste al circuito equivalente mostrado en la figura 5.1.2, a partir de las mediciones de espectroscopia de impedancia hechas sobre la celda de pruebas.

Parámetro	Valor de Referencia	Medición A	% Error Vs. Ref	Medición B	% Error Vs. Ref	Medición C	% Error Vs. Ref	Medición D	% Error Vs. Ref
R_s (Ohm)	1800	1801	0.06	1803	0.17	1803	0.17	1803	0.17
C_1 (μ F)	$1.00E-07$	$1.02E-07$	1.80	$1.02E-07$	2.20	$1.02E-07$	2.46	$1.02E-07$	2.26
R_1 (Ohm)	1000	997.4	0.26	995.6	0.44	999.4	0.06	1000	0.00
C_2 (μ F)	$4.70E-06$	$4.71E-06$	0.21	$4.71E-06$	0.30	$4.71E-06$	0.30	$4.71E-06$	0.31
R_2 (Ohm)	6800	6792	0.12	6810	0.15	6790	0.15	6790	0.15

Finalmente, para evaluar la precisión de las mediciones, se calculó la desviación estándar de los valores calculados para cada parámetro a partir de las cuatro mediciones. En la tabla 5.1.2 se muestran los resultados obtenidos. Si bien el porcentaje de desviación estándar relativa (% DER) no es un cálculo estadístico, propiamente hablando, nos da una idea de en qué porcentaje se alejan las mediciones obtenidas del valor promedio de ellas. De acuerdo a este valor de % DER, podemos decir que las mediciones tienen muy buena reproducibilidad o una precisión muy aceptable.

Tabla 5.1.2. Resultados del cálculo de la desviación estándar de los valores calculados para cada parámetro del circuito eléctrico.

Parámetro	Medición A	Medición B	Medición C	Medición D	Desv. Est.	Desv. Est. Relativa (DER)	% DER
Rs (Ohm)	1801	1803	1803	1803	1.00E+00	5.55E-04	0.055
C1 (μ F)	1.02E-07	1.02E-07	1.02E-07	1.02E-07	2.77E-10	2.71E-03	0.271
R1 (Ohm)	997.4	995.6	999.4	1000	2.00E+00	2.01E-03	0.201
C2 (μ F)	4.71E-06	4.71E-06	4.71E-06	4.71E-06	2.13E-09	4.51E-04	0.045
R2 (Ohm)	6792	6810	6790	6790	9.71E+00	1.43E-03	0.143

5.2. RESULTADOS

Para hacer de las celdas un producto comercial masivo, se debe entender y resolver la relación entre su desempeño, tiempo de vida y sus mecanismos de falla. Los patrones de falla conocidos, se deben trasladar a estándares industriales y comerciales, así como protocolos de control de calidad y seguridad. Las fallas relacionadas con el manejo de agua al interior de la celda PEM, son de las más comunes durante la operación de una celda tipo PEM, siendo los estados de inundación y deshidratación los dos extremos de este tipo de fallas [6].

5.2.1. Proceso de inundación y análisis EIS

De acuerdo con Li *et al.* [14], la Inundación depende de varios factores que se pueden englobar en dos grandes grupos: estructura-propiedades de los componentes de la celda y condiciones de operación. Su mitigación ha sido también en dos frentes, uno

basado en el diseño de sistemas e ingeniería, que muchas veces es acompañado de pérdidas parásitas de potencia; el otro basado en ingeniería de diseño de Ensamblajes Membrana Electrodo, que incluye modificaciones en los materiales y propiedades estructurales del GDL, CL y membrana.

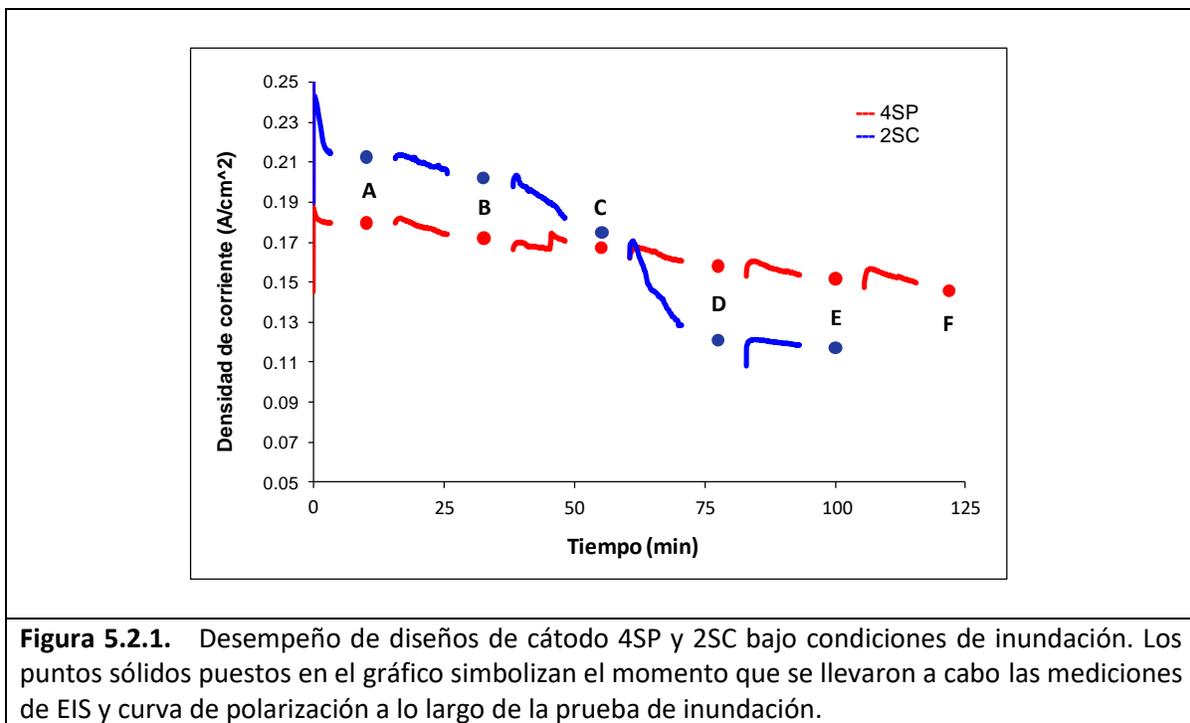
Como ya se ha mencionado antes, la acumulación de agua al interior de la celda, tomando como referencia la mínima requerida por la membrana para mantenerse hidratada, provoca la gradual inundación de los componentes porosos (capa catalítica y difusor) y en condiciones extremas el llenado de los canales. Ambas situaciones se traducen en una resistencia al transporte de gases reactivos hacia el interior de la celda y es posible detectarla justamente a través de una prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). En esta sección, se buscará describir, los fenómenos interfaciales que ocurren bajo una condición de inundación, a través de mediciones EIS y el ajuste de los resultados obtenidos a un circuito equivalente pertinente.

5.2.1.1. Pruebas cronoamperométricas y curvas de polarización

En la figura 5.2.1 se muestra la evolución del desempeño, en términos de densidad de corriente producida, de los diseños de cátodo 4SP y 2SC a lo largo de la prueba bajo condiciones de inundación. En ambos diseños se puede observar que la densidad de corriente producida a lo largo de la prueba va disminuyendo como consecuencia de la acumulación de agua. Para el diseño 4SP, esta disminución muestra una pendiente prácticamente constante a lo largo del tiempo, pasando de 0.185 a 0.15 A/cm² y sin llegar a algún estado estable en la producción de corriente. Por el otro lado, el diseño 2SC muestra una caída de su producción de corriente más acelerada en comparación con el diseño 4SP, iniciando en una producción de 0.24 A/cm² y alcanzando un aparente estado estable en 0.12 A/cm², lo cual ocurre entre los 75 y 100 segundos.

Este proceso de inundación, se siguió también a través de curvas de polarización llevadas a cabo en los puntos A, B, C, D, E y F, localizados a lo largo de la prueba cronoamperométrica mostrada en la figura 5.2.1. Haciendo un análisis del proceso de inundación, pero esta vez basado en las curvas de polarización obtenidas, podemos ver en la figura 5.2.2, para el caso del diseño 4SP, que justo como ya se tiene bien conocido, es la zona de difusión la que principalmente se ve afectada por la acumulación de agua [15]. En el caso del diseño 2SC (figura 5.2.3), podemos ver que la manera en que se separan entre sí las curvas de polarización en la zona de difusión está relacionada con la dinámica observada en la disminución de corriente producida por este diseño y que se mostró en la

figura 5.2.1, es decir, se observa una rápida caída de su desempeño hasta alcanzar un aparente estado estable, sugerido por el aparente traslape entre las curvas de polarización “2SC D” y “2SC E” entre OCP y 0.42 V de celda. Un caso especial es la curva de polarización “2SC E”, que después de su primera mitad (después del punto [0.42V, 0.097 A/cm²]) mostró una mejora en el desempeño de la celda, el cual, al encontrarse en la zona de difusión, se puede interpretar como una mejora en el transporte de masa; probablemente como resultado de algún tipo de reubicación de agua líquida al interior de la celda.



Una información adicional que se puede obtener de comparar las curvas de polarización del diseño 4SP y 2SC, es el grado de afectación que tienen estos dos sistemas debido a la acumulación de agua. Esto se puede hacer si comparamos la disminución de la densidad de corriente que presentó cada diseño, la cual es indicada por el Δi en las figuras 5.2.2 y 5.2.3. Para el caso del diseño 4SP, el valor de Δi es de 0.026 A/cm², en tanto que para el diseño 2SC es de 0.083 A/cm², indicando que el desempeño de este segundo diseño fue el más afectado por la acumulación de agua; esta conclusión coincide completamente con lo observado en los resultados de las pruebas cronoamperométricas previamente revisadas.

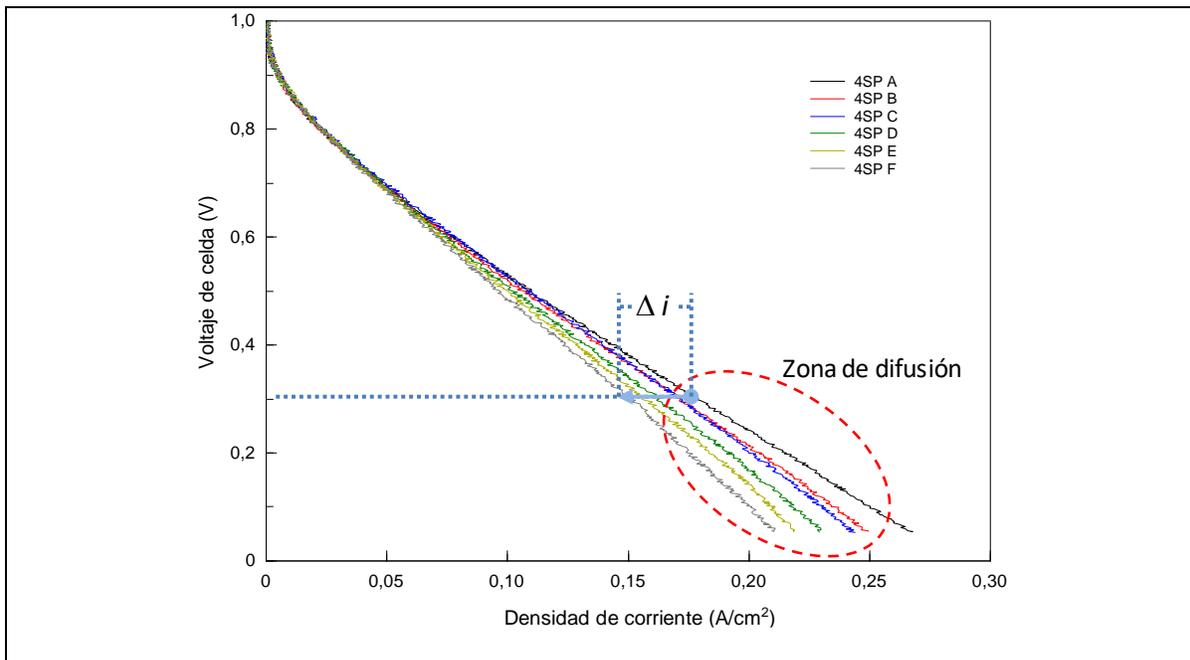


Figura 5.2.2. Curvas de polarización obtenidas a lo largo del proceso de inundación para el diseño 4SP.

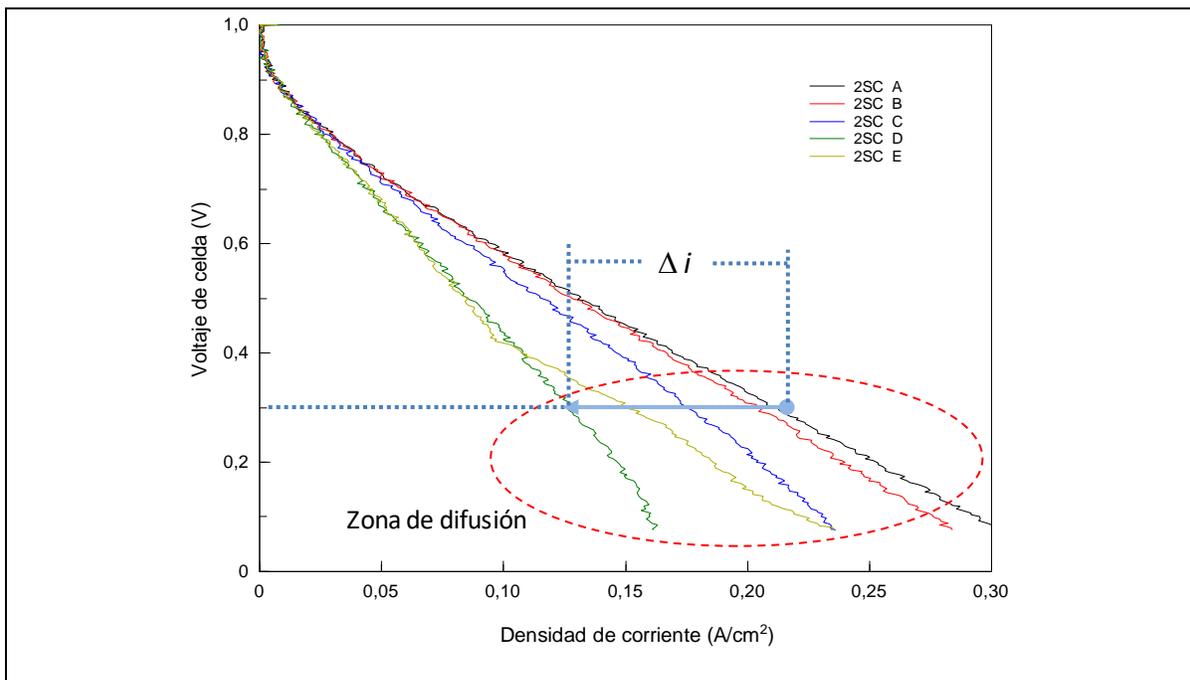


Figura 5.2.3. Curvas de polarización obtenidas a lo largo del proceso de inundación para el diseño 2SC.

5.2.1.2. Pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica

Hasta aquí, tenemos la manera clásica de detectar, a partir de una curva de polarización, problemas de transporte de masa en celdas PEM debido a la acumulación de agua líquida en su interior [15]. La curva de polarización, como se observó antes, nos puede ofrecer información valiosa sobre el estado interno que guarda la celda de combustible. Sin embargo, debe señalarse que este tipo de análisis hizo necesaria la interrupción de la operación de la celda para llevar a cabo la prueba, lo cual desde un punto de vista práctico, implicaría desconectar la celda de su carga, es decir, suspender la alimentación de energía eléctrica a su carga. Este hecho, conlleva a clasificar como técnica de diagnóstico “intrusiva” al uso de una curva de polarización para detectar estados de inundación o tendencias a estos, eliminando cualquier posibilidad de aplicarla en línea en sistemas reales de fuente de potencia basados en celdas de combustible. Por otra parte, el monitoreo de la densidad de corriente producida por la celda es insuficiente por sí sola, para indicar la causa de la disminución o incremento de esta variable. Es aquí donde justamente toma relevancia el uso de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica como técnica de diagnóstico en celdas de combustible PEM, al ser una técnica no intrusiva, además de no invasiva. Analicemos entonces este mismo proceso de inundación, pero esta vez mediante pruebas EIS.

En la figura 5.2.4 se presentan en un diagrama de Nyquist los resultados de las pruebas EIS aplicadas a los diseños 4SP y 2SC durante el proceso de inundación gradual. En ambos, se puede observar que los espectros de impedancia producidos, principalmente al inicio del proceso, generan un solo semicírculo, el cual tiende a crecer y a despegarse del eje real en la zona de baja frecuencia al incrementar el tiempo de acumulación de agua, pero mantienen la forma de un solo semicírculo. De acuerdo a lo expuesto en la sección 5.1.1, esto es indicativo de que los problemas de difusión de oxígeno son menores al estar trabajando con un sistema O_2 -puro/ H_2 -puro y que por lo tanto la impedancia total de la celda puede relacionarse directamente a la impedancia del cátodo [1-4,6,9]. Espectros como los mostrados en la figura 5.2.4, es posible ajustarlos a un circuito equivalente tipo “*Randles clásico*” o un “*Randles modificado*”, los cuales se muestran en la figura 5.2.5. Recordemos que el circuito *Randles modificado* surge de sustituir el capacitor plano (*Cdl*) del circuito *Randles clásico* por un elemento de fase constante (*CPE*), el cual le permite mayor representatividad de sistemas de electrodos porosos; como es nuestro caso.

En el análisis gráfico del espectro de impedancia que produce un circuito tipo *Randles clásico*, el cruce del espectro de impedancia con el eje real representa la resistencia óhmica total de la celda; el diámetro del semicírculo representa la resistencia a la transferencia de carga y la frecuencia correspondiente al punto más alto del semicírculo se relaciona con la capacitancia de la doble capa eléctrica del lado del cátodo y con la resistencia a la transferencia de carga; en la figura 5.2.6, se muestra un esquema generalizado de estos aspectos gráficos y su asociación con los parámetros eléctricos del circuito equivalente.

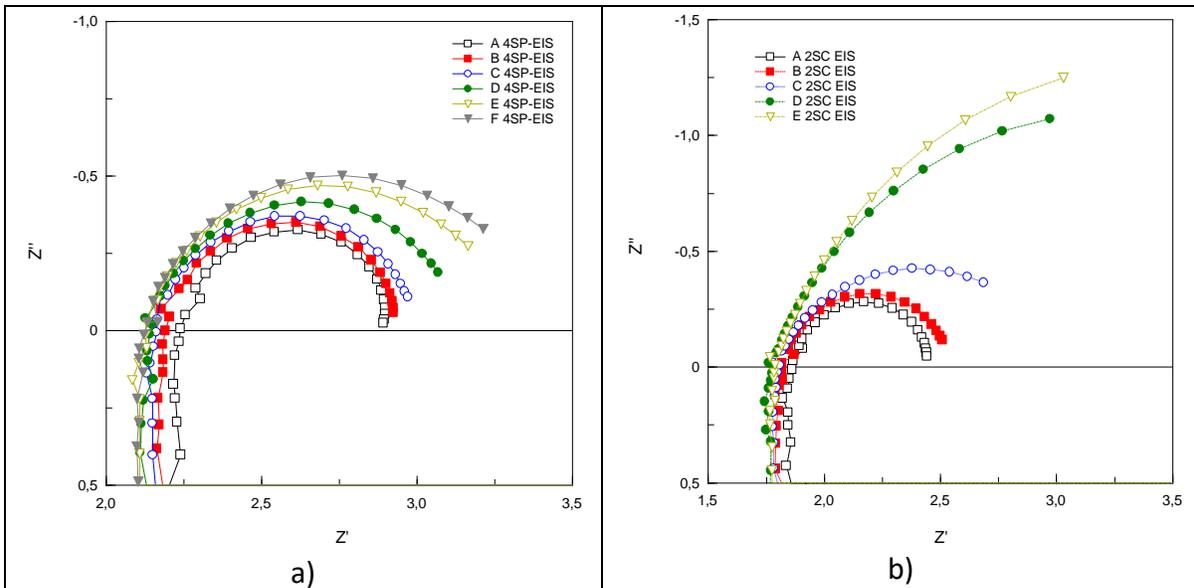


Figura 5.2.4. Diagrama de Nyquist de las pruebas EIS aplicadas durante el proceso de inundación: a) Diseño 4SP; b) Diseño 2SC.

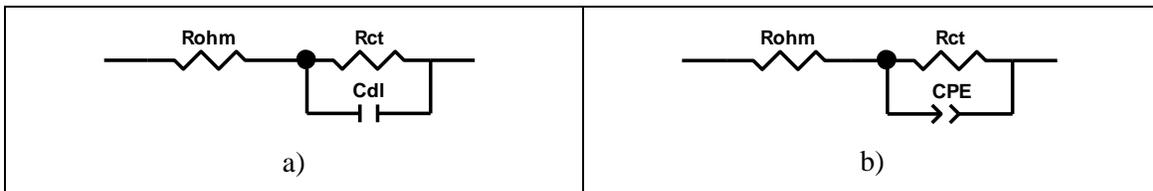


Figura 5.2.5. Circuito equivalente para simular sistemas en los que la *RRO* controla el proceso global y no hay problemas de difusión. Este circuito presenta un solo semicírculo en el diagrama de Nyquist. a) Circuito *Randles clásico*. b) Circuito *Randles modificado*.

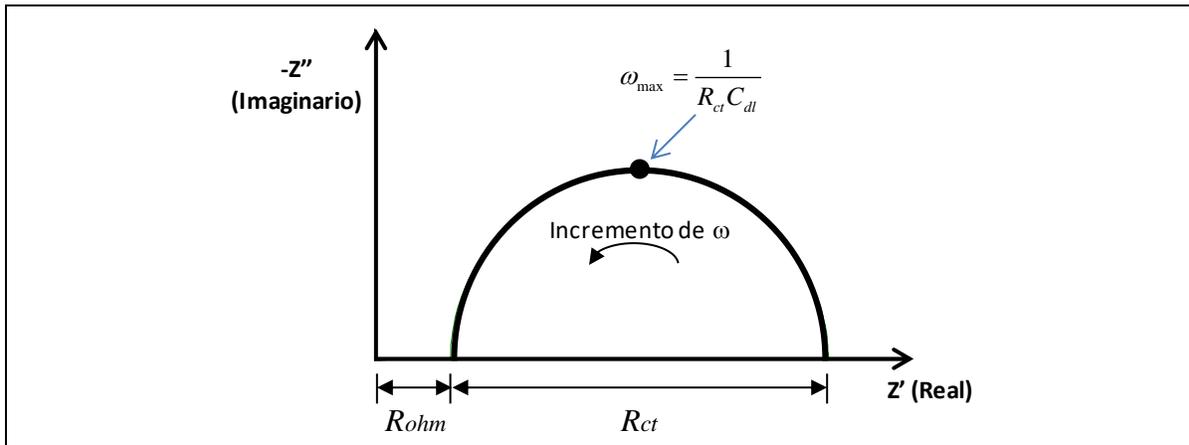


Figura 5.2.6. Representación en diagrama complejo de un espectro de impedancia generado por un circuito equivalente análogo a una media celda o celda sin problemas de difusión. El circuito corresponde al Randles clásico: un resistor (R_{ct}) en paralelo con un capacitor (C_{dl}) y estos a su vez en serie con otro resistor (R_{ohm}). Fuente: [3].

Tomando como referencia lo anterior, en la figura 5.2.4a podemos observar que la resistencia óhmica total de la celda, cuyo valor se leyó gráficamente, tuvo una ligera disminución a lo largo del proceso de inundación: en el caso del diseño 4SP pasó de 2.24 a 2.14 ohm entre las pruebas *A 4SP EIS* y la *D 4SP EIS*, y se mantuvo en este valor en el resto de ellas; en el caso del diseño 2SC, la resistencia óhmica total también disminuyó de 1.86 a 1.78 ohm, siendo esta última el valor de resistencia de las dos pruebas finales. Generalmente, la resistencia óhmica total de una celda se define como la suma de la resistencia de los cables utilizados para las conexiones eléctricas, la resistencia de los componentes (Resistencia iónica del electrolito presente en la membrana y electrodos, resistencia eléctrica de los electrodos, de los difusores, de las placas bipolares y las colectoras) y las resistencias de contacto eléctrico entre componentes de la celda (electrodo-membrana, difusor-electrodo, difusor-placa bipolar y placa bipolar-difusor) [16-17]. Sin embargo, sabemos que una variación de la cantidad de agua presente al interior de la celda, como condición de operación, repercute directamente en la cantidad de agua absorbida por la membrana (electrolito) y su conductividad iónica y no en la conductividad eléctrica de los otros materiales. Por lo tanto, podemos decir que esta disminución de la resistencia durante la prueba de inundación se asocia directamente al proceso en el que la membrana alcanza su mayor grado de saturación posible en presencia de agua líquida y con ello su máxima conductividad iónica a esas condiciones de operación [18-19]. Típicamente, una celda de combustible tipo PEM bien hidratada, puede alcanzar valores de resistencia óhmica total de entre 0.2 y 0.5 Ohm-cm². El valor de 2.14 ohm-cm² alcanzado por la celda de prueba aún en condiciones de alto contenido de agua

(proceso de inundación), además de la baja densidad de corriente producida a 0.3 volts de celda, da idea de la existencia de problemas de contacto eléctrico de origen, principalmente en las interfaces placa bipolar-difusor y difusor-electrodo [20]. Esta condición de alta resistencia no es la esperada ni recomendada para una celda PEM, sin embargo, resulta beneficiosa para este estudio al condicionar una dinámica lenta de producción de agua, lo cual permitió observar y estudiar los cambios graduales que se producían en la celda debido a la acumulación de agua en su interior; problema recurrente que ha imposibilitado algunas veces el estudio de este proceso [6].

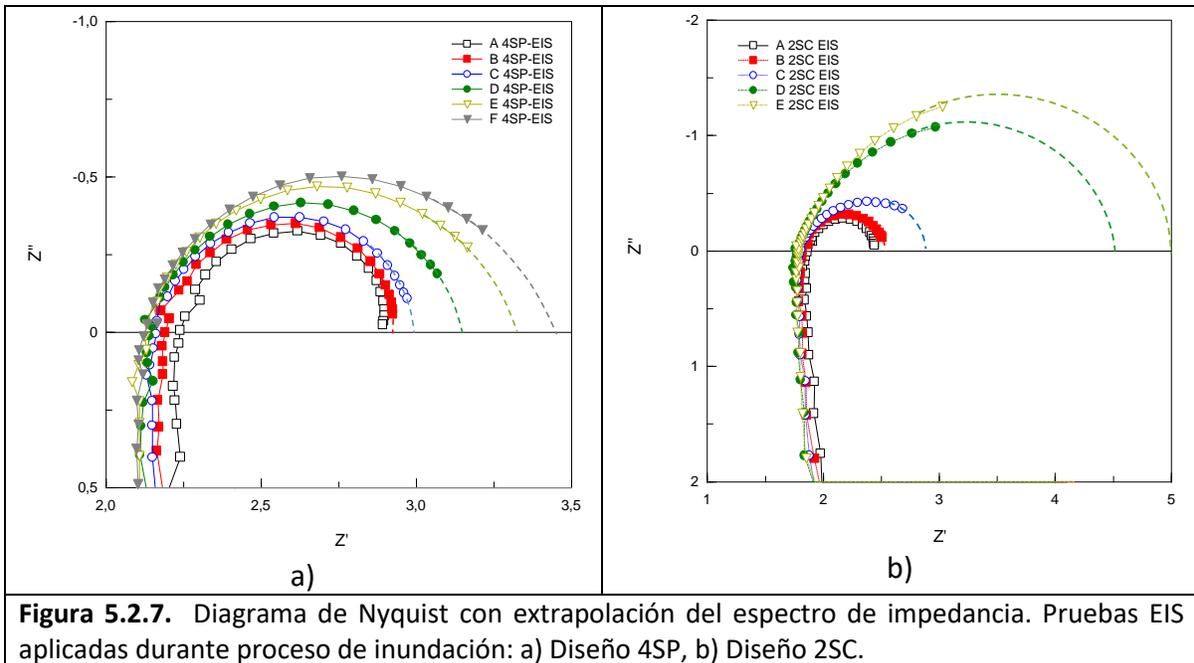


Figura 5.2.7. Diagrama de Nyquist con extrapolación del espectro de impedancia. Pruebas EIS aplicadas durante proceso de inundación: a) Diseño 4SP, b) Diseño 2SC.

En el caso de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), asociado al diámetro del semicírculo formado, vemos que al hacer una extrapolación gráfica del espectro de impedancia para cerrar el semicírculo hasta alcanzar el eje real, tal como se muestra en la figura 5.2.7, podríamos leer un valor aproximado de su valor. Para ambos diseños, la extrapolación nos indica que R_{ct} incrementa con la acumulación de agua en la celda. Dicho incremento, generalmente se explica como el resultado de la disminución de la concentración de oxígeno en la superficie del catalizador por limitaciones de transporte de masa y por disminución del área activa disponible de catalizador por aislamiento físico [21-22]; durante el proceso de inundación por agua líquida de la celda ocurren justamente ambas situaciones: bloqueo parcial y total de poros que conectan un sitio activo con el gas reactivo. Y si bien es posible que el gas se difunda en el agua líquida y alcance al sitio

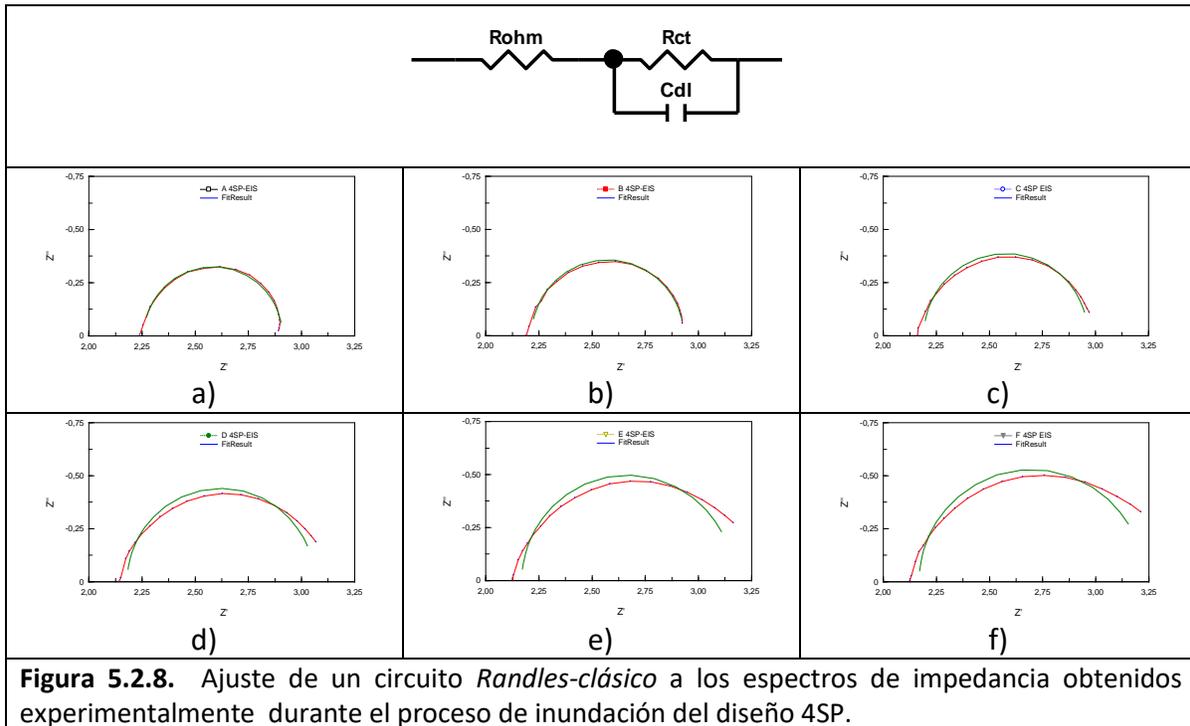
activo aislado, en el caso de bloqueo total de poros, la velocidad con que lo hace mediante este mecanismo de transporte es considerablemente menor a la existente cuando no hay presencia de agua líquida [23].

5.2.1.3. Ajuste a un circuito equivalente tipo Randles (clásico vs. modificado)

Una manera más precisa de conocer los valores de R_{ohm} , R_{ct} y por su puesto del término capacitivo, es el ajuste de los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente a un circuito equivalente. En las figuras 5.2.8 y 5.2.9, se muestra una comparación del ajuste que se obtiene de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de inundación para el diseño 4SP a los circuitos equivalentes *Randles-clásico* y *Randles-modificado*. Para beneficio del análisis y por no ser objeto de estudio del presente trabajo, en estos espectros se ha eliminado la parte correspondiente a los fenómenos inductivos observados a altas frecuencias; en nuestro caso a frecuencias por arriba de 100 Hz. Los resultados del ajuste mediante el circuito equivalente *Randles-clásico*, muestran que sólo los espectros de las pruebas A 4SP EIS, B 4SP EIS y C 4SP EIS presentan un buen ajuste, por el contrario, las pruebas D 4SP EIS, E 4SP EIS y F 4SP EIS presentan una desviación que va haciéndose más evidente al incrementar la acumulación de agua. Es importante mencionar que aún cuando un circuito eléctrico tipo *Randles-clásico* se usa principalmente para simular sistemas electroquímicos con electrodos planos [1-2,9], en este caso representó adecuadamente los resultados de nuestro sistema de electrodos porosos cuando no había acumulación de agua o cuando ésta era mínima, de hecho, comparando las figuras 5.2.8a con 5.2.9a, así como 5.2.8b con 5.2.9b, se puede observar que en esta condición, el circuito *Randles-clásico* se ajusta mejor que el circuito *Randles-modificado* a los resultados experimentales; indicando que es posible simular mediante un circuito *Randles-clásico* a una celda de combustible tipo PEM siempre que se encuentre en condiciones de baja inundación y sin limitaciones de transporte de masa. Un resultado similar se encontró para el diseño 2SC, particularmente en el espectro de impedancia A 2SC EIS, el cual describe el estado inicial de la celda, en el que tenemos la condición de baja o nula acumulación de agua (comparación de figuras 5.2.10a y 5.2.11a).

Sin embargo, la técnica de análisis y simulación de sistemas electroquímicos basados en circuitos equivalentes, recomienda no usar varios circuitos equivalentes para un mismo sistema y tratar en todo caso, contar con uno sólo, el cual debe ser sencillo en lo mayormente posible [2-3]. Tomando en cuenta esta recomendación, en las figuras 5.2.9 y 5.2.11 se puede ver que el circuito equivalente *Randles-modificado* se ajusta

adecuadamente a todos los espectros de impedancia obtenidos a lo largo del proceso de inundación en ambos diseños de campo de flujo analizados. Por lo tanto, será éste el circuito equivalente que se use para el cálculo de los parámetros eléctricos y su asociación física con los fenómenos que ocurren al interior de la celda de combustible durante el proceso de inundación. En este caso R_{ohm} y R_{ct} se obtienen directamente y el componente capacitivo (CPE) se representa por un factor de proporcionalidad q y un exponente n , donde n describe la desviación del CPE , tal como se revisó en la sección 3.5.2.2. En las tablas 5.2.1 y 5.2.2, se muestran los valores de estos componentes estimados a partir del ajuste a un circuito equivalente tipo *Randles-modificado*, aplicado mediante el uso del software Z-view³ a los espectros de impedancia obtenidos para los diseños 4SP y 2SC, respectivamente.



En la figura 5.2.12a, se presenta el gráfico de los valores de R_{ohm} total de celda calculados a partir del circuito equivalente *Randles-modificado*. Como ya se había señalado y discutido antes, para ambos diseños la resistencia óhmica total de la celda tiende a disminuir durante este proceso de inundación, sin embargo lo hace muy poco: de 2.281 a 2.13 Ohm-cm² para el diseño 4SP y de 1.89 a 1.79 Ohm-cm² para el diseño 2SC,

³ El software Z-view es distribuido por Scribner Associates, Inc.

pues en principio la celda fue acondicionada antes de cada prueba. Estos valores de resistencia son muy parecidos a los leídos gráficamente antes, sin embargo, es importante resaltar la diferencia promedio de 0.37 ohm-cm^2 que hay entre la resistencia de un diseño y la del otro, la cual puede ser atribuida nuevamente a la calidad de contacto eléctrico que hay entre las interfaces capa catalítica-difusor y difusor-placa de grafito. Por otra parte, esta diferencia de resistencia óhmica explica el menor desempeño inicial ofrecido por el diseño 4SP respecto al del diseño 2SC en la prueba cronoamperométrica (figura 5.2.1): 0.22 A/cm^2 y 0.185 A/cm^2 , respectivamente.

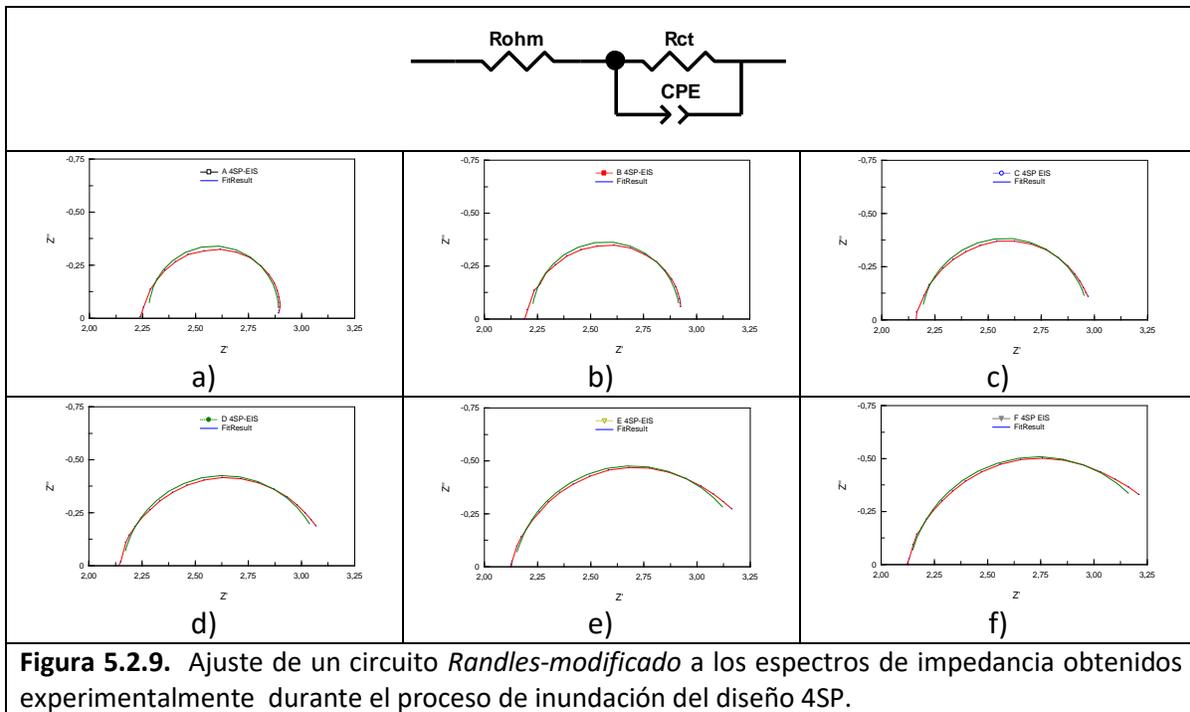


Figura 5.2.9. Ajuste de un circuito *Randles-modificado* a los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente durante el proceso de inundación del diseño 4SP.

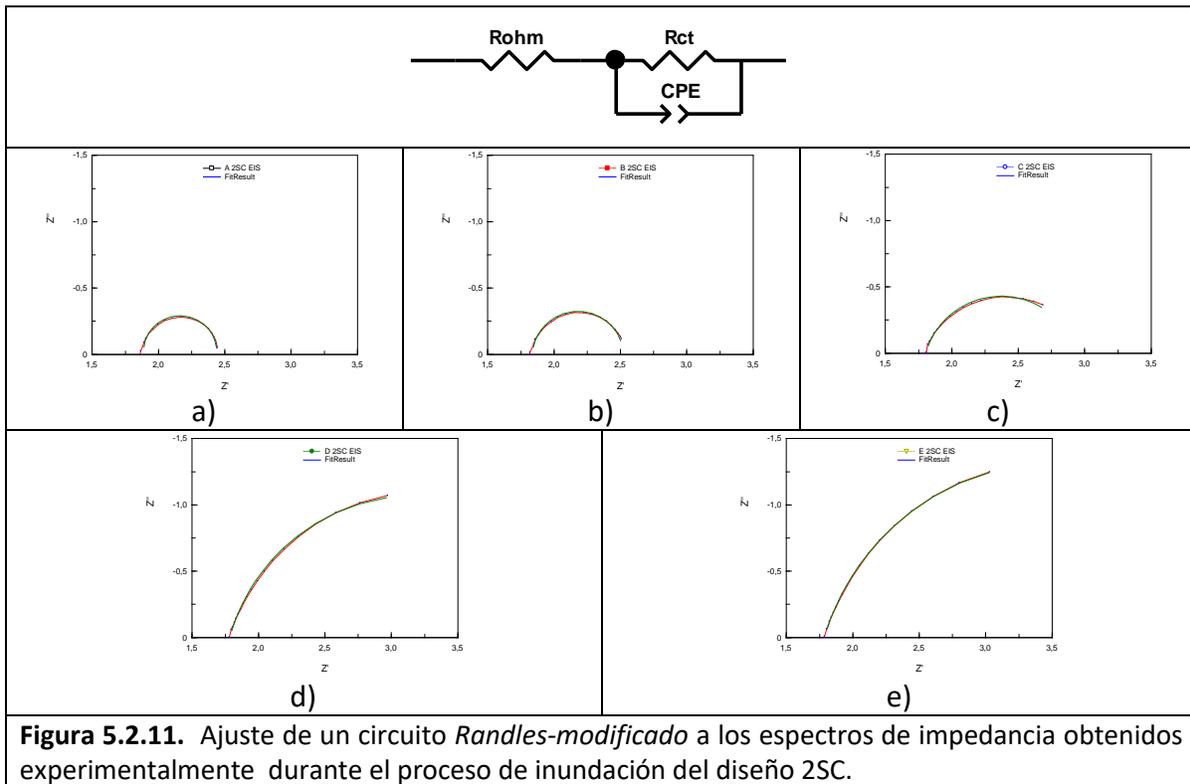
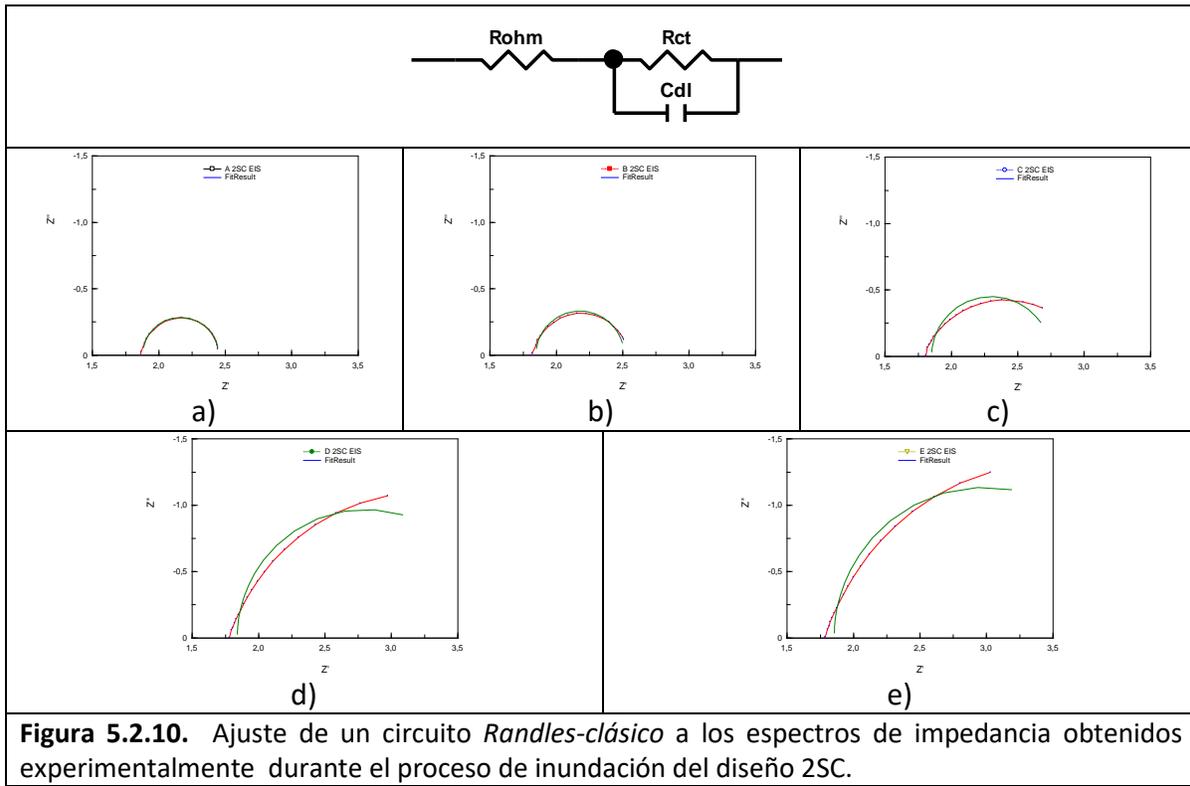


Tabla 5.2.1. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo *Randles-modificado*, de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de inundación del diseño 4SP.

ID	R_{ohm} (Ohm-cm ²) (% Error)		R_{ct} (Ohm-cm ²) (% Error)		CPE, Factor: q (% Error)		CPE, Exponente: n (% Error)	
	A 4SP EIS	2.281	(0.41)	0.608	(2.3)	0.0139	(7.7)	1.073
B 4SP EIS	2.225	(0.41)	0.695	(2.1)	0.0184	(6.9)	1.03	(1.8)
C 4SP EIS	2.185	(0.46)	0.7897	(2.3)	0.025	(6.9)	0.98	(1.97)
D 4SP EIS	2.16	(0.48)	0.953	(2.4)	0.0357	(6.6)	0.929	(2.08)
E 4SP EIS	2.136	(0.46)	1.126	(2.4)	0.043	(5.79)	0.896	(1.95)
F 4SP EIS	2.13	(0.46)	1.225	(2.4)	0.047	(5.5)	0.884	(1.92)

Tabla 5.2.2. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo *Randles-modificado*, de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de inundación del diseño 2SC.

ID	R_{ohm} (Ohm-cm ²) (% Error)		R_{ct} (Ohm-cm ²) (% Error)		CPE, Factor: q (% Error)		CPE, Exponente: n (% Error)	
	A 2SC EIS	1.89	(0.29)	0.553	(1.53)	0.0252	(4.71)	1.03
B 2SC EIS	1.837	(0.37)	0.691	(1.85)	0.0383	(5.17)	0.9575	(1.59)
C 2SC EIS	1.8	(0.41)	1.152	(2.61)	0.0915	(4.66)	0.815	(1.89)
D 2SC EIS	1.78	(0.33)	2.832	(3.25)	0.0955	(2.97)	0.827	(1.27)
E 2SC EIS	1.79	(0.31)	3.501	(3.19)	0.0925	(2.54)	0.821	(1.09)

En el gráfico de la figura 5.2.12a, se presenta también la variación de la cantidad de agua acumulada producida por la reacción a lo largo de la prueba de inundación. En este, se puede observar que antes de los 100 minutos de prueba, la cantidad de agua acumulada en el diseño 2SC fue mayor a la del diseño 4SP. A los 100 minutos esta cantidad de agua acumulada es prácticamente la misma en ambos diseños, este punto resulta interesante, ya que permite hacer la comparación de los parámetros eléctricos del circuito equivalente, bajo una misma condición de cantidad de agua acumulada en el interior de la celda de cada diseño de campo de flujo.

En el caso de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), y como ya se había mencionado antes, en la figura 5.2.12b se observa de manera general, que este parámetro eléctrico incrementa con la cantidad de agua acumulada, sin embargo, este crecimiento parece depender del diseño y no de la cantidad de agua acumulada al interior de la celda: se observa que ambos diseños presentan valores prácticamente iguales en las dos primeras mediciones, lo cual muestra la reproducibilidad de la etapa de acondicionamiento de la celda, practicada previo a cada prueba experimental con el

propósito de garantizar una misma condición experimental de partida; posteriormente, la variación es diferente para cada diseño, particularmente, en el caso del diseño 4SP, R_{ct} crece con una aparente dependencia lineal con la cantidad de agua acumulada, sin embargo, al hacer un ajuste de la escala de valores del eje primario de las ordenadas, como se muestra en la figura 5.2.13, podemos observar que después de los 32 minutos y hasta los 77, R_{ct} tiene un crecimiento exponencial, posteriormente inicia un crecimiento tipo logarítmico. En el caso del diseño 2SC este mismo comportamiento de la variación de R_{ct} es evidente a la escala original del gráfico de la figura 5.2.12b. Este resultado, muestra que la resistencia a la transferencia de carga es un parámetro eléctrico que sí se ve afectado por la acumulación de agua en la celda y que no es proporcional a la cantidad acumulada de ésta. Por otro lado, se observa que para dos diseños diferentes de campo de flujo, una misma cantidad de agua acumulada afecta en proporciones diferentes al parámetro R_{ct} ; tal como lo muestran los valores de R_{ct} de los diseños 4SP y 2SC a los 100 minutos de prueba: 1.126 y 3.501 Ohm-cm², respectivamente. En este tiempo de prueba, coincide que ambos diseños han acumulado en su interior aproximadamente 4.7 g de agua producida por la reacción.

Kim y colaboradores [24], proponen que la resistencia a la transferencia de carga de la reacción de reducción de oxígeno es directamente proporcional a la temperatura e inversamente proporcional a la densidad de corriente (i), a la densidad de corriente de intercambio (i_0), al área activa de catalizador y a la concentración de oxígeno en la superficie del catalizador. Para un catalizador determinado, i_0 es constante; i está determinada por el grado de polarización de la celda y las condiciones de operación; el área activa disponible está definida por el material, la estructura porosa y condiciones de operación; y la concentración de oxígeno en la superficie del catalizador está determinada por la pureza del gas oxidante y las condiciones de operación. En nuestro caso particular de estudio, la temperatura de trabajo se mantuvo constante, el gas oxidante es oxígeno puro, el catalizador empleado es platino y el voltaje de polarización se mantuvo constante en 0.3 V (i varía sólo por cambios en las condiciones de operación), por lo tanto, R_{ct} sólo dependerá de la variación de las condiciones de operación de la celda, como es el caso del grado de inundación. Particularmente hablando, se observará un incremento de la resistencia a la transferencia de carga como resultado de tres factores: disminución de la concentración de oxígeno en la superficie del catalizador por limitaciones de transporte de masa, disminución del área activa disponible de catalizador como consecuencia del aislamiento físico ocasionado por el agua condensada [21-22] y disminución de la densidad de corriente como resultado de las dos circunstancias anteriores; el primer factor citado se identifica como una resistencia al transporte de masa (R_m). De acuerdo con X. Yuan y colaboradores [1], bajo ciertas condiciones de operación, como es el caso de

densidades de corriente mayores a 0.4 A/cm^2 , en donde los problemas difusivos empiezan a ser significativos, R_m y R_{ct} suelen estar acopladas, por lo que en un diagrama de Nyquist sólo se observa el incremento del diámetro del semicírculo cinético, pero no la aparición del segundo semicírculo asociado típicamente a procesos difusivos; de acuerdo con los resultados presentados en la figura 5.2.4, este fue el caso de los resultados obtenidos en nuestras mediciones EIS durante el proceso de inundación.

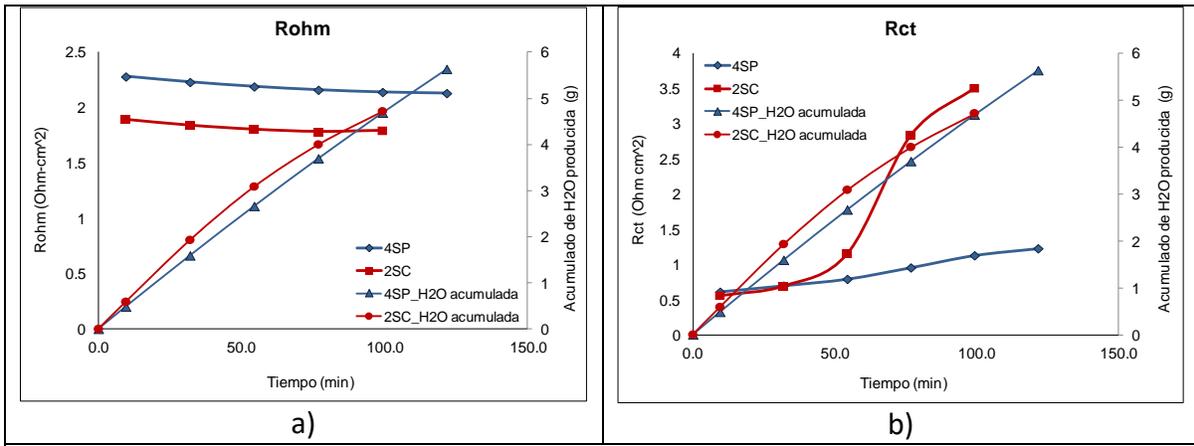


Figura 5.2.12. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo *Randles-modificado*, de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de inundación de los diseños 4SP (línea azul) y 2SC (línea roja). **a)** Resistencia óhmica total (R_{ohm}); **b)** Resistencia catódica a la transferencia de carga (R_{ct}).

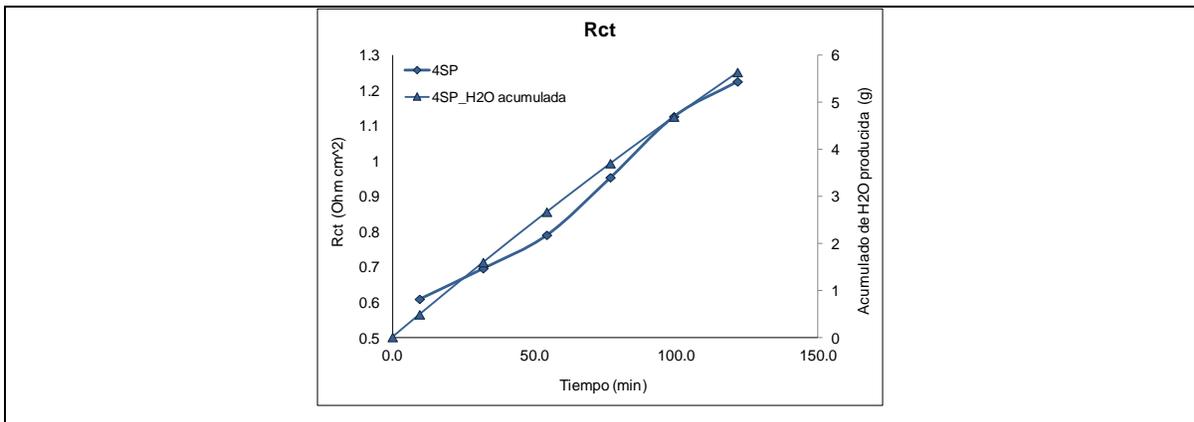


Figura 5.2.13. Variación de R_{ct} y sus relación con la cantidad de agua acumulada en la celda para el diseño 4SP. Ajustamiento de escala.

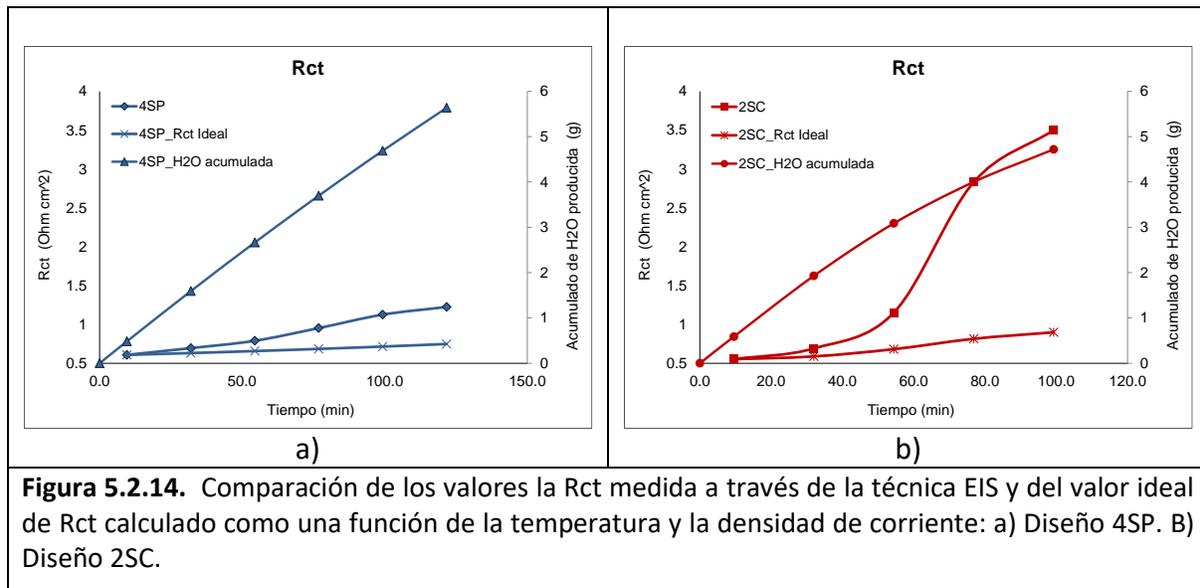
Para tratar de distinguir cada una de las contribuciones a la R_{ct} medida mediante EIS, Kim y colaboradores [24], proponen hacer el cálculo de la $R_{ct,ideal}$, a partir de la siguiente expresión, en la que sólo se incluye el efecto de la variación de la temperatura y de la densidad de corriente:

$$R_{ct-ideal} = \frac{RT}{4\alpha F} \left[\frac{1}{i} \right] \quad \text{Ec. (5.2.1)}$$

El cálculo de $R_{ct-ideal}$, para la condición inicial de la prueba experimental para los diseños en evaluación, usando el coeficiente de transferencia para la reacción de reducción de oxígeno reportado por Weber y colaboradores [25], $\alpha = 0.25$, dio como resultado los siguientes valores:

Diseño 4SP	$R_{ct-ideal} = \frac{8.314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ k}^{-1} * 343 \text{ K}}{4 * 0.25 * 96485 \text{ C}} \left[\frac{1}{0.1826 \text{ Acm}^{-2}} \right] = 0.162 \Omega \text{ cm}^2$
Diseño 2SC	$R_{ct-ideal} = \frac{8.314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ k}^{-1} * 343 \text{ K}}{4 * 0.25 * 96485 \text{ C}} \left[\frac{1}{0.2186 \text{ Acm}^{-2}} \right] = 0.135 \Omega \text{ cm}^2$

Estos valores, están muy por debajo de los medidos mediante la técnica EIS a esta misma condición inicial para ambos diseños: $0.608 \Omega \text{ cm}^2$ para 4SP y $0.553 \Omega \text{ cm}^2$ para 2SC. La diferencia entre los valores calculados y los medidos, se explica por la baja densidad de corriente producida por las celdas en prueba debido a la alta resistencia óhmica total presentada, como se mencionó antes. Para compensar esta diferencia, se introdujo una constante de proporcionalidad en la ecuación (5.2.1), con lo cual se logra obtener la variación de R_{ct} debido sólo al cambio en la densidad de corriente de la celda, teniendo como punto de partida el valor experimental medido mediante la técnica EIS a la misma condición experimental. En los gráficos presentados en la figura 5.2.14 se puede comparar la variación de $R_{ct-ideal}$ y la variación de R_{ct} . El incremento de la primera se debe exclusivamente a la disminución de la densidad de corriente. Por otra parte, la diferencia entre R_{ct} y $R_{ct-ideal}$, es consecuencia de las condiciones experimentales presentes al interior de la celda a lo largo de la prueba de inundación. Esta diferencia, incluye el efecto de la disminución de área activa del catalizador y de la disminución de concentración de oxígeno en la superficie de este mismo; ambas ocasionadas por la acumulación de agua en la celda; como se discutió antes. Como se puede observar en la figura 5.2.14, el diseño 2SC fue el que presentó la mayor afectación debido a estas condiciones de operación.



En el caso del elemento CPE, en la figura 5.2.15a se observa que el factor de proporcionalidad q , asociado al tamaño del elemento capacitivo, crece en ambos diseños con la acumulación de agua en la celda, sin embargo, de una manera similar al caso de la resistencia a la transferencia de carga analizado antes, el crecimiento de q es mayor para el diseño 2SC; con la salvedad que después de aproximadamente 50 minutos, tiende a mantenerse constante en un valor promedio de 0.093, indicando que ha alcanzado un valor máximo independientemente de la cantidad de agua acumulada, la cual crece de 3.09 a 4.72 g entre los 50 y 100 min de prueba. En el caso del diseño 4SP, se observa nuevamente un primer crecimiento de tipo exponencial y posteriormente uno de tipo logarítmico en relación al tiempo de prueba. En este caso, el incremento prácticamente lineal del agua acumulada con respecto al tiempo de prueba, para el diseño 4SP, y la variación de q descrita antes, indican que no hay una dependencia lineal de este parámetro con respecto a la cantidad de agua acumulada en la celda.

Como se ha dicho antes, el factor de proporcionalidad q , nos indica la magnitud del cuasi-capacitor formado por la doble capa eléctrica, es decir, q nos cuantifica la vacancia de cargas en la interface electrodo-electrolito; en este caso del lado del cátodo. Dado un punto de polarización de la celda, en nuestro caso 0.3 V de celda, y a condiciones de operación controladas como las existentes al inicio de las pruebas experimentales, el cuasi-capacitor formado por la doble capa eléctrica, presenta ya una cierta vacancia de cargas eléctricas debido a la reacción que está en progreso, esto es, debido a la descarga

de la doble capa producto de la reacción electroquímica. El avance de la reacción en el tiempo, sin sustraer el agua producida, induce la inundación del medio poroso (capa catalítica y difusor) y de los canales de flujo, lo cual va limitando gradualmente el paso libre de gases reactivos hacia las vecindades de la superficie del catalizador. En el caso del cátodo, la limitación de transporte de masa, provoca la disminución de la concentración de oxígeno en la vecindad de la superficie del catalizador y con ello la disminución de las cargas negativas o aniones de oxígeno que forman la contraparte negativa del capacitor formado en la interfaz electrodo-electrolito (doble capa eléctrica). En una condición de inundación severa, como la padecida por el diseño 2SC, la concentración de aniones de oxígeno en la interfaz electrodo-electrolito puede alcanzar valores de cero, de tal suerte que una medición de EIS a esas condiciones, nos permitiría conocer el valor máximo de capacitancia de la doble capa eléctrica, el cual se relaciona con el valor de área activa disponible de un catalizador, que siendo este un valor físico, permanecerá constante bajo esta condición, independientemente de la cantidad de agua acumulada en la celda, tal como ocurre después de los 50 minutos de prueba para este diseño.

Tomando como marco la discusión anterior y de acuerdo a lo observado en el gráfico presentado en la figura 5.2.15a, podemos decir que en el caso del diseño 4SP, no se alcanzó el valor máximo de capacitancia de la doble capa eléctrica, lo cual indica que la limitación de transporte de oxígeno ocasionada por la inundación de la celda fue menor en comparación con la observada en el diseño 2SC, de tal suerte que la concentración de aniones de oxígeno en la interfaz de catalizador no alcanzó valores de cero, condición que comúnmente se conoce como “corriente límite” y que se ubica al final de una curva de polarización.

La variación del término exponencial n en los diseños estudiados parte de valores cercanos a 1 al inicio de las pruebas, momento en el que las condiciones de operación de la celda son óptimas, es decir, la celda no presenta inundación ni deshidratación (ver figura 5.2.15b). De acuerdo con Stoynov y Vladikova [26], el valor de n cercano a 1, indica que el elemento CPE se comporta como un capacitor ideal o plano; en tanto que la variación entre 1 y 0.8 se asocia a una distorsión de la capacitancia debido a la rugosidad del electrodo o con la distribución particular o acumulación de portadores de carga. En nuestro caso, n varió de 1.073 a 0.884 en el diseño 4SP y de 1.03 a 0.82 en el diseño 2SC, lo cual indica que en ambos casos, al inicio de la prueba, el elemento capacitivo se comportó prácticamente como un capacitor ideal y que con la acumulación de agua este presentó variaciones relacionadas con la estructura del electrodo.

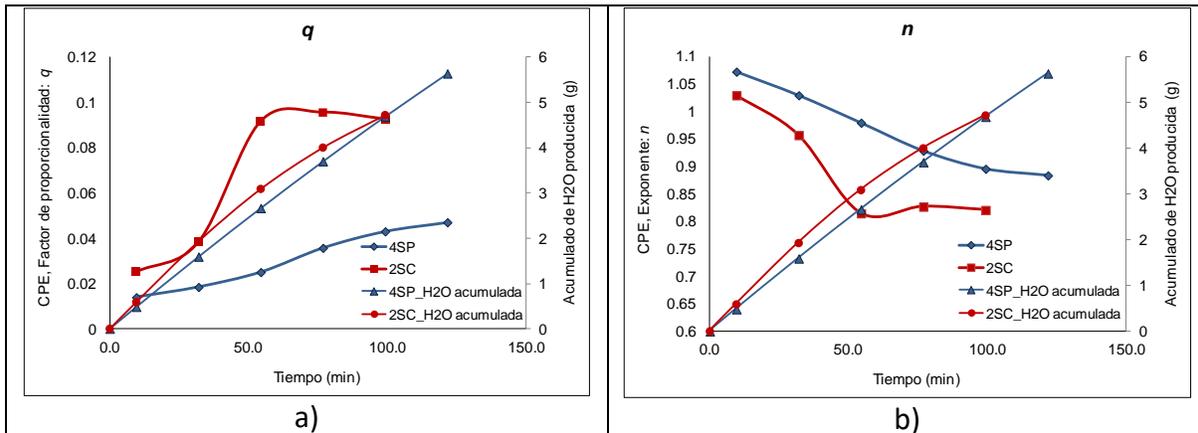


Figura 5.2.15. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo *Randles-modificado*, de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de inundación de los diseños 4SP (línea azul) y 2SC (línea roja). **a)** Factor de proporcionalidad del elemento capacitivo CPE (q); **b)** Exponente del elemento capacitivo CPE (n) asociado a su desviación respecto a un capacitor ideal (Cdl).

En ambos diseños, se observa nuevamente que los términos q y n del elemento CPE, distan mucho de guardar una relación lineal con la cantidad de agua acumulada al interior de la celda, pero es evidente que el nivel de afectación que produce esta agua acumulada en un diseño de campo de flujo en particular, se ve reflejado en los parámetros q y n que representan al elemento CPE.

5.2.2. Proceso de deshidratación y análisis EIS

La deshidratación de una celda de combustible tipo PEM, es uno de los procesos más estudiados y conocido en la literatura [2,7,23,27-32], de hecho, existen varias técnicas desarrolladas que permiten evaluar la resistencia óhmica (R_{ohm}) total de una celda o conjunto de celdas completo, identificado este como uno de los parámetros que principalmente varía con la deshidratación del electrolito sólido [1-4,6,9,12-13,15,33-34]. Dentro de las técnicas disponibles para su aplicación en línea, es decir, durante el funcionamiento de la celda, encontramos cuatro principalmente: interrupción de corriente, resistencia AC, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) y resistencia a alta frecuencia (HFR, por sus siglas en inglés). La técnica de interrupción de corriente es una de las más empleadas y de acuerdo con el trabajo comparativo que desarrolló Cooper y Smith [34], es la que presenta el menor error

experimental (alrededor de 1.3 %), en comparación con las basadas en la impedancia electroquímica de la celda (de hasta 4.3 %).

En la mayoría de los estudios de procesos de deshidratación mediante la aplicación de la técnica EIS, ésta se ha usado principalmente para evaluar la resistencia óhmica de la celda o resistencia interna, sin embargo, no se encuentran estudios en los que se analice lo que ocurre con parámetros como la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) o fenómenos superficiales asociados a la doble capa eléctrica de la celda. En la presente sección, se analizará el proceso de deshidratación de la celda mediante curvas de polarización y mediciones de EIS. A partir de los resultados experimentales de EIS, se analizará la variación del parámetro clásico de resistencia óhmica de la celda, adicionalmente, se hará un análisis mediante el ajuste de estos resultados EIS a un circuito eléctrico equivalente para determinar la variación de los parámetros eléctricos de éste a lo largo del proceso, todo esto en busca de información que nos permita conocer aún más sobre la fenomenología que se presenta al interior de la celda cuando ocurre su deshidratación. El estudio se aplicará a las dos propuestas de diseño de campo de flujo, 4SP y 2SC, para evaluar la respuesta de cada uno a condiciones experimentales deshidratantes.

5.2.2.1. Pruebas cronoamperométricas y curvas de polarización

Para los diseños de campo de flujo en estudio, en la figura 5.2.16 se presentan los resultados de densidad de corriente producida por la celda durante la prueba de deshidratación. La prueba completa consiste en pruebas intermitentes a voltaje constante de celda de 0.3 V. Entre cada prueba se llevaron a cabo curvas de polarización y mediciones de EIS; los puntos A, B, C, D, E y F, señalan el intervalo de tiempo en el que éstas fueron llevadas a cabo.

La curva de desempeño del diseño 4SP muestra una suave disminución de la densidad de corriente a lo largo de toda la prueba, iniciando en 0.193 A/cm^2 y alcanzando un valor promedio de 0.14 A/cm^2 al final de la prueba de 89 minutos. Por el contrario, el diseño 2SC, mostró una caída de su desempeño de 0.198 A/cm^2 hasta 0.126 A/cm^2 , tan sólo en los primeros 35 minutos de prueba. Este comportamiento indica, que en comparación con el diseño 2SC, el diseño 4SP presenta cierta tolerancia a condiciones de flujo deshidratante en el cátodo, como la establecida durante esta prueba en la que se usó una estequiometría de 4. Algo que resulta interesante, es la tendencia de la densidad de corriente producida por el diseño 4SP a alcanzar un valor similar al del diseño 2SC.

De acuerdo con lo propuesto por Mérida *et al.* [6], la remoción de agua en una celda durante la deshidratación ocurre en varias etapas, al inicio, es removido el exceso de agua presente en los canales de flujo y la superficie del difusor. Si la condición deshidratante continúa, se removerá el agua presente en la estructura porosa del difusor; en una siguiente etapa ocurrirá la remoción de agua desde la capa catalítica, que también es un cuerpo poroso, y posteriormente desde la membrana. En nuestro sistema, la condición experimental inicial, establecida por el proceso de acondicionamiento practicado al inicio de cada prueba, permite garantizar que no hay exceso de agua acumulada en canales, difusor y capa catalítica, por lo que durante el proceso de deshidratación, la primera agua removida de la celda provendrá del electrolito, particularmente, del que forma parte de la capa catalítica. Esta primera remoción de agua tiene un efecto inmediato en la resistencia a la conducción iónica global, y en consecuencia, en el desempeño de la celda, tal como lo muestra la disminución gradual de la densidad de corriente producida por la celda desde los primeros minutos de operación (ver figura 5.2.16).

Tomando como antecedente la propuesta de Mérida *et al.* [6], podemos decir que el proceso de deshidratación de una celda de combustible PEM, se puede ver como un conjunto de etapas, cada una de las cuales representa una resistencia a la remoción de agua, la cual está relacionada con las características fisicoquímicas de los materiales involucrados, estas resistencias, conectadas en serie, determinarán de manera conjunta la dificultad o facilidad con que se removerá el agua desde el interior del sistema; en la figura 5.2.17 se muestra el esquema que representaría esta propuesta.

En los resultados mostrados en la figura 5.2.16, vemos que después de los primeros 15 minutos, la densidad de corriente producida por la celda, disminuye de manera diferente para un diseño de campo de flujo y otro, tal como ya se había señalado al inicio de esta sección. Analizando los componentes que conforman la celda, sabemos que en ambos casos se tiene el mismo ensamble membrana electro (MEA), se usó el mismo tipo de difusor y el mismo material grafito para la fabricación de las placas monopolares; la única diferencia entre ellos es el diseño de campo de flujo de los canales de la placa monopolar del lado del cátodo. Ahora, tomando como referencia el esquema mostrado en la figura 5.2.17 y lo discutido previamente, podemos considerar que al inicio del proceso de deshidratación, las resistencias a la remoción de agua relacionadas con la membrana, capa catalítica y difusor, son iguales en ambos casos; y la relacionada con los canales de flujo son diferentes por diseño.

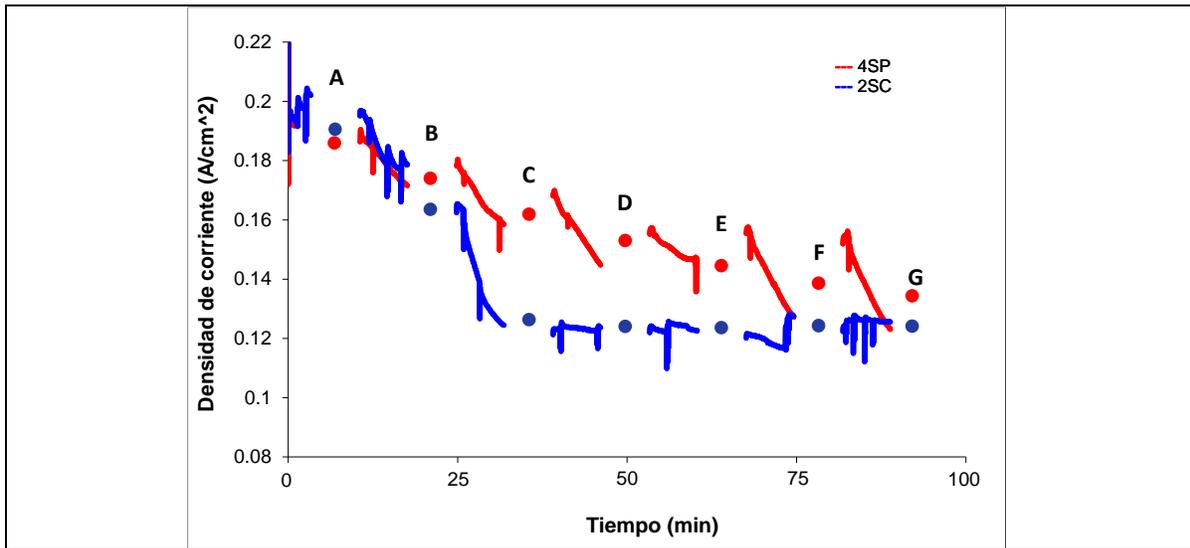


Figura 5.2.16. Desempeño de diseños de cátodo 4SP y 2SC bajo condiciones de deshidratación. Los puntos sólidos puestos en el gráfico simbolizan el momento que se llevaron a cabo las mediciones de EIS y curva de polarización a lo largo de la prueba.

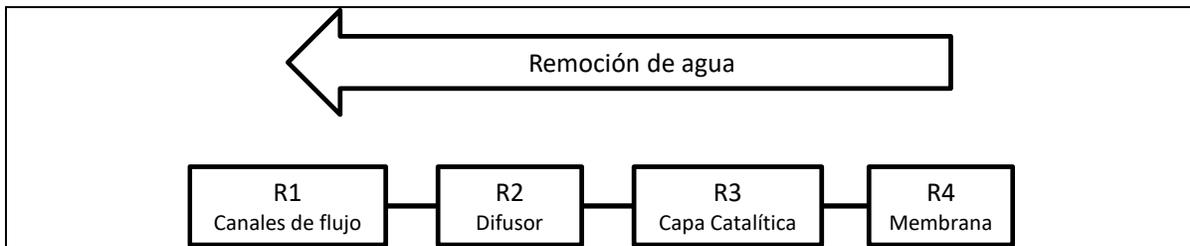


Figura 5.2.17. Esquema representativo de las resistencias a la remoción de agua durante un proceso de deshidratación.

El resultado mostrado en la figura 5.2.16 sugiere que la resistencia a la remoción de agua ofrecida por el diseño de campo de flujo 4SP es mayor a la ofrecida por el diseño 2SC, llevando a la celda de este último a una rápida caída de su desempeño en los primeros 35 minutos de prueba y en el caso del diseño 4SP a una caída lenta de su desempeño a lo largo de la prueba. Hacia el final de la prueba, la resistencia total a la remoción de agua se va igualando y la densidad de corriente producida en ambos diseños tiende al mismo valor. Este resultado, indica que hacia el final de la prueba, la resistencia controlante se encuentra en alguno de los componentes porosos o en ambos, pero no en la membrana, pues de haber sido así, la producción de corriente habría alcanzado valores de cero como consecuencia de la deshidratación completa del electrolito sólido presente en la capa

catalítica, lo cual se traduce como la eliminación de una de las tres fases indispensables para la reacción en la capa catalítica: el electrolito.

Las figuras 5.2.18 y 5.2.19, muestran las curvas de polarización determinadas durante el proceso de deshidratación para los diseños 4SP y 2SC, respectivamente. La caída de desempeño mostrado en las curvas de polarización de ambos casos coincide completamente con lo observado en las curvas de producción de densidad de corriente mostradas en la figura 5.2.16: la caída del desempeño en el diseño 4SP es gradual a lo largo de toda la prueba de 89 minutos, por el otro lado, en el caso del diseño 2SC, la curva de polarización correspondiente al punto "C", determinada a los 35 minutos de prueba, y su similitud total con las determinadas posteriormente, indican que la celda alcanzó su valor más bajo de desempeño y que se mantuvo constante en él; justo como se observó en la densidad de corriente producida por el diseño 2SC después de los 35 minutos de prueba en la figura 5.2.16. En estos dos grupos de curvas también se puede ver que la caída de desempeño por deshidratación, señalado como un Δi , fue mayor en el caso del diseño 2SC.

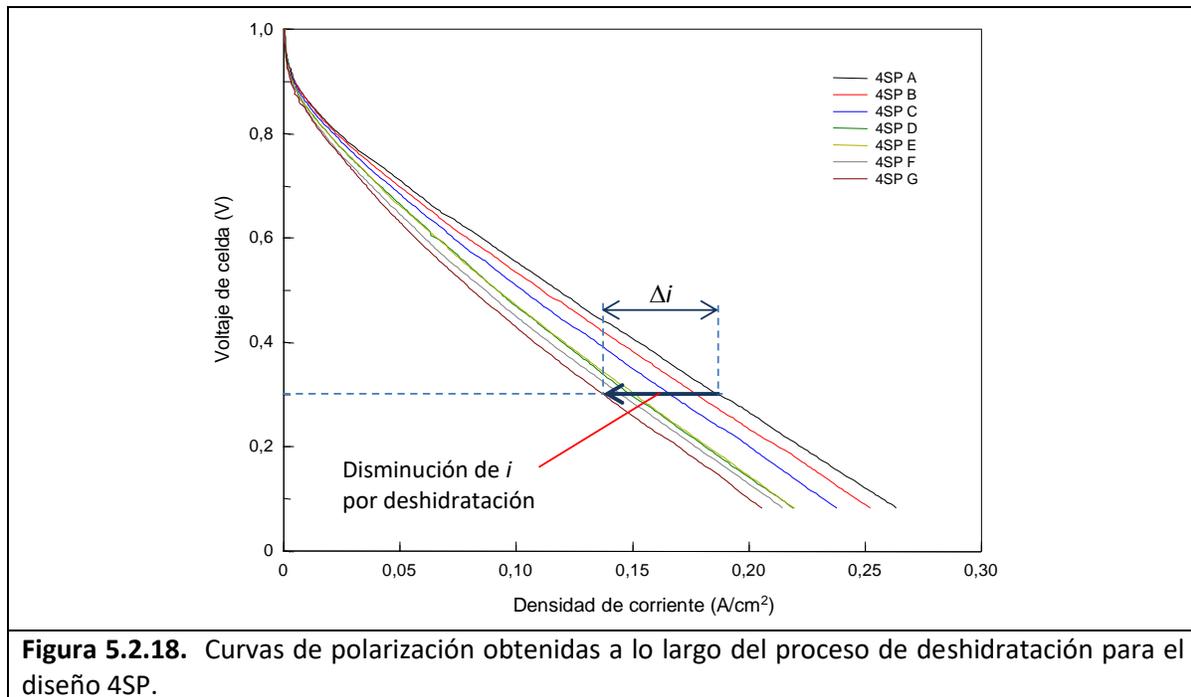


Figura 5.2.18. Curvas de polarización obtenidas a lo largo del proceso de deshidratación para el diseño 4SP.

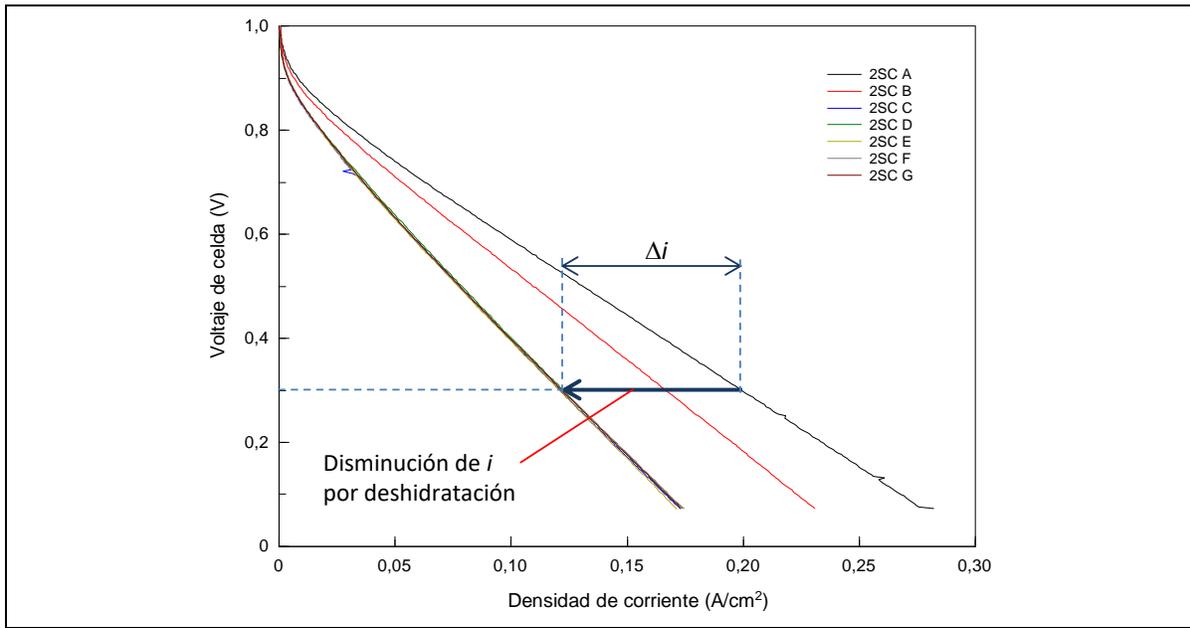
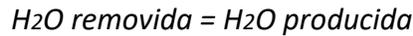


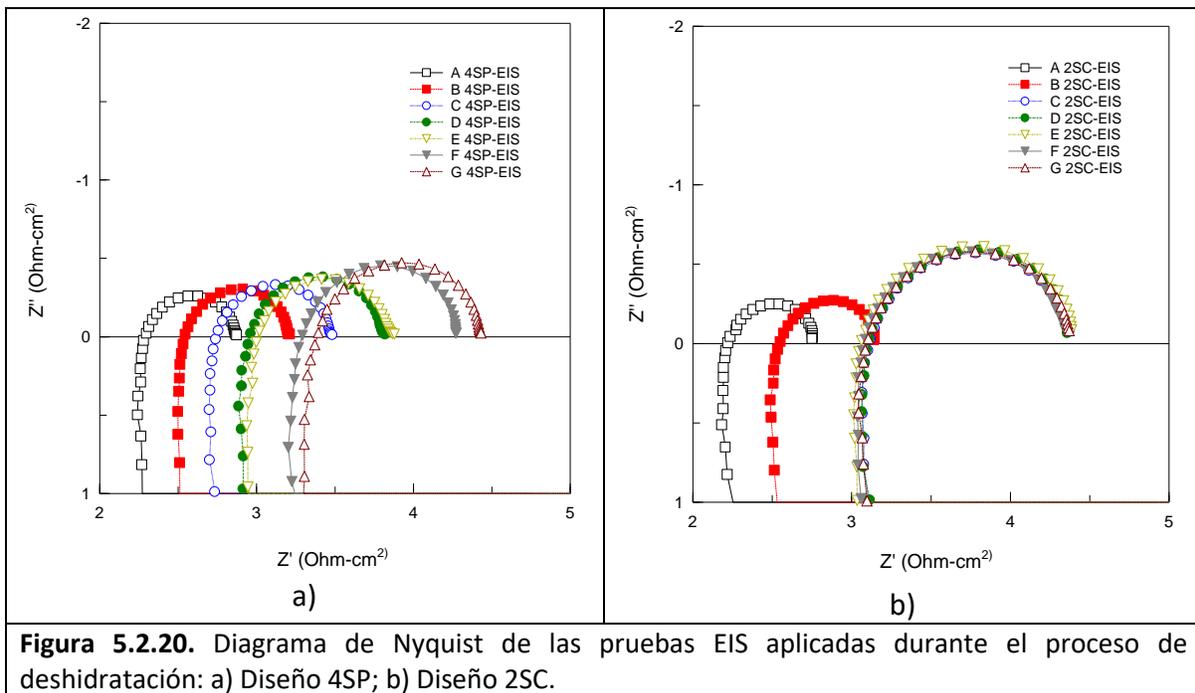
Figura 5.2.19. Curvas de polarización obtenidas a lo largo del proceso de deshidratación para el diseño 2SC.

5.2.2.2. Pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica

Como se vio en la sección 5.2.1.2, en un diagrama de Nyquist, la intersección a alta frecuencia del eje real por el espectro de impedancia, indica el valor de la resistencia interna de la celda o resistencia óhmica. En la figura 5.2.20a y 5.2.20b, se presentan los resultados de las pruebas de impedancia hechas durante el proceso de deshidratación para los diseños 4SP y 2SC, respectivamente. Los valores de resistencia óhmica leídos en el gráfico complejo se muestran en la tabla 5.2.3. El diseño 4SP muestra un incremento gradual de su resistencia a lo largo de la prueba iniciando en 2.29 Ohm-cm² y alcanzando 3.39 Ohm-cm² al final de esta, lo cual da como resultado un $\Delta R_{ohm} = 1.1$ Ohm-cm². Por otro lado, el diseño 2SC presenta una resistencia óhmica inicial de 2.22 Ohm-cm² y alcanza desde el punto C una resistencia óhmica de 3.11 Ohm-cm², el resto de los valores de resistencia óhmica de la celda oscilaron alrededor de este valor, indicando que a partir del punto C la celda no sufrió más deshidratación a pesar de la condición experimental deshidratante impuesta por el flujo de gas oxidante alimentado. Dicho de otra manera, a partir del punto C, en el diseño 2SC, la capacidad deshidratante del flujo de gas oxidante alimentado fue contrarrestado por la resistencia a la remoción de agua ofrecida por los componentes físicos de la celda, alcanzando un tipo de equilibrio en los mecanismos de transporte de agua al interior de la celda:



El incremento de resistencia óhmica total de la celda de sólo $0.87 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, en promedio, en este mismo diseño, indica que fue resultado de la deshidratación parcial del electrolito presente en las primeras subcapas de la capa catalítica y no de la membrana; reforzando la hipótesis expuesta en la sección anterior, la cual propone que la resistencia que controla la remoción de agua se encuentra en los componentes porosos y no en la membrana.



El análisis de los resultados de las pruebas cronoamperométricas y curvas de polarización para ambos diseños en la sección anterior, indican que el diseño 2SC tuvo una mayor caída de su desempeño en comparación con el diseño 4SP, sin embargo, los valores de ΔR_{ohm} para 2SC fue de $0.87 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ y de $1.1 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ para 4SP. Este resultado indica que el proceso deshidrató más al diseño 4SP en comparación con 2SC, pero el efecto sobre el desempeño de la celda no fue proporcional, lo cual parecería inconsistente, sin embargo, si observamos el incremento del diámetro del semicírculo formado por los espectros de impedancia, considerando los valores de intersección del eje real a alta y baja frecuencia, podemos observar que al inicio de la prueba, las bases de los semicírculos de 4SP y 2SC son muy parecidos (pruebas “A 4SP EIS” y “A2SC EIS”), pero al final de la

prueba, la base del semicírculo del diseño 4SP es menor al del diseño 2SC (pruebas “G 4SP EIS” y “G 2SC EIS”, respectivamente) indicando que la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) del diseño 4SP fue menor a la del diseño 2SC, lo cual explica porque a pesar de sufrir mayor deshidratación, el diseño 4SP mantiene un mayor desempeño en la densidad de corriente producida. En la siguiente sección se podrá hacer un análisis más cuantitativo de la variación de los parámetros R_{ohm} , R_{ct} y componente capacitivo a partir del ajuste de los resultados de impedancia a un circuito equivalente.

Tabla 5.2.3. Valores de resistencia óhmica de celda leída en gráfico Nyquist.

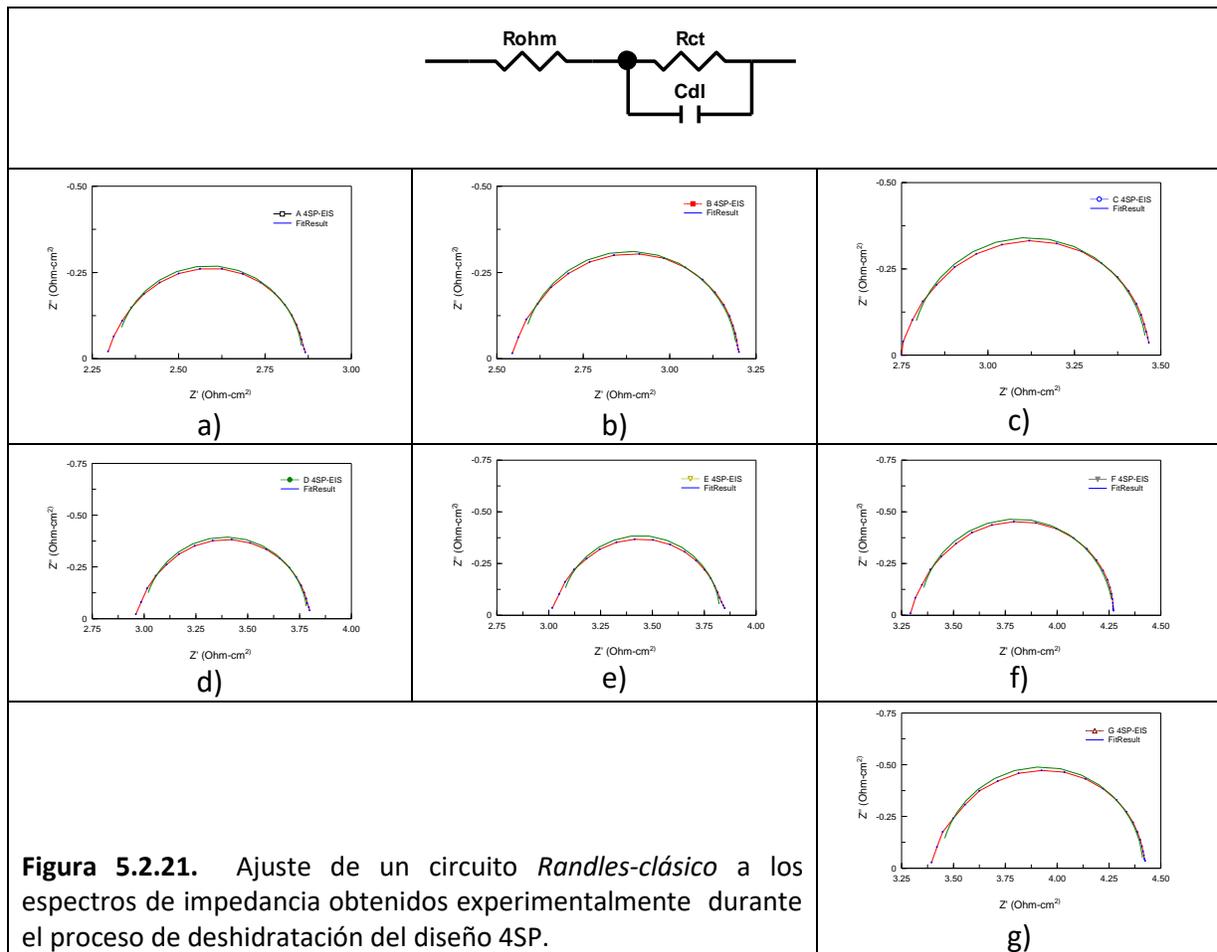
Punto	$R_{Ohm} (\Omega)$	
	4SP	2SC
A	2.29	2.22
B	2.54	2.55
C	2.74	3.11
D	2.95	3.10
E	3.01	3.06
F	3.29	3.08
G	3.39	3.10

5.2.2.3. Ajuste a un circuito equivalente tipo Randles (clásico vs. modificado)

En las figuras 5.2.21 y 5.2.22 se observa gráficamente el resultado del ajuste a un circuito equivalente de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de deshidratación del diseño 4SP; nuevamente, los circuitos eléctricos considerados fueron el *Randles-clásico* y el *Randles-modificado*, respectivamente. A diferencia del proceso de inundación, en el proceso de deshidratación se observa que el mejor ajuste se obtiene cuando se emplea un circuito equivalente tipo *Randles-clásico*, este resultado se presenta para todos los niveles de deshidratación. En el caso del diseño 2SC, en las figuras 5.2.23 y 5.2.24, en donde se compara el ajuste a los circuitos *Randles-clásico* y *Randles-modificado*, respectivamente, se puede observar que esta vez sí se obtiene un buen ajuste al circuito *Randles-modificado*, pero es mayor al usar el *Randles-clásico*.

Como se recordará, en el ajuste a un circuito equivalente de los resultados obtenidos durante el proceso de inundación, el mejor resultado se obtenía cuando se usaba el circuito *Randles-modificado*, sin embargo, dado que el objetivo del estudio es

analizar la fenomenología asociada al proceso de inundación y deshidratación apoyados en la técnica de ajuste a un circuito equivalente, sin que necesariamente se use el mismo para ambos procesos, sino el que mejor represente los resultados experimentales, nos permitiremos usar el circuito equivalente *Randles-clásico* para el análisis del proceso de deshidratación; al ser éste el que presenta el mejor ajuste con los resultados obtenidos en ambos diseños, de acuerdo a lo analizado antes.



En las tablas 5.2.4 y 5.2.5 se presentan los valores calculados de los componentes eléctricos que conforman el circuito equivalente *Randles-clásico* que describe el proceso de deshidratación de los diseños 4SP y 2SC, respectivamente. En general, se puede leer que los valores de resistencia óhmica presentan el menor error porcentual para ambos diseños, seguidos por los de resistencia a la transferencia de carga y con el mayor error los del componente capacitivo. Se resalta también el hecho de que los valores de los

parámetros eléctricos correspondientes al diseño 2SC presentan un menor error en comparación con los del diseño 4SP. Y visto de una manera particular, en el diseño 2SC se observa que el error porcentual de los valores de R_{ct} y C_{dl} , disminuyen considerablemente a partir de la prueba “C 2SC EIS”, indicando que el circuito *Randles-clásico* representa de una mejor manera los resultados cuando el grado de deshidratación en la celda incrementa. En el caso del diseño 4SP, se observa en general una tendencia a la disminución del error porcentual a lo largo del proceso (ver figura 5.2.25). La similitud de la tendencia de los errores porcentuales de R_{ct} y C_{dl} , es resultado de la dependencia del cálculo del parámetro C_{dl} con R_{ct} en un circuito *Randles-clásico*:

$$\omega_{max} = \frac{1}{R_{ct}C_{dl}}$$

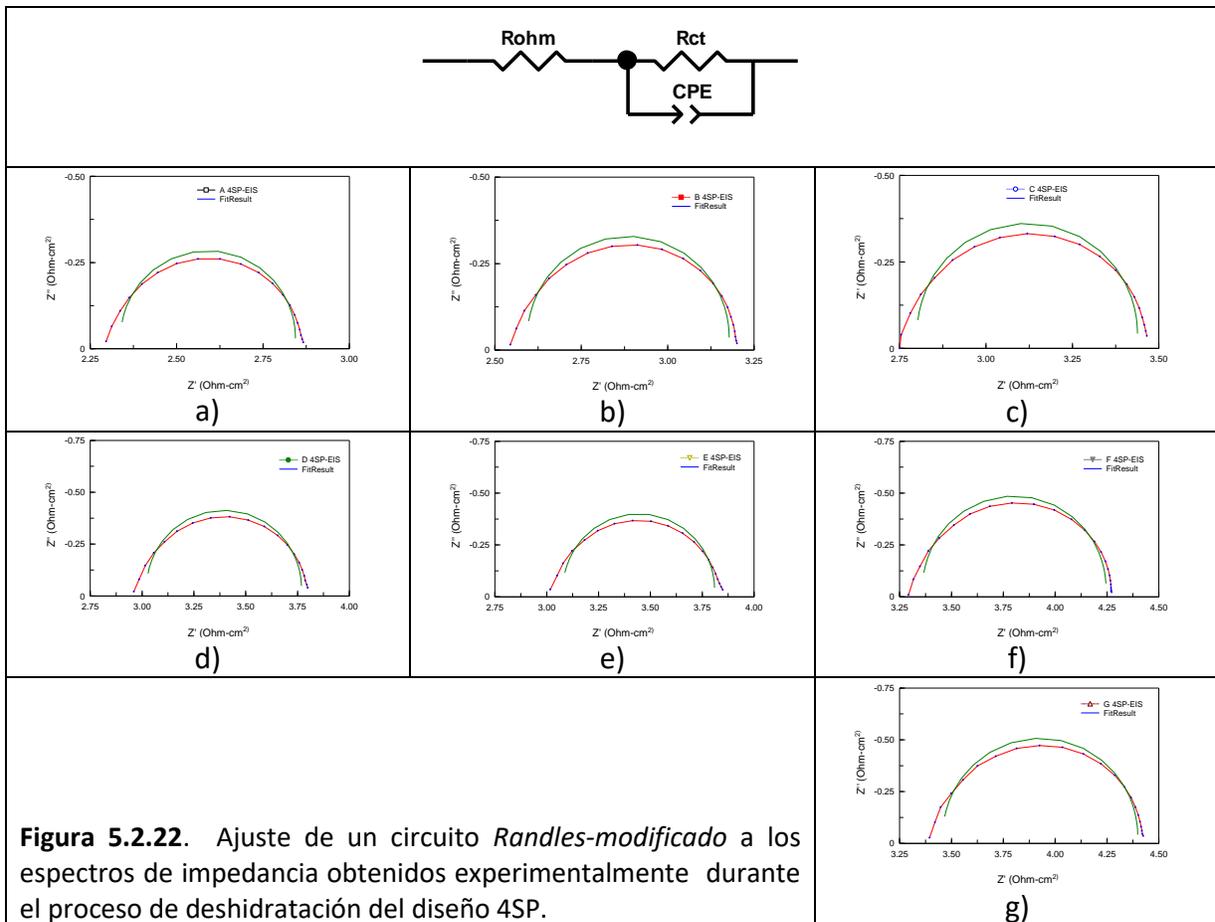


Figura 5.2.22. Ajuste de un circuito *Randles-modificado* a los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente durante el proceso de deshidratación del diseño 4SP.

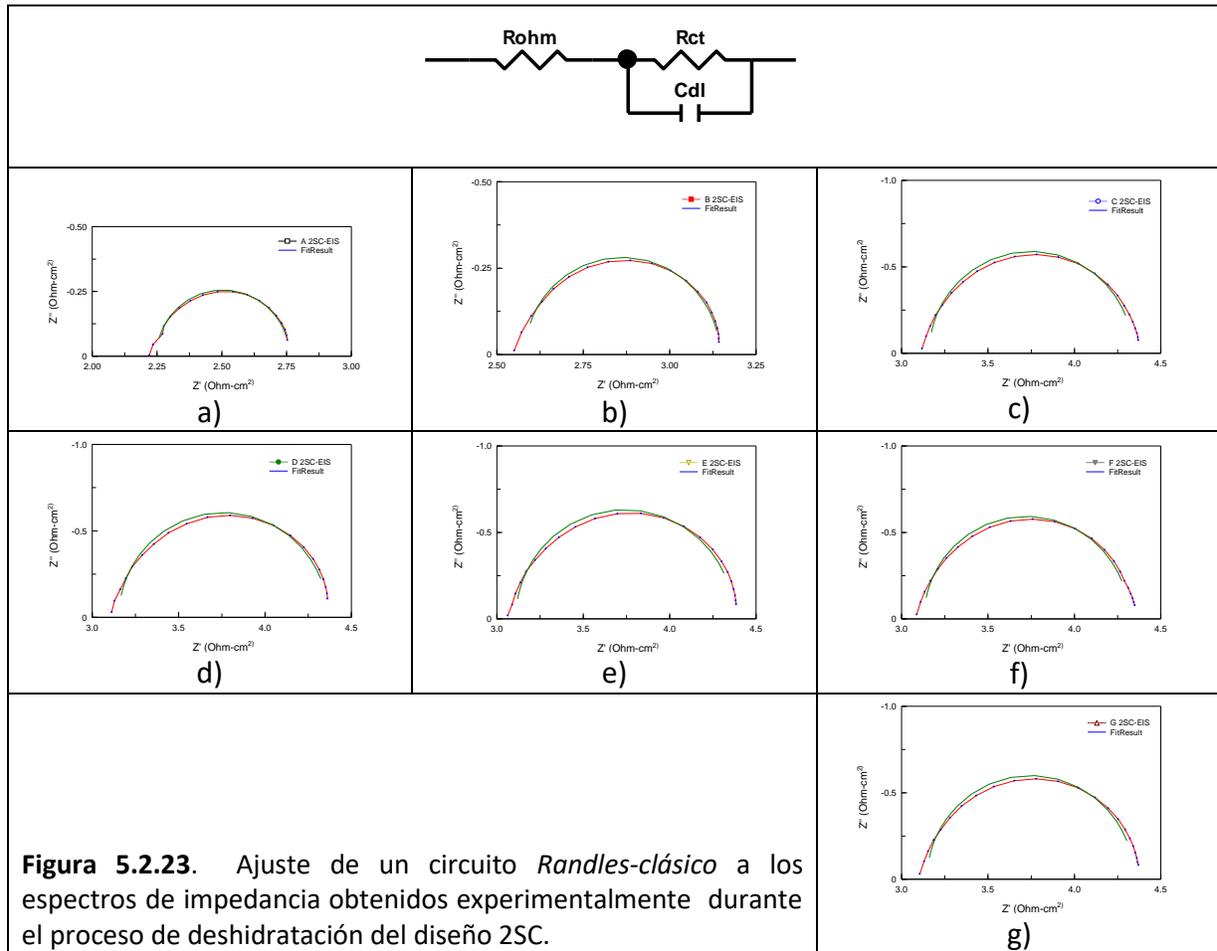


Tabla 5.2.4. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo *Randles-clásico*, de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de deshidratación del diseño 4SP.

ID	R_{ohm} (Ohm-cm ²) / (% Error)		R_{ct} (Ohm-cm ²) / (% Error)		C_{dl} (F) / (% Error)	
A 4SP EIS	2.318	(0.4)	0.537	(2.1)	0.01696	(4.6)
B 4SP EIS	2.572	(0.4)	0.622	(2.1)	0.01234	(4.7)
C 4SP EIS	2.777	(0.5)	0.680	(2.6)	0.00986	(5.5)
D 4SP EIS	2.998	(0.4)	0.786	(2.1)	0.00782	(4.5)
E 4SP EIS	3.055	(0.4)	0.766	(2.0)	0.00733	(4.5)
F 4SP EIS	3.336	(0.4)	0.930	(2.0)	0.00582	(4.3)
G 4SP EIS	3.435	(0.4)	0.975	(1.8)	0.00537	(4.0)

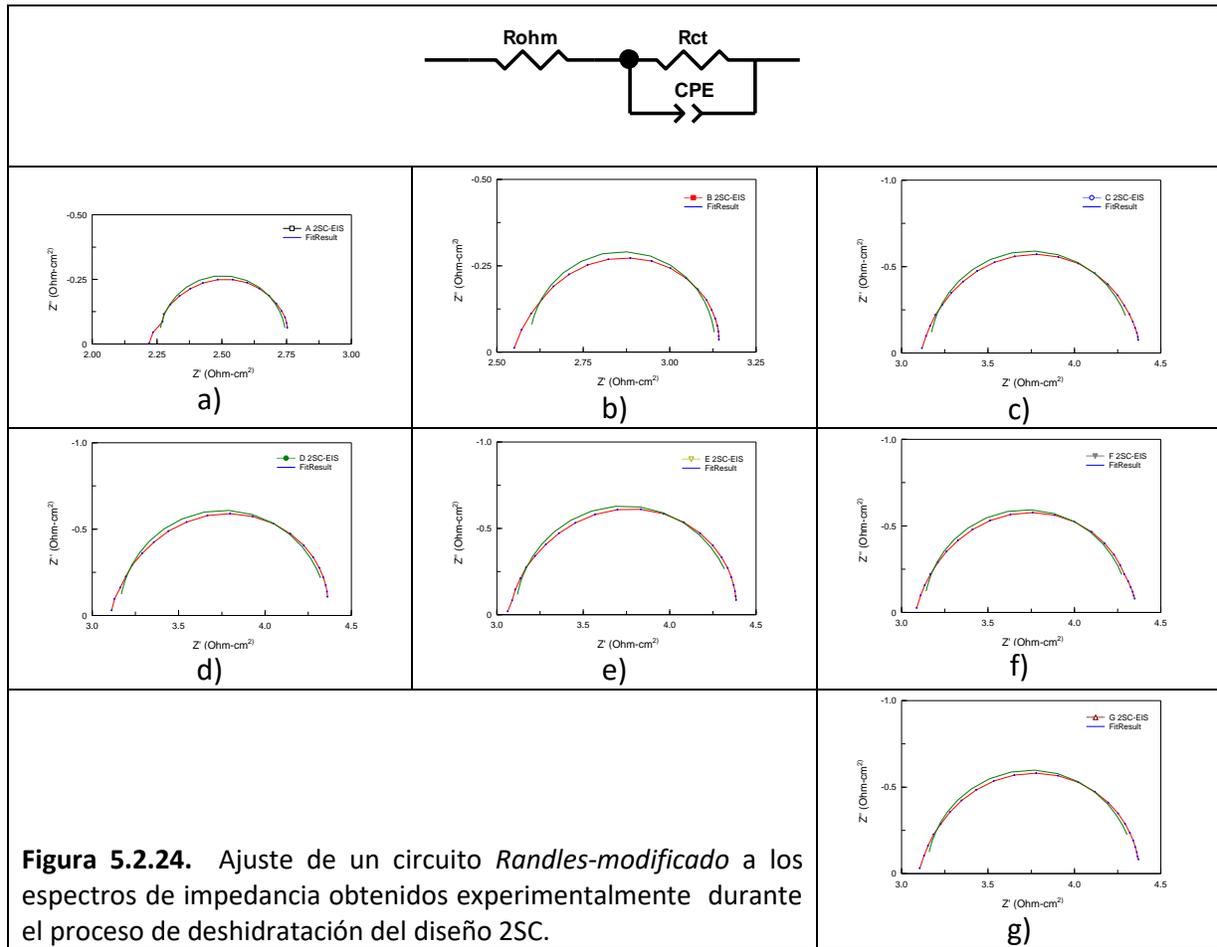
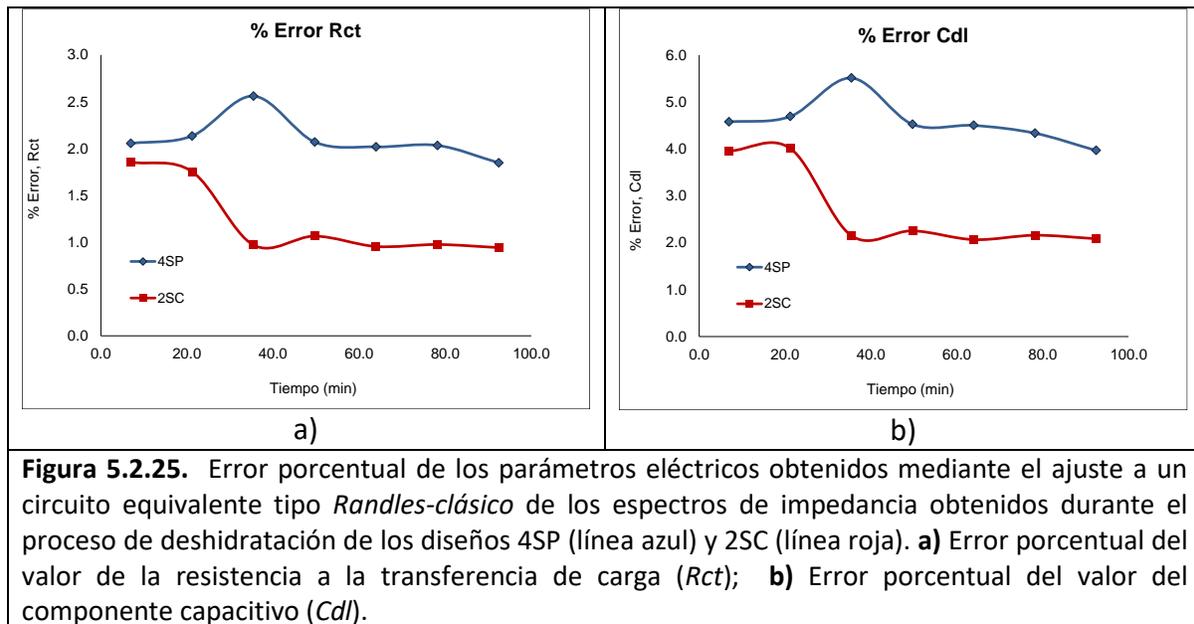


Tabla 5.2.5. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo *Randles-clásico*, de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de deshidratación del diseño 2SC.

ID	R_{ohm} (Ohm-cm ²) / (% Error)		R_{ct} (Ohm-cm ²) / (% Error)		Cdl (F) / (% Error)	
A 2SC EIS	2.249	0.3	0.512	1.9	0.02220	4.0
B 2SC EIS	2.582	0.3	0.563	1.8	0.01368	4.0
C 2SC EIS	3.163	0.3	1.191	1.0	0.00823	2.1
D 2SC EIS	3.154	0.3	1.214	1.1	0.00790	2.3
E 2SC EIS	3.111	0.3	1.271	1.0	0.00869	2.1
F 2SC EIS	3.132	0.3	1.198	1.0	0.00813	2.2
G 2SC EIS	3.150	0.3	1.209	0.9	0.00810	2.1



En la figura 5.2.26a, se presenta la variación de la resistencia óhmica total de la celda en ambos diseños. El diseño 4SP tuvo un incremento de su resistencia de 48 % respecto a su valor inicial, al pasar de 2.32 a 3.44 Ohm-cm²; en el caso del diseño 2SC, el incremento fue de 40 %, pasando de 2.25 a 3.15 Ohm-cm². Los valores de resistencia óhmica obtenidos mediante el ajuste, corroboran lo señalado en la sección anterior: el incremento de la resistencia óhmica en el diseño 4SP fue gradual a lo largo de la prueba y en el caso del diseño 2SC ocurrió entre el punto A y C, a partir del cual permaneció prácticamente constante; corroboran también que el incremento de resistencia óhmica de la celda fue mayor en el caso del diseño 4SP en comparación con el del diseño 2SC. Respecto a la resistencia a la transferencia de carga, en la figura 5.2.26b, se puede corroborar también que en general durante el proceso de deshidratación hay un incremento de este parámetro eléctrico; adicionalmente se observa también que el incremento de *Rct* del diseño 2SC fue mayor que el del diseño 4SP: 136 % y 81 % respectivamente, explicando porqué el diseño 4SP tuvo menor caída de su desempeño en comparación con el 2SC, aún cuando el primero presentó mayor incremento de su resistencia óhmica. El incremento gradual de este parámetro a lo largo de la prueba en el diseño 4SP y el incremento rápido de *Rct* entre los puntos A y C, y su permanencia posterior en un valor prácticamente constante después de este punto en el diseño 2SC, también se reproduce.

De acuerdo a lo discutido en la sección 5.2.1.3, basado en la propuesta de Kim *et al.* [24], la resistencia a la transferencia de carga de la reacción de reducción de oxígeno se relaciona directamente proporcional con la temperatura e inversamente proporcional con la densidad de corriente (i), con la densidad de corriente de intercambio (i_0), con el área activa de catalizador y con la concentración de oxígeno en la superficie del catalizador. En nuestro caso de estudio de un proceso de deshidratación, la temperatura de operación del experimento fue constante; el voltaje de operación de la prueba fue constante, por lo que i sólo variará por cambios en las condiciones de operación internas de la celda; i_0 es constante al ser constante el catalizador empleado, el cual se asume no presenta desactivación durante el periodo de pruebas; el área activa dependerá del grado de hidratación del electrolito y de la accesibilidad que presenten los sitios activos; y finalmente, la concentración de oxígeno en la superficie del catalizador dependerá sólo de la accesibilidad de este a los sitios activos, ya que el gas oxidante usado es oxígeno puro.

En principio, como ya se ha dicho, en este proceso de deshidratación, se partió de un estado en el que la celda no presenta inundación por agua líquida (formación de gotas) y tampoco deshidratación del electrolito polimérico en ninguno de los dos diseños estudiados, prueba de ello es el similar desempeño presentado y resistencia óhmica inicial. Por lo tanto, la rápida caída del desempeño del diseño 2SC sugieren una mayor capacidad de eliminación del agua que vive al interior de la celda en forma de películas en las paredes de los materiales, sin embargo, de acuerdo con los valores de resistencia óhmica, hacia el final de la prueba este diseño alcanza un menor grado de deshidratación en comparación con el diseño 4SP, lo cual parecería contradictorio a lo esperado, como se mencionó antes. La deshidratación del electrolito en la capa catalítica, implica la “eliminación” de una de las fases necesarias para la reacción electroquímica, desactivando sitios activos de platino, que se traduce en la disminución del área “activa” de platino disponible. Este resultado tendría como consecuencia un mayor incremento de la R_{ct} en el diseño 4SP en comparación con el diseño 2SC, de acuerdo a lo explicado en el párrafo anterior, sin embargo, el resultado experimental muestra que al final de la prueba de deshidratación, el diseño 4SP presenta menor R_{ct} que el diseño 2SC, lo cual sólo es posible si la concentración de oxígeno en la superficie del catalizador en el diseño 4SP es mayor a la existente en el diseño 2SC; tal como lo indican los valores de capacitancia leídos para ambos diseños al final de la prueba: 0.00537 F para el diseño 4SP y 0.00810 F para el diseño 2SC. El valor de capacitancia se asocia a la disponibilidad de área superficial de capacitor para la acumulación de carga, en nuestro caso, la carga es representada por las especies adsorbidas en la superficie del catalizador, por lo tanto, a mayor capacitancia menor cantidad de especies adsorbidas y viceversa. Por lo tanto, podemos decir que la concentración de oxígeno en la superficie del catalizador o especies O^{2-} adsorbidas, es

mayor en el diseño 4SP y menor en el diseño 2SC, lo cual explica por qué R_{ct} es menor en 4SP. Este resultado nos lleva a plantear que el diseño de campo de flujo 4SP permite una mejor distribución de los gases a lo largo del área activa geométrica, en comparación con el diseño 2SC. Visto de una manera general, podemos observar que la capacitancia disminuye al incrementar el grado de deshidratación en ambos diseños (figura 5.2.27). Por lo que se puede decir que, con el avance del proceso de deshidratación, incrementa la concentración de oxígeno en la superficie del catalizador, indicando que bajo esta condición hay una mejor accesibilidad del gas oxidante hasta la superficie del catalizador.

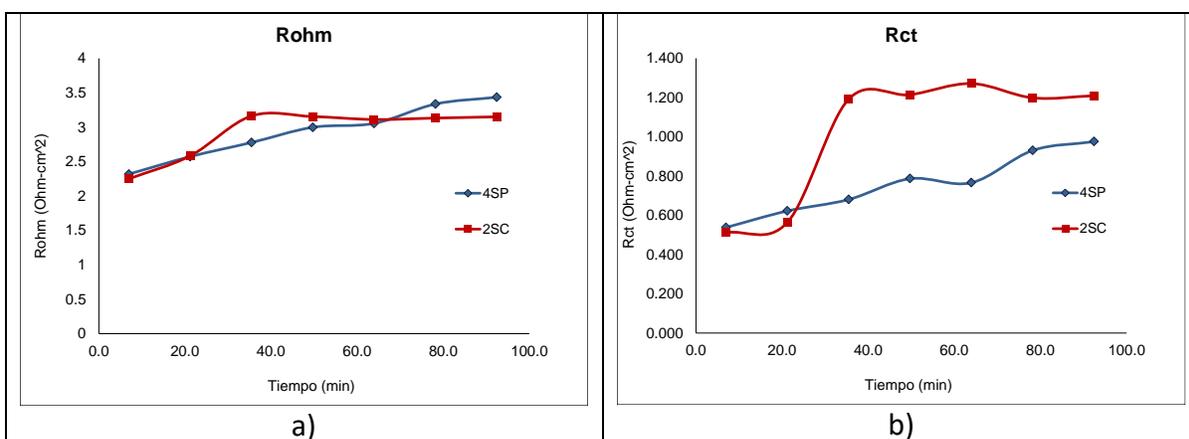


Figura 5.2.26. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo *Randles-clásico*, de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de deshidratación de los diseños 4SP (línea azul) y 2SC (línea roja). **a)** Resistencia óhmica total (R_{ohm}); **b)** Resistencia catódica a la transferencia de carga (R_{ct}).

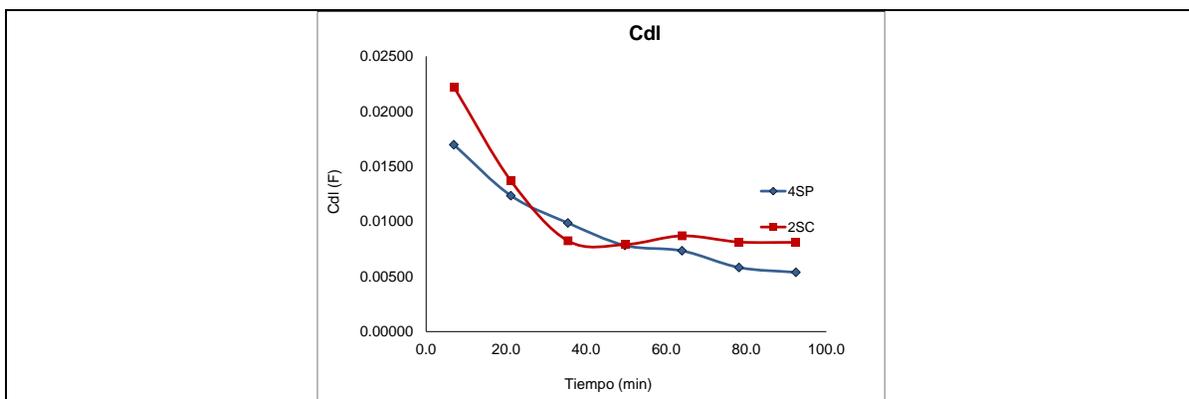


Figura 5.2.27. Variación del componente capacitivo (C_{dl}) durante el proceso de deshidratación. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo *Randles-clásico*, de los espectros de impedancia obtenidos. Diseño 4SP (línea azul) y 2SC (línea roja).

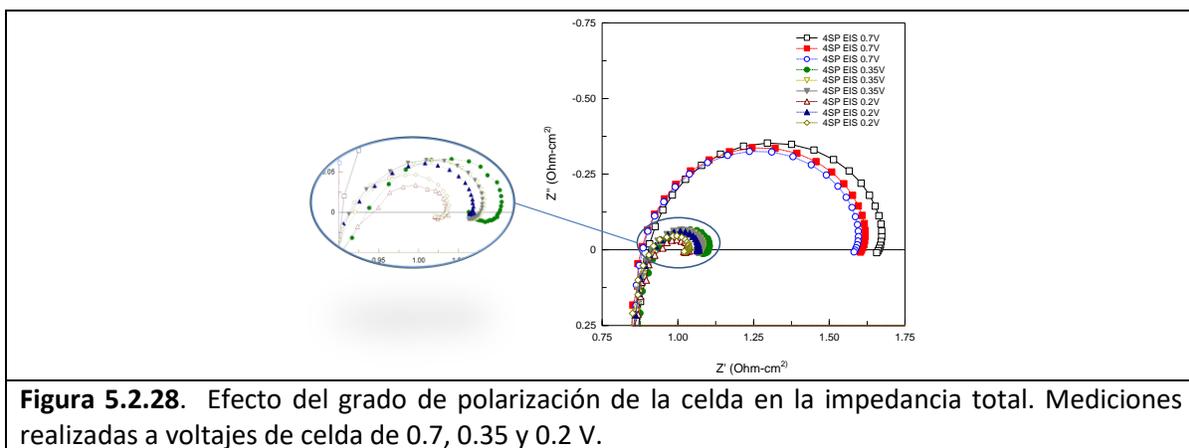
5.2.3. Propuesta de diagnóstico en línea del estado de salud de una celda de combustible tipo PEM

5.2.3.1. Análisis y definición de variables de control

En las secciones anteriores, se ha analizado la fenomenología que se presenta al interior de la celda durante los procesos de inundación y deshidratación de la misma. Este análisis, ha sido posible sólo mediante el uso de un circuito equivalente que representa, a través de sus componentes eléctricos, los procesos y propiedades característicos del sistema electroquímico y su modificación al variar las condiciones experimentales. De esta manera, hemos visto que elementos como la resistencia óhmica (R_{ohm}), la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y el capacitivo (C_{dl} o CPE) se ven afectados cuando hay acumulación de agua al interior de la celda o cuando ocurre la eliminación excesiva de esta misma, provocando la deshidratación. En el caso de la R_{ohm} , vimos que esta se mantiene prácticamente constante durante la inundación de la celda, pero incrementa sensiblemente durante la deshidratación; por su parte, la R_{ct} , incrementó tanto en el proceso de inundación de la celda como en el de deshidratación; en el caso del componente capacitivo, se observó de manera general que este tiende a incrementar durante el proceso de inundación y a disminuir durante el proceso de deshidratación. De lo anterior, podemos ver que la resistencia óhmica puede asistirnos en detectar adecuadamente deshidratación en la celda, pero no inundación; por otra parte, por la forma en que varía R_{ct} , vemos que esta no es capaz de distinguir entre inundación y deshidratación; en el caso del elemento capacitivo, se encontró que este sí distingue entre un tipo de proceso y otro. Por lo tanto, podríamos decir que el monitoreo de la evolución del componente capacitivo nos puede dar bastante buena idea del estado de salud que guarda una celda de combustible en operación, en términos de inundación o deshidratación, esto por su puesto, bajo la premisa que se cuenta con el espectro completo de impedancia. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, esta manera de llevar a cabo el diagnóstico del estado de salud de la celda de combustible podría requerir de tiempos de prueba excesivos para su aplicación, además del requerido para su análisis. Adicionalmente, debe mencionarse que el componente capacitivo tiene una fuerte dependencia con el nivel de polarización de la celda, tal como lo muestran los espectros de impedancia obtenidos a voltajes de celda de 0.7, 0.35 y 0.2 V presentados en la figura 5.2.28. De manera más precisa, en la figura 5.2.29 se puede observar que la variación de C_{dl} por deshidratación ocurre dentro del rango de variación de este parámetro (zona de traslape: color azul cielo) debido a la polarización de la celda. Lo anterior haría necesario aplicar una corrección siempre que las mediciones se hicieran a un voltaje de celda (o corriente) diferente al que se estableciera como referencia para llevar a cabo el

diagnóstico, de lo contrario, podría haber una conclusión errónea para la toma de decisiones en el sistema de control de operación de la celda. Esto sin considerar que en una aplicación real, las cargas eléctricas (p.ej. motores eléctricos, equipos electrónicos, etc.) suelen demandar una corriente variable, lo cual nos haría caer en el incumplimiento de la condición de estabilidad del sistema para hacer válida la medición de EIS cuando esta consistiera en un barrido completo desde alta frecuencia (del orden de 10 kHz) hasta baja frecuencia (0.1 Hz) [2]; una medición en este intervalo suele ocupar alrededor de 90 segundos, en tanto que la medición en dos únicas frecuencias podría tardar sólo 4 segundos o menos.

Lo anterior, no descarta la aplicación de la técnica de impedancia en el diagnóstico en línea de celdas de combustible, sino más bien resalta las condiciones bajo las cuales no es aplicable. En otras palabras, el uso de un barrido de frecuencia en la determinación de impedancia y su ajuste a un circuito equivalente para la determinación de los valores de los componentes eléctricos que lo conforman, es sumamente útil para el estudio de los fenómenos que ocurren al interior de la celda, sin embargo, el diagnóstico en línea enfocado a evitar o corregir fallas por inundación o deshidratación, requiere de mediciones rápidas y puntuales, como pueden ser las hechas a frecuencia única, en lugar de todo el espectro. Lo anterior permitiría obtener información de entrada a un sistema de control automático de operación de la celda de combustible, cuyo objetivo sea mantener su estado óptimo de salud. Adicionalmente, la información obtenida mediante la medición de impedancia debe ser independiente del grado de polarización de la celda.



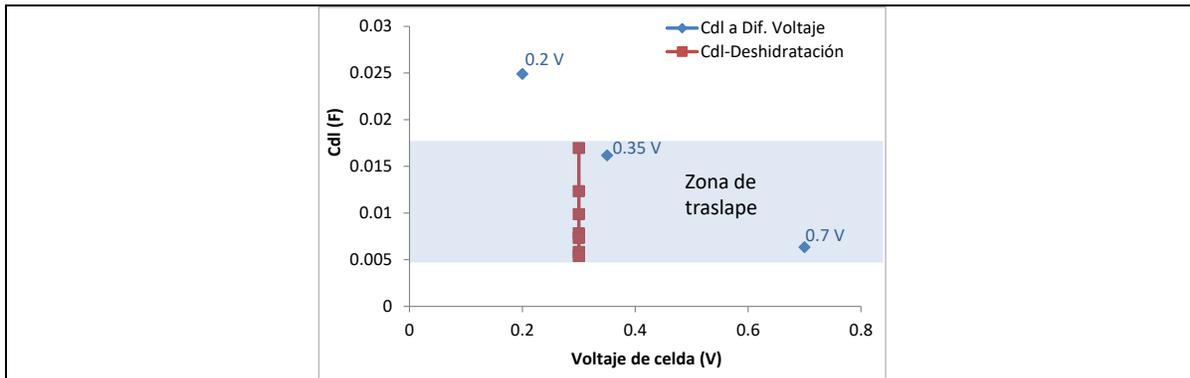


Figura 5.2.29. Variación del parámetro *Cdl* durante el proceso de inundación y por efecto del grado de polarización de la celda (voltajes de celda presentados 0.7, 0.35 y 0.2 V).

Para la detección de fallas por inundación o deshidratación de la celda, Mérida y colaboradores [6] propusieron monitorear la impedancia total del sistema en dos frecuencias únicas dentro de un rango determinado: baja frecuencia (0.5 – 100 Hz) y alta frecuencia (0.5 – 100 kHz) y relacionarlo con el valor de impedancia medido a condiciones referencia de operación (Z_0), es decir, sin inundación, sin deshidratación y a un cierto grado de polarización de la celda. La propuesta de usar dos frecuencias únicas, es muy relevante, sin embargo, tiene la limitante de ser aplicable sólo a la corriente (*i.e.* cierto grado de polarización) a la cual se determinó el valor de impedancia de referencia (Z_0); tal como lo señalan los propios autores.

Por su parte, Kurz y colaboradores [4], propusieron también el monitoreo de la respuesta de impedancia de la celda a dos valores de frecuencia: 0.5 Hz, como valor de baja frecuencia para detección de inundación y 1 kHz, como valor de alta frecuencia para detección de deshidratación. Y proponen la siguiente expresión para definir la variable de control:

$$y = \sum_{k=1}^n (\alpha * HFR_k - FIV_k)$$

En esta expresión:

y: representa la variable de control.

n: es el número de celdas.

HFR: High Frequency Resistance, por sus siglas en inglés, es el valor de la componente real (Z') medido a 1 kHz.

FIV: Flooding Indicator Value, por sus siglas en inglés, es el valor absoluto de la componente imaginaria (Z'') medido a 0.5 Hz.

α : un coeficiente empírico para la ponderación de *HFR* y *FIV*.

La propuesta de Kurz de usar el valor de la componente real de la impedancia medido a 1 kHz ($Z'_{1\text{kHz}}$) y el valor de la componente imaginaria medido a 0.5 Hz ($Z''_{0.5\text{Hz}}$), para el monitoreo del estado de salud de la celda o stack de celdas, resulta más apropiado al ser parámetros que varían sensiblemente con el proceso de deshidratación, en el caso de $Z'_{1\text{kHz}}$, y con el de inundación, en el caso de $Z''_{0.5\text{Hz}}$; ambos lo hacen de manera independiente del grado de polarización de la celda. Para corroborar lo dicho, en la figura 5.2.30a se hace una comparación de los rangos en los que varían los valores de $Z'_{1\text{kHz}}$ debido a la polarización de la celda y durante un proceso de deshidratación de la celda. En esta figura podemos ver que $Z'_{1\text{kHz}}$ permanece prácticamente constante cuando se mide a 0.7, 0.35 y 0.2 V de celda, en tanto que durante el proceso de deshidratación de la celda, incrementa su valor sensiblemente. En el caso de los valores de la componente imaginaria medida a bajas frecuencias, en la figura 5.2.30b, se presenta el valor de Z'' , pero evaluado a 1 Hz (i.e. $Z''_{1\text{Hz}}$). En esta figura se puede observar que $Z''_{1\text{Hz}}$ también permanece prácticamente constante cuando es determinado a 0.7, 0.35 y 0.2 V de celda, y que varía sensiblemente durante el proceso de inundación de la celda.

El ángulo de fase de la señal de impedancia, definido como:

$$\theta = \arctan(Z''/Z')$$

es un parámetro que describe la relación entre la componente imaginaria y la real de la impedancia de un sistema. Este parámetro, tiene un comportamiento muy parecido al de la componente imaginaria a bajas frecuencias, tal como se muestra en la figura 5.2.30d; y por su puesto, también es independiente del grado de polarización de la celda; comportamiento mostrado en este caso en la figura 5.2.30c. Por lo tanto, theta puede usarse en lugar de $Z''_{1\text{Hz}}$, de ser más conveniente, sin penalizar sensibilidad en la detección de problemas de transporte de masa debido a la inundación de la celda. Cabe mencionar que los valores experimentales de este parámetro medido a una frecuencia de 1Hz varían entre 0 y -25, en tanto que los de la componente imaginaria varían entre 0 y -3 Ohm-cm²; según el tamaño de la resistencia al transporte de masa [7].

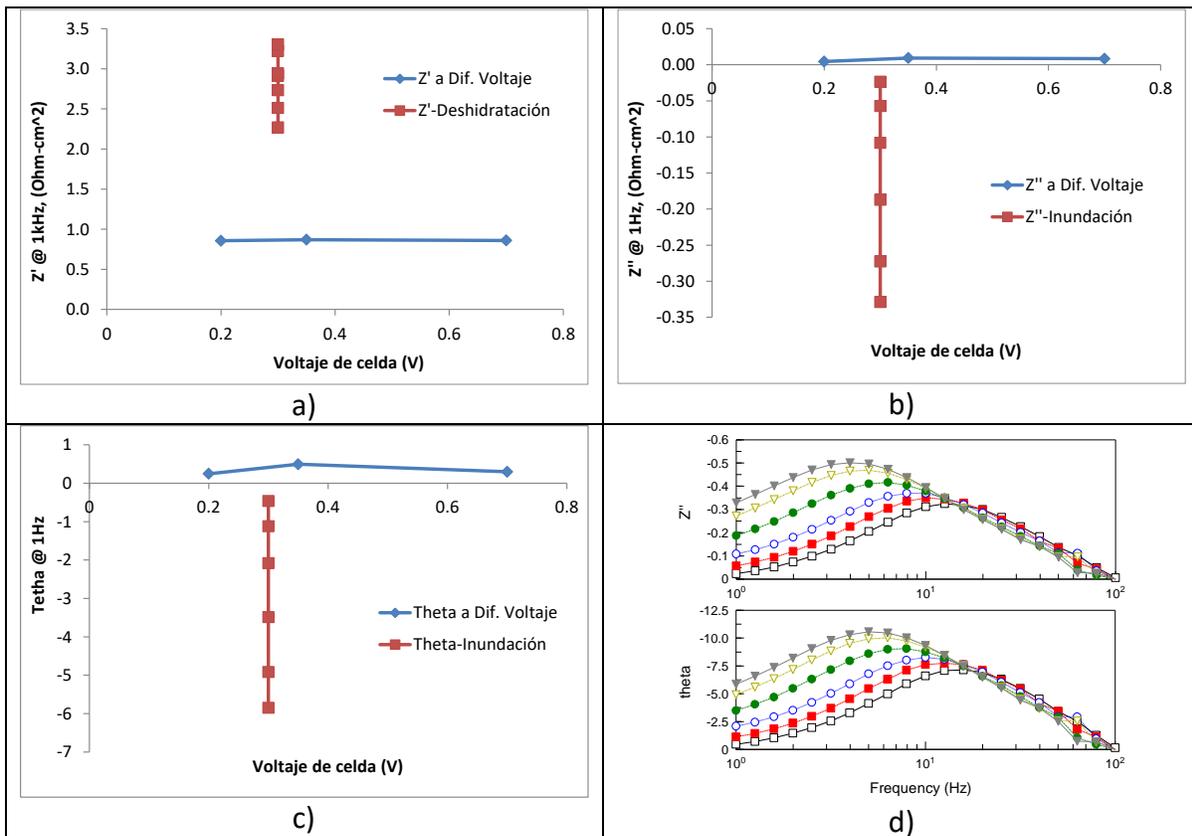


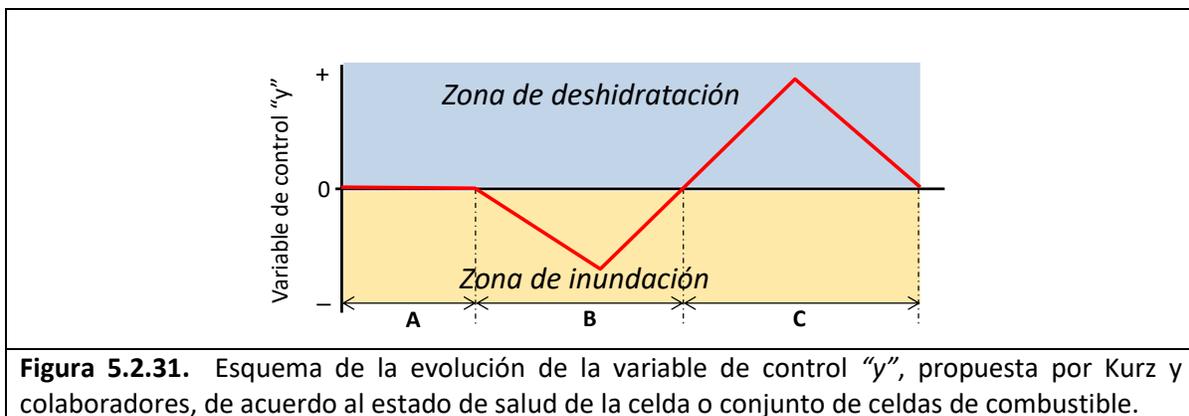
Figura 5.2.30. a) Variación de Z' a alta frecuencia (1000 Hz) durante el proceso de deshidratación del diseño 4SP y su comparación con la variación de este parámetro a diferentes voltajes de operación de la celda (0.7, 0.35 y 0.2 V), a la misma frecuencia. b) Variación de Z'' a baja frecuencia (1 Hz) durante el proceso de inundación del diseño 4SP y su comparación con la variación de este parámetro a diferentes voltajes de operación de la celda (0.7, 0.35 y 0.2 V), también a la misma frecuencia. c) Variación del ángulo de fase (Theta) a baja frecuencia (1 Hz) durante el proceso de inundación del diseño 4SP y su comparación con la variación de este parámetro a diferentes voltajes de operación de la celda (0.7, 0.35 y 0.2 V), también a la misma frecuencia. d) Comparación del comportamiento de Z' y ángulo de fase a bajas frecuencias.

Vemos pues que el uso de la componente real a altas frecuencias y de la componente imaginaria o ángulo de fase a bajas frecuencias, son capaces de proveer información relacionada con el estado de salud que guarda la celda de combustible, en cuanto a inundación (problemas de transporte de masa) y deshidratación se refiere. Sin embargo, es necesario revisar la manera en que estos datos experimentales se convierten en información de entrada o en una variable de control para ser alimentada a un sistema de control automático. En el caso de la variable de control definida por Kurz y colaboradores, se puede ver que bajo “condiciones ideales”, habría tres estados posibles a detectar, a saber:

- A. **Estado óptimo de salud.** La celda o conjunto de celdas no presenta problemas de transporte de masa por inundación y tampoco presenta incremento de su resistencia óhmica por deshidratación. En este caso, la variable de control “ y ” toma valores de cero o muy cercanos a cero.
- B. **Inundación.** La celda presenta problemas de transporte de masa por inundación. El valor de FIV crece y el de HFR se mantiene constante, con lo cual la variable “ y ” toma valores negativos; en cuanto más negativo sea su valor, mayores serán los problemas de transporte de masa existentes en la celda.
- C. **Deshidratación.** El electrolito sólido pierde agua más allá de la mínima necesaria para mantener un adecuado grado de hidratación (máxima conducción iónica). El valor de HFR crece y el de FIV se mantiene constante, con lo cual la variable de control “ y ” toma valores positivos; cuanto más positivo sea su valor, mayor será el grado de deshidratación que presenta la celda.

De acuerdo a lo señalado antes, en la figura 5.2.31, se muestra un esquema de la variación de “ y ” de acuerdo a los valores que puede tomar como una función de la condición que impera al interior de una celda o conjunto de celdas; para beneficio del análisis, se ha considerado que el parámetro de ponderación α iguala los valores de HFR y FIV cuando el sistema se encuentra en condiciones óptimas de salud. De acuerdo con este esquema, es posible identificar y distinguir de una manera clara una condición de falla (inundación o deshidratación) y un estado óptimo de salud. Sin embargo esto no es del todo cierto, pues bajo ciertas condiciones experimentales reales, pueden ocurrir de manera simultánea dos o tres de los estados posibles descritos antes: (A + B), (A + C), (B + C) y (A + B + C). Entre dichas condiciones experimentales, se encuentra el caso de conjuntos de 2 celdas o más y el de monoceldas donde el campo de flujo puede dividirse en “zonas de flujo” que pueden operar de manera independiente entre sí. La mayoría de los diseños de campo de flujo que se pueden encontrar en la literatura son de este tipo, con excepción del diseño de serpentín simple, en el que el flujo de gas ocurre sólo a través de un canal [35-37]. En consecuencia, de existir simultáneamente los estados B y C, tanto HFR como FIV , crecerán al mismo tiempo anulándose entre sí; bajo esta condición “ y ” puede tomar valores de cero o cercanos a cero, indicando que la celda o conjunto de celdas está en la vecindad del estado óptimo de salud, cuando en realidad no es así. Kurz y colaboradores detectaron esta posible desviación de su variable de control, ocasionada en su caso por el uso de un stack de más de 2 celdas (6 celdas en particular) y se vieron obligados a introducir un valor límite de FIV (FIV_{lim}) por celda y monitorear de manera individual el FIV experimental en cada celda ($FIV_{exp,k}$), de tal manera que si $FIV_{exp,k}$ iguala o supera a FIV_{lim} , ocurría un incremento del flujo de aire respecto a la estequiometría actual: $Faire = \lambda_{actual} + 2$, durante 30 segundos. Esta acción les permitió operar su stack de

6 celdas de manera automática previniendo caídas de voltaje principalmente por inundación, sin embargo, les obligó a mantener el monitoreo individual de la impedancia de cada celda, lo cual se torna aún más complejo para conjuntos con mayor número de celdas (e.i. 70 celdas), donde el manejo de señales, aún mediante el apoyo de multiplexores, es una labor titánica, si no imposible o impráctica para su aplicación en el diagnóstico en línea. Todo esto sin considerar el efecto multiplicativo que introduce el uso de diseños de campo de flujo complejos, debido a la coexistencia de estados tipo B y C en una sola celda, como se describió antes.



En base al análisis presentado arriba, a continuación se plantea una propuesta de control para mantener el estado de salud óptimo de la celda, que si bien no será posible verificar experimentalmente por no ser objetivo de este trabajo, sí podemos decir que surge del análisis de resultados primordialmente experimentales. Adicionalmente, busca ofrecer una alternativa para eliminar el complicado monitoreo de la impedancia por celda y lidiar efectivamente con la coexistencia de estados de inundación y deshidratación, aún en los casos de uso de stacks de más de 2 celdas o campos de flujo complejos, convirtiendo a la técnica de impedancia en una herramienta práctica en el diagnóstico y la mitigación de fallas relacionadas con la inundación o deshidratación de una celda de combustible tipo PEM.

La propuesta de estrategia de control se basa también en el monitoreo de *HFR* y *FIV*, tal como lo propone Kurz y colaboradores, pero tratados estos de manera diferente. Los valores puntuales de alta y baja frecuencia para llevar a cabo la medición de impedancia se justifican en la siguiente discusión.

De acuerdo a la teoría de circuitos eléctricos [3,34], en un diagrama de Nyquist, el valor de cruce del eje real a altas frecuencias de la componente real de la impedancia, corresponde al valor de resistencia óhmica de la celda. La frecuencia a la cual ocurre este cruce generalmente se encuentra entre 100 y 0.5 kHz [6], sin embargo, en algunos sistemas puede ocurrir a frecuencias de hasta 0.2 kHz, como es el caso de los espectros que fueron mostrados en la figura 5.2.28. En esta misma figura, se puede apreciar que los valores de Z' en el cruce con el eje real, presentan una pequeña diferencia entre ellas al variar el voltaje de celda al cual se determinó la medición EIS, esto aun cuando el resto de las condiciones experimentales se mantuvieron constantes. El análisis estadístico de la desviación estándar (DS) de los valores de Z' entre 10000 y 200 Hz, para estas mismas pruebas EIS, se presenta en la figura 5.2.32a, en esta se puede ver que a frecuencias mayores a 2 kHz, la DS crece de una manera casi-exponencial. Por otro lado, a frecuencias menores a 1.6 kHz, DS alcanza los valores más bajos. En la figura 5.2.32b se presenta un gráfico más detallado de la DS en el intervalo de 1.6 a 0.2 kHz, en éste se puede ver que los valores de Z' que presentan la mayor DS son los evaluados a frecuencia de 0.3 Hz o menores. De acuerdo a estos resultados, el intervalo de frecuencia que presenta la menor DS (i.e. mayor consistencia en el resultado) se encuentra entre 1.6 y 0.4 kHz; en nuestra propuesta, se usará 1 kHz como frecuencia única para evaluar el valor de HFR , al ser ésta ampliamente aceptada en la literatura [2,9,34].

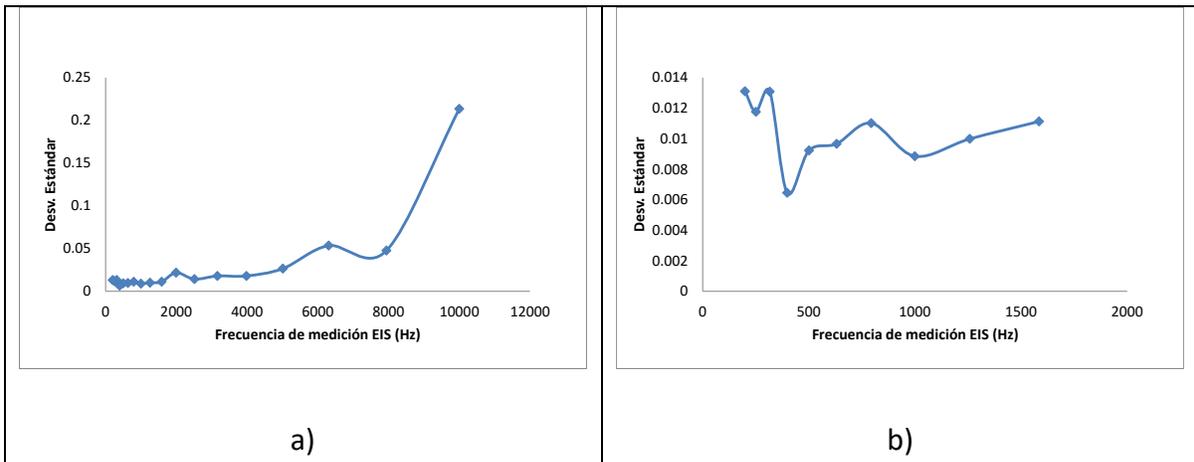
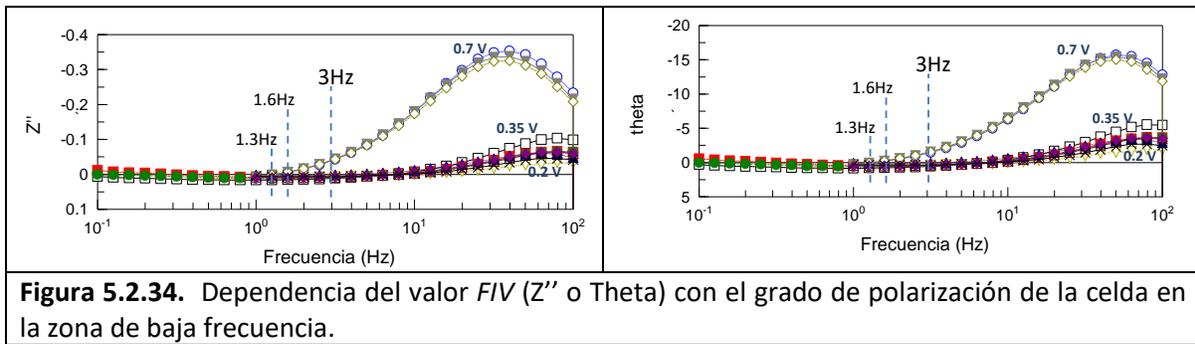
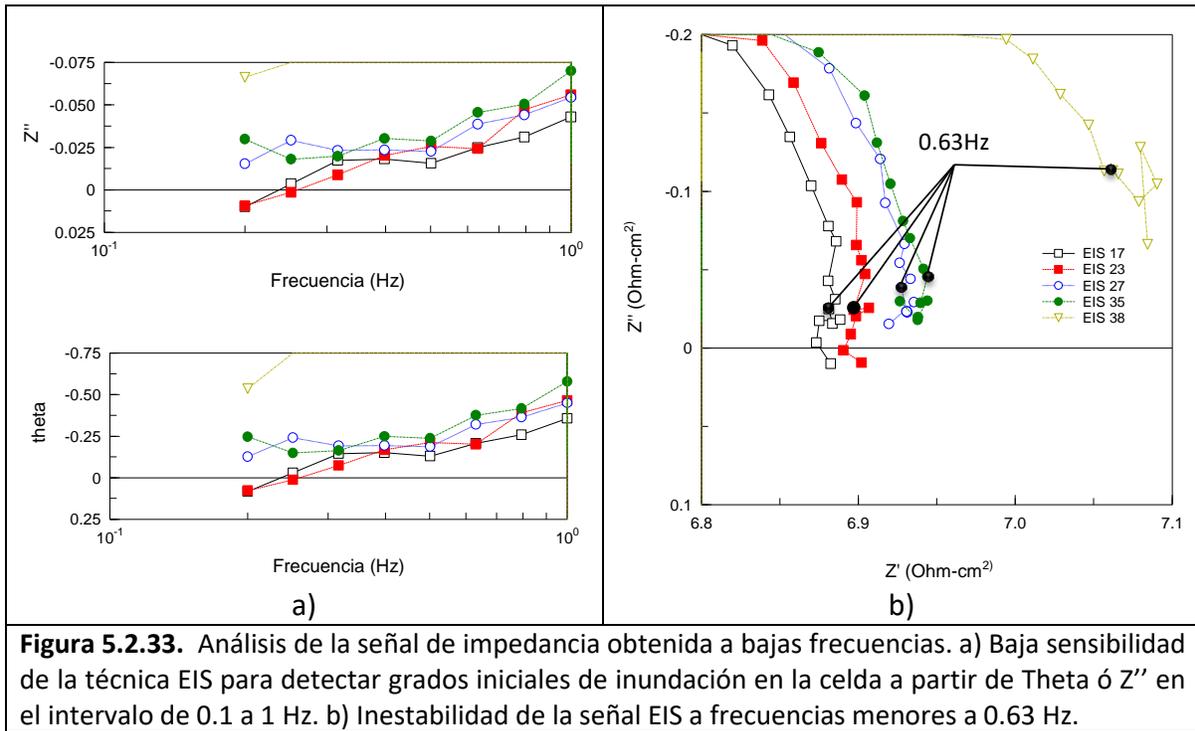


Figura 5.2.32. Desviación estándar de los valores de Z' para los espectros de EIS mostradas en la figura 5.2.28, determinados a voltaje de celda de 0.7, 0.35 y 0.2 V. a) Intervalo de frecuencia de 10 kHz a 0.2 kHz. b) Intervalo de frecuencia de 1.6 a 0.2 kHz.

Como se mencionó anteriormente, en el caso del valor de frecuencia recomendado para medir el valor de FIV , Mérida *et al.* [6] recomiendan hacer la medición en el intervalo de 0.5 a 100 Hz, en tanto que Kurz *et al.* [4] proponen puntualmente 0.5 Hz. Por otro lado, F. Loyola *et al.* [7] reporta que en el intervalo de 0.1 a 1 Hz (baja frecuencia), se observa poca sensibilidad de la señal obtenida para detectar grados iniciales de inundación de la celda (ver figura 5.2.33a), principalmente cuando los problemas de transporte de masa ocasionados por la acumulación de agua fueron mínimos. De acuerdo con lo reportado por F. Loyola, la diferenciación clara entre grados iniciales de inundación fue posible sólo a frecuencias de 3 Hz o mayores, sin embargo, a estas frecuencias, la señal de impedancia presenta ya una considerable dependencia con el grado de polarización de la celda, la cual incrementa con la frecuencia, tal como se muestra en la figura 5.2.34, en la que se analiza la variación de la componente imaginaria y el ángulo de fase en función de la frecuencia para mediciones EIS realizadas a 0.7, 0.35 y 0.2 V de celda. En esta misma figura se puede observar que la dependencia del parámetro Theta o Z'' con el grado de polarización de la celda, es mínima a frecuencias de 1.3 Hz o menores, sugiriendo que el parámetro FIV debería evaluarse a esta frecuencia o a una menor si se quiere evitar dicha dependencia. Por otro lado, si observamos con mayor detalle la zona de baja frecuencia de los espectros de impedancia obtenidos por F. Loyola, para grados iniciales de inundación, pero esta vez representados en un diagrama de Nyquist (figura 5.2.33b), encontramos que la frecuencia de 0.63 Hz representa el límite a partir de la cual la señal de impedancia se torna verdaderamente inestable para frecuencias menores y que para frecuencias ≥ 0.63 Hz, la señal producida es completamente estable, aun cuando en este mismo intervalo de frecuencia en los diagramas de Bode (figura 5.2.33a) no sea posible definir una tendencia clara relacionada con el grado de inundación en la celda y sólo se logre esto hasta 3 Hz, como se señaló antes.

Aquí, la inestabilidad en la señal observada a frecuencias menores a 0.63 Hz, se puede atribuir a las particularidades del sistema electroquímico evaluado y no al equipo de medición, pues en una prueba realizada a una "dummy cell", la señal obtenida en este mismo intervalo de frecuencia mostró buena estabilidad, tal como se muestra en la figura 5.2.35. Por otro lado, la dificultad para distinguir una tendencia entre los grados de inundación en el intervalo de frecuencias de 0.63 a 3 Hz, tiene su explicación en el bajo impacto que tiene el agua acumulada al interior de la celda sobre los mecanismos de transporte de masa, principalmente del lado de del cátodo. Para tratar de explicar de manera más amplia esta propuesta, recurramos ahora a los resultados de desempeño de la celda a diferentes grados de inundación, reportados por F. Loyola y colaboradores [7].



El gráfico presentado en la figura 5.2.36 muestra el desempeño de una celda de 25 cm^2 que parte de condiciones óptimas (sin inundación y sin deshidratación) y alcanza su punto de falla por inundación total de la celda a los 307 minutos de operación; para mayor enriquecimiento de la discusión, se le ha agregado la curva de cantidad de agua acumulada al interior de la celda a lo largo de la prueba experimental. En este gráfico, se puede ver que hasta el momento de llevar a cabo la medición EIS 35, han transcurrido 210 minutos de operación de la celda y se ha acumulado en su interior un total de 1.4 g, cantidad que representa el 72 % del total del agua acumulada durante la prueba, y sin embargo el desempeño de la celda sólo ha disminuido en 5.6 %. Este resultado, muestra

cómo el agua acumulada al interior de la celda, aun cuando es ya considerable, no limita el transporte de masa del reactivo necesario para satisfacer la reacción en curso, lo cual ocurre gracias a que la tasa de consumo de reactivo es considerablemente baja respecto a la capacidad que el sistema tiene para proveerlo. Bajo esta misma condición de inundación, un incremento considerable de la corriente producida, que se traduce directamente en un incremento de la tasa de consumo de reactivo, revelaría las limitantes del sistema para poder proveerlo debido a que el agua acumulada en canales de flujo, difusor y capa catalítica, limita el transporte de los gases hacia las zonas de reacción. En la figura 5.2.37, se presenta un esquema que sintetiza lo planteado antes, en este, se ha esbozado una línea diagonal que representa la capacidad que tendría el sistema para proveer gas en función de su grado de inundación. Por supuesto, todos los puntos de operación de la celda que se encuentren por debajo de la diagonal serán viables, es decir, la celda operará sin problema alguno de transporte de masa; los que caigan en la diagonal estarán en el límite de la capacidad del sistema para proveer gas, el cual no será posible rebasar y obligaría a la reacción a caminar sobre la diagonal hacia abajo, siempre que la demanda de corriente continuara; este recorrido sobre la diagonal, representa justamente la disminución del desempeño de una celda debido a limitaciones de transporte de masa.

El caso particular reportado por F. Loyola, mostrado antes en la figura 5.2.36, estaría representado por la línea roja continua. Como se puede ver, gracias a que la densidad de corriente de la celda es baja, hay también un bajo requerimiento de gas por la reacción, comparado con el que puede proveer el sistema, luego entonces, la celda puede operar sin problemas de transporte de masa hasta antes de alcanzar el 88 % de agua total producida en la prueba; posterior a este punto ocurre la caída del desempeño de la celda debido a que el sistema ya no es capaz de proveer el gas reactivo requerido por la reacción. Es evidente que si la celda hubiera trabajado a una densidad de corriente mayor, por ejemplo a “Densidad de corriente 2”, esta habría tenido problemas de transporte de masa cuando el agua acumulada fuera de aproximadamente 60 %, respecto a la que acumuló durante la “Densidad de corriente 1”. De la misma manera, de haber operado a “Densidad de corriente 3”, la celda habría presentado problemas de transporte de masa cuando el agua acumulada fuera de aproximadamente 20 %, también referido a la que acumuló durante la “Densidad de corriente 1”.

Analizando lo anterior desde el punto de vista de la técnica de impedancia para la detección de situaciones de falla por inundación, podemos decir que si la condición de operación de la celda se encuentra por debajo de la diagonal, la medición del FIV a través de la componente imaginaria de la impedancia (Z'') o del ángulo de fase (Theta), no presentaría incremento de su valor al no haber limitaciones al transporte de masa; aun

cuando existe agua líquida acumulada al interior de la celda. Por otro lado, si la condición de operación de la celda, se encuentra en la vecindad de la diagonal o sobre la diagonal, *FIV* presentaría incremento en su valor, indicando que existen problemas de transporte de masa. Visto esto en el esquema mostrado en la figura 5.2.37, el incremento de *FIV* dependería de la distancia recorrida hacia abajo sobre la diagonal a partir de haber sido intersectada a una cierta densidad de corriente. De acuerdo con esto, las condiciones experimentales de la celda, bajo las cuales se hicieron las mediciones EIS 17, 23, 27 y 35, representadas en la figura 5.2.36, se encuentran por debajo de la diagonal en el esquema de la figura 5.2.37; la medición EIS 38, se encuentra sobre la diagonal y ha iniciado su descenso; en tanto que la 41, 42, 45 y 47 están en pleno descenso y alejándose del punto de intersección entre la diagonal y la demanda de flujo por la reacción. Podemos decir entonces que la razón por la cual en el intervalo de 0.63 a 3 Hz, para las mediciones EIS 17, 23, 27 y 35, no es posible detectar una tendencia relacionada con el grado de inundación, es porque a estas condiciones de operación, el sistema “no presenta limitaciones de transporte de masa” y eso es justamente lo que diagnostica la técnica EIS en estas mediciones. En otras palabras, el valor de Z'' o de Theta, es prácticamente el mismo para

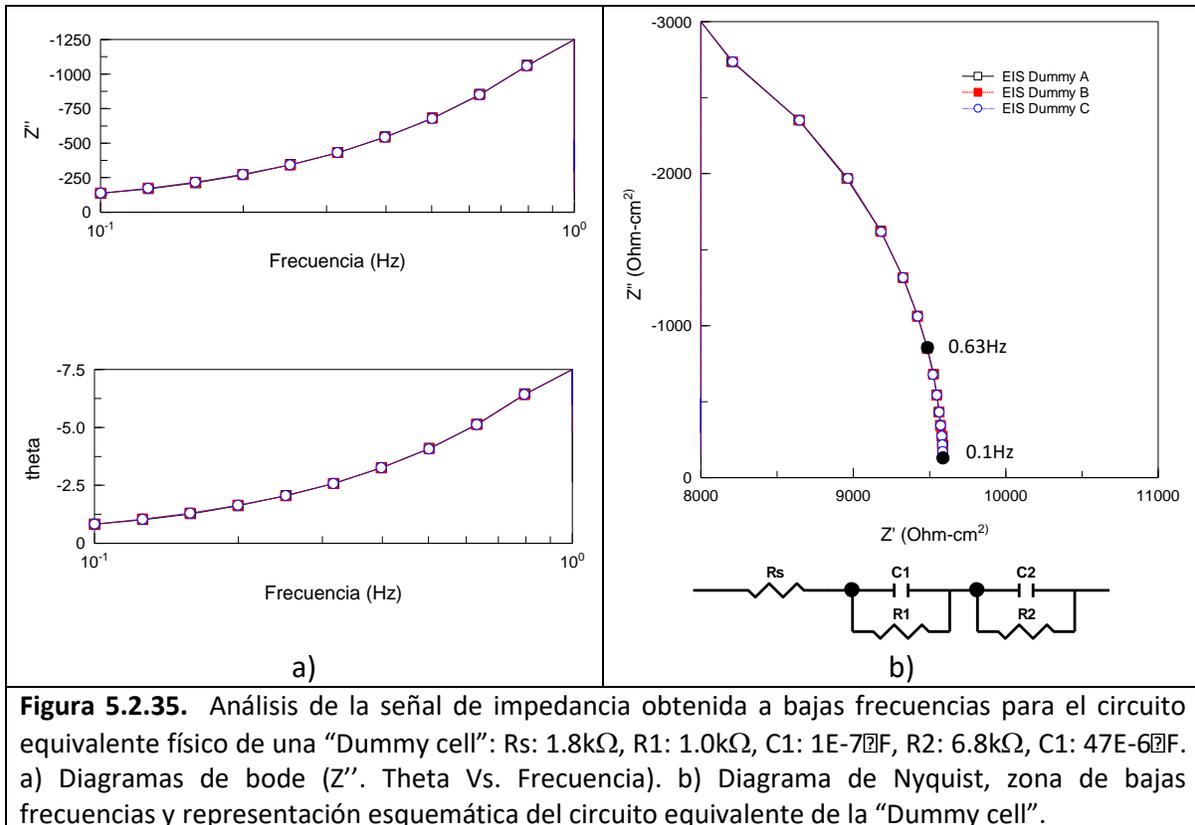


Figura 5.2.35. Análisis de la señal de impedancia obtenida a bajas frecuencias para el circuito equivalente físico de una “Dummy cell”: R_s : 1.8k Ω , R_1 : 1.0k Ω , C_1 : 1E-7F, R_2 : 6.8k Ω , C_2 : 47E-6F. a) Diagramas de bode (Z''). Theta Vs. Frecuencia). b) Diagrama de Nyquist, zona de bajas frecuencias y representación esquemática del circuito equivalente de la “Dummy cell”.

cada frecuencia en este intervalo de 0.63 a 3 Hz y la variación observada es más bien resultado de la dispersión de las mediciones experimentales. En cambio, para el caso de la medición EIS 38, en la figura 5.2.33 a y b, podemos ver que el valor de Z'' o Theta, sí muestra una separación considerable respecto a las previas, al ser una medición hecha bajo una condición de operación de la celda que se encontraba ya sobre la diagonal, diagnosticando el inicio de limitaciones de transporte de masa para la reacción. El análisis presentado, evidencia que la medición EIS a bajas frecuencias, aplicada con el propósito de diagnosticar una situación de falla por inundación, no detecta presencia de agua líquida en la celda o la cantidad de esta, sino más bien, detecta si dicha cantidad de agua limita el transporte de masa, así como el grado en el que lo hace, respecto a lo demandado por la reacción electroquímica. Por otra parte, este análisis también permite completar la definición del intervalo de frecuencia en el que una medición del FIV sería confiable para el diagnóstico de situaciones de falla por inundación de la celda: 0.63 a 1.3 Hz. Dicho intervalo de frecuencia garantiza una señal estable y la no dependencia con el grado de polarización de la celda.

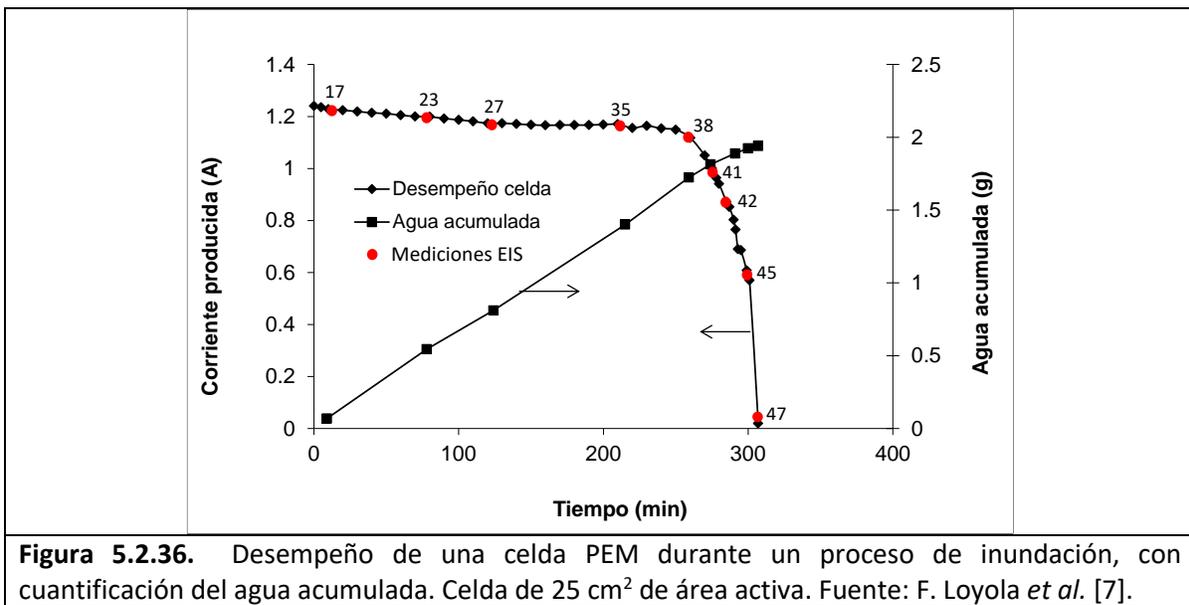


Figura 5.2.36. Desempeño de una celda PEM durante un proceso de inundación, con cuantificación del agua acumulada. Celda de 25 cm² de área activa. Fuente: F. Loyola *et al.* [7].

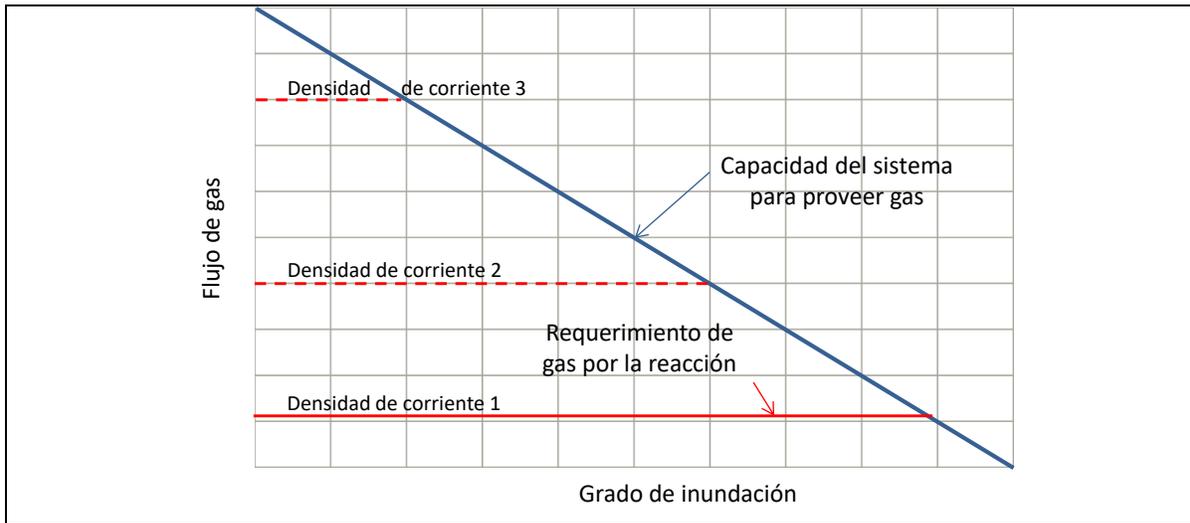


Figura 5.2.37. Esquematización de la capacidad de un sistema PEMFC para proveer el gas demandado por la reacción (densidad de corriente) para diferentes grados de inundación. Se considera que el sistema PEMFC está integrado por canales de flujo, difusor y capa catalítica.

5.2.3.2. Propuesta de técnica de diagnóstico en línea y propuesta de control

En la sección anterior se definieron los parámetros de las mediciones EIS que eran adecuados para el diagnóstico de situaciones de falla por inundación (Z'' o Θ) y por deshidratación (Z'). Se definió también la frecuencia o intervalo de frecuencia en el que estos parámetros deberían ser evaluados: entre 0.63 y 1.3 Hz para el caso del *FIV* y 1kHz para *HFR*. En esta sección se presentará una propuesta de diagnóstico de fallas por inundación y deshidratación, así como la secuencia de acciones que el control de una celda o conjunto de celdas debería llevar a cabo para lograr el restablecimiento del buen estado de salud de la misma. Para esta propuesta se ha seleccionado la frecuencia de 1 Hz para llevar a cabo la evaluación de *FIV*, buscando contar con un valor entero de frecuencia que además requiera menor tiempo para llevar a cabo la medición.

La figura 5.2.38, muestra el diagrama de flujo general de la estrategia propuesta. Éste inicia leyendo valores de arranque como son un HFR_{ref} y una constante de proporcionalidad (α_{inic}), que al relacionarla con la corriente producida por la celda o conjunto de celdas, permitirá calcular el flujo de aire inicial de acuerdo a la siguiente expresión:

$$F_{aire,inic} = (\alpha_{inic})(I)$$

Combinación	Preguntas	Abreviación
1	¿Deshidratación?: No ¿Limitación de transporte de masa?: No	DH: No LTM: No
2	¿Deshidratación?: No ¿Limitación de transporte de masa?: Sí	DH: No LTM: Sí
3	¿Deshidratación?: Sí ¿Limitación de transporte de masa?: No	DH: Sí LTM: No
4	¿Deshidratación?: Sí ¿Limitación de transporte de masa?: Sí	DH: Sí LTM: Sí

Y cada una de estas combinaciones lleva a una acción en particular:

Combinación 1: DH: No, LTM: No

Al no presentar inundación la celda y tampoco problemas de limitaciones al transporte de masa, se declara estado óptimo de salud de la celda y termina la acción del módulo de diagnóstico, quedando en espera de nueva indicación del sistema de control o de que llegue el nuevo ciclo de evaluación.

Combinación 2: DH: No, LTM: Sí

En esta combinación, el sistema de control procede a hacer una purga instantánea del lado del ánodo y de manera simultánea se lleva a cabo la purga del cátodo elevando en dos veces el flujo de aire alimentado: $F_{aire} = f(\alpha_{act} + 2\alpha_{act})$ durante un tiempo determinado (t_{pa} , segundos); los tiempos de purga estarán determinados por el mecanismo de alimentación de gas oxidante. Al finalizar este periodo se define un $\alpha_{nvo} = (\alpha_{act} * 1.03)$, que permitirá incrementar el flujo de aire hasta uno correspondiente a $F_{aire} = f(\alpha_{nvo})$, el cual representa un incremento en 3 % respecto al que había cuando fue diagnosticado la limitación al transporte de masa. La magnitud de este valor arbitrario, tiene la intención de no desestabilizar al sistema, pero podría ser calculado a partir del valor de FIV detectado para optimizarle. Finalmente se actualiza α como $\alpha_{act} = \alpha_{nvo}$. Este valor de α_{act} será el usado para calcular el valor actual del flujo de aire para el nuevo ciclo de evaluación.

Combinación 3: DH: Sí, LTM: No

En esta combinación, el sistema inicia con la aplicación de un corto circuito controlado de la celda durante un periodo determinado (t_{cc} , segundos), el cual le permitirá generar agua en su interior para rehidratar al electrolito; la determinación adecuada del valor de t_{cc} se puede lograr a partir del valor de HFR medido.

Posteriormente, habrá una disminución del flujo de aire en un 3 % ($\alpha_{nvo} = \alpha_{act} * 0.97$; $F_{aire} = f(\alpha_{nvo})$);. Finalmente se actualiza α como $\alpha_{act} = \alpha_{nvo}$. Nuevamente, α_{act} será el usado para calcular el valor actual del flujo de aire para el nuevo ciclo de evaluación.

Combinación 4: DH: Sí, LTM: Sí

Esta combinación es quizá la más difícil de resolver al diagnosticarse la coexistencia de las dos situaciones de falla antagónicas: deshidratación y problemas de transporte de masa por inundación de la celda. Para resolverlo, se propone llevar a cabo de manera simultánea las acciones de *i)* secuencia de corto circuito controlado, *ii)* Purga instantánea en ánodo y *iii)* purga de cátodo mediante el incremento del flujo de aire en dos veces. Al término de la secuencia de mayor tiempo, se restablece el flujo de aire al existente en el momento cuando fue diagnosticada la combinación 4. La lógica seguida en esta acción busca generar agua a nivel interno, es decir, en las vecindades de los sitios activos, y remover de manera simultánea la existente a nivel externo, como el caso de la localizada en canales de flujo y difusor, la cual es fácil de remover mediante la secuencia de purgas planteadas. Como se mencionó en la discusión previa, esta propuesta de estrategia de diagnóstico de situaciones de falla por inundación o deshidratación, así como su mitigación, permite contar con una técnica capaz de operar en línea, de manera no intrusiva y no destructiva, y sin la complejidad del monitoreo múltiple o por celda para determinar el estado global de salud del conjunto de celdas. Además de su planteamiento, la mayor aportación del presente trabajo consistió en su fundamentación desde un punto de vista fenomenológico. Representa también, el punto de partida de un siguiente trabajo experimental que dará forma final a la misma y le validará operativamente.

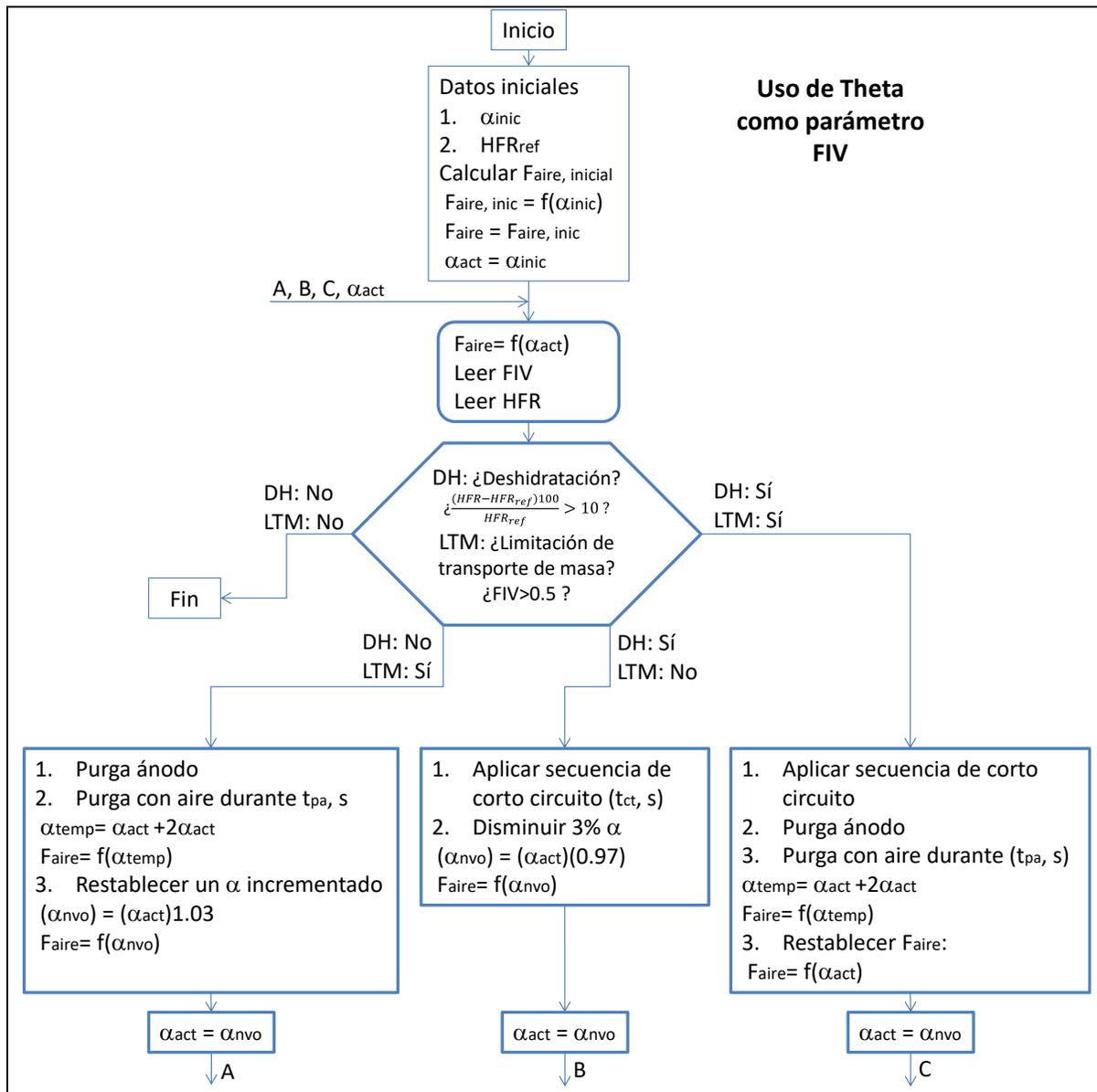


Figura 5.2.38. Diagrama de flujo general de la estrategia propuesta para el diagnóstico y corrección de fallas por deshidratación y limitaciones al transporte de masa por inundación en celdas de combustible tipo PEM. La técnica de diagnóstico se basa en mediciones de impedancia electroquímica a dos frecuencias únicas: baja: 1 Hz y alta: 1 kHz.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. X. Yuan, J. Colin, M. Blanco, H. Wang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack Part I: Stack impedance, *Journal of Power Sources*, 161, 920-928 (2006).
2. X. Zi Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. Fundamentals and applications*, Ed. Springer, (2010).
3. K. R. Cooper, V. Ramani, J.M. Fenton, H. R. Kunz, *Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells*, Edition 1.2, Scribner Associates, Inc. USA (2005).
4. T. Kurz, A. Hakenjos, J. Krämer, M Zedda, C. Agert, An impedance-based predictive control strategy for the state-of-health of PEM fuel cell stacks, *J. of Power sources*, 180, 742-747, (2008).
5. T. Kadyk, R. Hanke-Rauschenbach, K. Sundmacher, Nonlinear frequency response analysis of dehydration phenomena in polymer electrolyte membrane fuel cells, *international journal of hydrogen energy*, 37, 7689-7701 (2012).
6. W. Mérida, D. A. Harrington, G. Malean, and J. M. LeCanut, "Characterization of PEMFC Failures via Electrochemical Impedance Spectroscopy" *J. of Power Sources*, 161, 264-274, (2006).
7. F. Loyola, U. Cano, Estudio de los procesos de inundación y deshidratación en una celda de combustible tipo PEM mediante la técnica EIS, *Memorias del IX International Congress of the Mexican Hydrogen Society*, 2009.
8. J. D. Kim, Y. Park, K. Kobayashi, M. Nagai, M. Kanimatsu, Characterization of CO tolerance of PEMFC by ac impedance spectroscopy, *Solid State Ionics*, 140, 313–325 (2001).
9. X. Yuan, H. Wang, J. C. Sun, J. Zhang, AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis-A review, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4365-4380 (2007).
10. N. Wagner, Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy, *J. of Appl. Electrochemical*, 32, 859-863 (2002).
11. M. Boillot, C. Bonnet, N. Jatroudakis, P. Carre, S. Didierjean, F. Lapique, Effect of gas dilution on PEM fuel cell performance and impedance response, *Fuel Cells* 2006, 6(1):31–7 (2006).
12. X. Yuan, J. Colin, H. Wang, J. Zhang, AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack Part II: Individual cell impedance, *Journal of Power Sources*, 161, 929-937 (2006).

13. F. Loyola, U. Cano, "Determinación del flujo estequiométrico para el óptimo balance de agua al interior de una PEMFC", Memorias del VIII congreso de la Sociedad Mexicana de Hidrógeno, Sep. (2008).
14. H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, A. Mazzab, A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 178, 103–117 (2008).
15. J. Wu, X. Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. J. Martin, J. Zhang, Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33, 1735-1746 (2008)
16. L. Genies, Y. Bultel, R. Faure, R. Durand, Impedance study of the oxygen reduction reaction on platinum nanoparticles in alkaline media. *Electrochim Acta*, 48 (25–26):3879–90 (2003).
17. T. Romero, L.G. Arriaga, U. Cano, Impedance spectroscopy as a tool in the evaluation of MEA's, *J. of Power Sources*, 118 (1–2):179–82 (2003).
18. T. A. Zawodzinski, C. Lopez, R. Jestel, J. Valerio, S. Gottesfeld, A comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, p. 1981 (1993).
19. T. A. Zawodzinski, C. Deroiun, S. Radzinski, R. J. Sherman, T. Springer, S. Gottesfeld, Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, p. 1041 (1993).
20. F. Loyola, U. Cano, I.L. Albarrán, Sellos para PEMFC: análisis de compromisos y pruebas de optimización de su espesor, Memorias del X congreso de la Sociedad Mexicana de Hidrógeno, Sep. (2010).
21. X. Yan, M. Hou, L. Sun, D. Liang, Q. Shen, H. Hu, P. Ming, B. Yi, Ac impedance characteristics of a 2 kW PEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4358-4364 (2007).
22. T. Kadyk, R. Hanke, K. Sundmacher, Nonlinear frequency response analysis of dehydration phenomena in polymer electrolyte membrane fuel cells, *international journal of hydrogen energy* 37, 7689-7701 (2012).
23. D. Gerteisen, T. Heilmann, C. Ziegler, Modeling the phenomena of dehydration and flooding of a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources* 187, 165–181 (2009).
24. J. R. Kim, J. S. Yi, T. W. Song, Investigation of degradation mechanisms of a high-temperature polymer-electrolyte-membrane fuel cell stack by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*, 220, 54-64, (2012).
25. A.Z. Weber, J. Newman, Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells, *Chem. Rev.* 104, 4679-4726 (2004).

26. Z. Stoynov, D. Vladikova, Differential impedance analysis, Marin Drinov Academic Publishing House, Bulgaria (2005).
27. T.E. Springer, T. A. Zawodzinski, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy, *J. of the Electrochemical Society*, 143, 587-599 (1996).
28. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 138, No. 8, pp. 2334-2342 (1991).
29. T. A. Zawodzinski, M. Newman, L. Sillerud, S. Gottesfeld, Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 95, p. 6040 (1991).
30. T. A. Zawodzinski, C. Lopez, R. Jestel, J. Valerio, S. Gottesfeld, A comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, p. 1981 (1993).
31. T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, F. Uribe, S. Gottesfeld, Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications, *Solid State Ionics*, Vol. 60, p. 199 (1993).
32. S. Gottesfeld, T. A. Zawodzinski, Polymer Electrolyte Fuel Cell, in R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, C. W. Tobias (editors), *Advances in electrochemical Science and Engineering*, Vol. 5, Ed. Wiley-VCH, New York (1997).
33. A. Hakenjos, M. Zobel, J. Clausnitzer, C. Hebling, Simultaneous electrochemical impedance spectroscopy of single cells in a PEM fuel cell stack, *Journal of Power Sources*, 154, 360–363 (2006).
34. K.R. Cooper, M. Smith, Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement, *Journal of Power Sources* 160, 1088–1095 (2006).
35. X. Li, I. Sabir, Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs, *I. J. of Hydrogen Energy*, 30, 359-371 (2005).
36. K. Tüber, A. Oedegaard, M. Hermann, C. Hebling, Investigation of fractal flow-fields in portable proton exchange membrane and direct methanol fuel cells, *J. of Power sources*, 131, 175-181 (2004).
37. S. Shimpalee, S. Greenway, J. W. Van Zee, The impact of channel path length on PEMFC flow-field design, *J. of Power sources*, 160, 398-406 (2006).

Capítulo 6

DIMENSIONAMIENTO DE UN CONJUNTO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE 1 KW

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de tecnología de celdas de combustible tipo PEM incluye actividades de investigación y desarrollo tecnológico en diferentes escalas y áreas. A nivel nanométrico, podemos encontrar el desarrollo de nuevos materiales de conducción iónica, nuevos catalizadores o la optimización de los existentes; incluyendo actividades de ingeniería de ensambles membrana electrodo. A una escala mayor, encontramos investigaciones desarrolladas sobre diseño de campos de flujo de placas bipolares, apoyadas en simulaciones computacionales de fenómenos de transporte y correlacionadas con actividades experimentales, las cuales pueden incluir optimización de condiciones experimentales. Posteriormente, el puente entre lo que podríamos considerar actividades de IyD y aplicaciones reales de la tecnología de celdas de combustible PEM, es justamente el trabajo de diseño de conjuntos o stacks de celdas, en el que se considerará lo bien conocido de la tecnología, en cuanto a capacidades y limitaciones se refiere, y los requerimientos de la aplicación real; incluso es posible incluir en esta etapa, consideraciones o restricciones relacionadas con las etapas de acondicionamiento de potencia, control y balance de planta. En este capítulo se presentará una metodología

para el dimensionamiento de un conjunto de celdas de combustible de 1000 watts, con área activa geométrica de 50 cm².

6.1. METODOLOGÍA DE DIMENSIONAMIENTO

6.1.1. Información base

Generalmente, la información de entrada en esta metodología son datos como voltaje y corriente nominal de la carga eléctrica, la cual será energizada a partir del sistema de celdas de combustible, así como los valores máximos de estas mismas variables. A partir de estos datos, es posible establecer la potencia nominal que debe ser capaz de proveer el conjunto de celdas, en la que debe estar considerada una potencia extra para sistemas auxiliares (p. e. control, acondicionamiento de potencia y balance de planta). En nuestro caso, se desconoce la carga a la que se suministrará potencia eléctrica, por lo que para beneficio del ejercicio que se desarrolla, se establecerá 1000 W como la potencia nominal del conjunto de celdas a dimensionar; sin establecer un valor de corriente o voltaje nominal de este. Adicionalmente, se considerará el dato de área activa de 50 cm² establecida para los diseños de campo de flujo presentados en el capítulo 4 y caracterizados en el 5.

Otra información de partida importante para el método de dimensionamiento del conjunto de celdas presentado en este trabajo es una curva de polarización, la cual puede ser experimental o teórica. La curva de polarización describe el desempeño de una celda de combustible o de un conjunto de estas, en particular, representa el comportamiento del voltaje de la celda con respecto a la densidad de corriente (V vs i). Una curva de polarización experimental es la información más confiable para llevar a cabo el dimensionamiento [1-2] de un conjunto de celdas, ya que representa el desempeño real de un sistema considerando de manera implícita todas las pérdidas de voltaje involucradas con su operación. Sin embargo, el no contar con datos experimentales, no es una limitante para llevar a cabo este proceso, pues el cálculo teórico de la curva de polarización es completamente útil, principalmente si se consideran algunos parámetros experimentales en esta [2-4]:

$$E_{FC} = E_{r,T,P} - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i+i_{loss}}{i_0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L-i} \right) - iR_i \quad \text{Ec. (6.1.1)}$$

donde:

E_{FC} , es el potencial de celda (V)

$E_{r,T,P}$, es el potencial reversible a determinada temperatura y presión (V)

R , es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T , es la temperatura (K)

α , es el coeficiente de transferencia de carga.

n , es el número de electrones involucrados.

F , es la constante de Faraday ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$)

i , es la densidad de corriente (A cm^{-2})

i_{loss} , son las pérdidas de corriente (A cm^{-2})

i_0 , es la densidad de corriente de intercambio de referencia (A cm^{-2})

i_L , es el límite de densidad de corriente (A cm^{-2})

R_i , es la resistencia interna (Ohm cm^2)

6.1.2. Planteamiento de metodología

La presente sección muestra los pasos de la metodología seguida para el dimensionamiento del conjunto de celdas de combustible, la cual fue basada en la propuesta de F. Barbir [1]:

A. Cálculo de eficiencia de celda

La eficiencia de celda (η), definida como la relación entre la potencia eléctrica producida por la celda y el hidrógeno consumido, ambos en las mismas unidades (Watts), está dada por:

$$\eta = \frac{W_{el}}{W_{H_2}} \quad \text{Ec. (6.1.2)}$$

La potencia eléctrica producida es simplemente el producto entre el voltaje y la corriente:

$$W_{el} = I * V \quad \text{Ec. (6.1.3)}$$

donde I es la corriente en Amperes y V es la diferencia de potencial de la celda en Volts. Por otro lado, el hidrógeno consumido, según la Ley de Faraday, es directamente proporcional a la corriente:

$$N_{H_2} = \frac{I}{nF} \quad \text{Ec. (6.1.4)}$$

donde N_{H_2} está en mol/s^{-1} . El valor “energético” del hidrógeno consumido, expresado en joules por segundo (watts), se define como sigue:

$$W_{H_2} = \Delta H \frac{I}{nF} \quad \text{Ec. (6.1.5)}$$

En la que ΔH es el calor de formación, que para la reacción de formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno moleculares y haciendo notar que $\Delta H/nF$ tiene dimensiones de volts, corresponde a los siguientes:

Formación de agua líquida: $\Delta H_{H_2O \text{ liq}} = -286 \text{ kJ/mol}$, tenemos que $\Delta H/nF = 1.482V$.

Formación de agua vapor $\Delta H_{H_2O \text{ vap}} = -241 \text{ kJ/mol}$, tenemos que $\Delta H/nF = 1.254V$.

Al combinar las ecuaciones (6.1.2) a (6.1.5), tenemos que la eficiencia de la celda es directamente proporcional a la diferencia de potencial de la celda:

$$\eta_{H_2O \text{ liq}} = \frac{V_C}{1.482} \quad \text{Ec. (6.1.6)}$$

ó

$$\eta_{H_2O \text{ vap}} = \frac{V_C}{1.254} \quad \text{Ec. (6.1.7)}$$

Nótese que en las ecuaciones (6.1.6) y (6.1.7) se ha omitido el signo negativo al no afectar éste el cálculo de la eficiencia.

B. Cálculo de voltaje de conjunto de celdas

El voltaje del conjunto de celdas (V_{CC}) está determinado por el producto del voltaje de cada celda (V_C) y el número de celdas (N_C) del stack, como lo indica la ecuación (6.1.8). Para el presente ejercicio se propusieron 8 valores de N_C . Conocido el valor de N_C y considerando que las celdas están conectadas en serie, es posible calcular (V_{CC}) como sigue:

$$V_{CC} = \sum_{i=1}^{N_C} V_i = \bar{V}_C \cdot N_C \quad \text{Ec. (6.1.8)}$$

C. Cálculo de corriente del conjunto de celdas

La potencia del conjunto de celdas (W_{CC}) es un parámetro de operación relacionado con la carga a energizar y está dado por:

$$W_{CC} = V_{CC} \cdot I_{CC} \quad \text{Ec. (6.1.9)}$$

Despejando de la ecuación anterior, para obtener la corriente del conjunto de celdas (I_{CC}) tenemos que:

$$I_{CC} = \frac{W_{CC}}{V_{CC}} \quad \text{Ec. (6.1.10)}$$

Típicamente en el valor de W_{CC} debe considerarse un factor de seguridad de diseño y una potencia adicional para energizar sistemas auxiliares (control, balance de planta (BOP) y pérdidas durante acondicionamiento de potencia), estos valores suelen ser de alrededor de 20%, sin embargo, como ya se había dicho al inicio de la sección, en este ejercicio se asume que estos consumos adicionales ya están considerados en los 1000 W definidos.

D. Cálculo de área activa geométrica de celda

I_{CC} también se define como el producto de la densidad de corriente y el área activa de la celda:

$$I_{CC} = i \cdot A_C \quad \text{Ec. (6.1.11)}$$

Resolviendo para A_C , tenemos que:

$$A_C = \frac{I_{CC}}{i} \quad \text{Ec. (6.1.12)}$$

E. Tabulación de datos

A partir de las ecuaciones (6.1.7), (6.1.8), (6.1.10) y (6.1.12), se calcularon los siguientes valores:

- Eficiencia de celda ($\eta_{H_2O \text{ vap}}$)
- Voltaje del conjunto de celdas (V_{CC})
- Corriente total del conjunto de celdas (I_{CC})
- Área activa geométrica de la celda (A_C)

Lo cual se hizo para cada uno de los puntos de operación considerados de la curva de polarización de la celda (V_C , i) y para cada caso de número de celdas propuesto para el conjunto de celdas (N_C). Para facilitar su manejo en la aplicación de restricciones y criterios, los cuales serán presentados en el siguiente punto, los datos calculados se tabulan por grupo (V_{CC} , I_{CC} y A_C).

F. Definición de restricciones y criterios

Como se verá en la sección 6.2.2, el resultado del cálculo de V_{CC} , I_{CC} o A_C , para los 8 casos de N_C propuestos y combinados con los 14 puntos que conforman la curva de polarización nos dan una gama de 112 posibilidades de conjunto de celdas, cada uno con características particulares de V_{CC} , I_{CC} , A_C y N_C . Cada uno de estos stacks cumplirán con la potencia solicitada, sin embargo, no todos cumplen con restricciones relacionadas con la eficiencia de uso de combustible, área activa geométrica y corriente y voltaje nominales, a estas particularidades, se les conoce como restricciones de diseño, cuya flexibilidad podrá ser definida por el propio diseñador de acuerdo a la aplicación específica de la planta de potencia de celdas y de los objetivos de diseño [4]:

- I. Eficiencia de la celda: el rango de trabajo recomendado se encuentra entre 45 y 60%. Empleando 60 % para los casos en los que no existen restricciones en cuanto al tamaño del conjunto de celdas o espacio destinado para este, y 45 % en el caso de que existan [1].
- II. Una restricción válida que podría imponer el diseñador, es el tamaño de área activa geométrica máxima a usarse en el conjunto de celdas en proceso de diseño.
- III. Siempre que no existan limitaciones mecánicas en el ensamblado, se recomienda que los valores de V_{CC} e I_{CC} del caso seleccionado, sean cercanos a los de la carga a energizar, esto permitirá lograr mayores eficiencias en las etapas de acondicionamiento de potencia.
- IV. Una restricción adicional a usarse puede ser el establecimiento de una eficiencia de trabajo en particular, la cual puede asociarse a la aplicación específica.

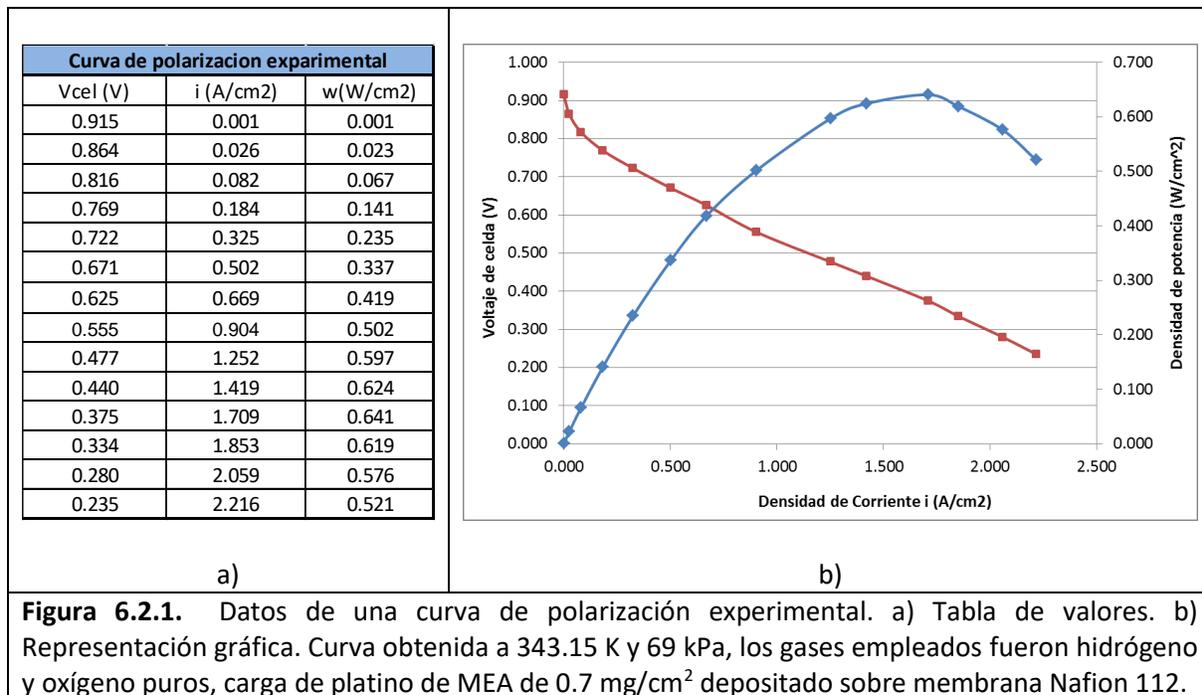
6.2. DESARROLLO DE METODOLOGÍA

6.2.1. Curva de polarización y datos de partida

Como se mencionó en la sección anterior, en este ejercicio no se ha definido una aplicación para el conjunto de celdas en diseño, es decir, no se conocen las especificaciones eléctricas (p. ej. corriente y voltaje nominales) de la carga eléctrica a la cual se suministrará la potencia eléctrica producida por el conjunto de celdas de combustible. Sólo se definió la potencia nominal en 1000 watts y se ha fijado el área activa de celda en 50 cm². Es importante subrayar que el valor de área activa no necesariamente

debe ser un dato de partida, sino más bien una variable a determinar o fijar de acuerdo a las restricciones o requerimientos del sistema.

Por otro lado, en la figura 6.2.1 se presenta la información de una curva de polarización (6.2.1a tabla de datos y 6.2.1b gráfico de los datos). Los datos fueron obtenidos experimentalmente a 343.15 K usando un ensamble fabricado en el laboratorio de hidrógeno y celdas de combustible del IIE, la carga de platino en ambos electrodos fue de 0.7 mgPt/cm², y los gases usados durante su caracterización fueron oxígeno e hidrógeno puros a presión manométrica de 69 kPa. Como se mencionó antes, si se tiene el caso en que estas condiciones coinciden con las del conjunto de celdas en diseño, esta información es muy útil para lograr una mayor precisión en los cálculos de dimensionamiento. En este caso se asume que el stack operará a condiciones similares a las que fue obtenida la curva de polarización.



6.2.2. Resultado de cálculos

En la tabla 6.2.1, se presentan los casos estudiados de número de celdas del stack. A partir de estos datos y los de la curva de polarización, se llevó a cabo el cálculo de eficiencia de celda, voltaje de conjunto de celdas, corriente de conjunto de celdas y área activa geométrica por celda, tal como se indicó en el punto E de la sección 6.1.2, estos resultados se presentan en las tablas 6.2.2, 6.2.3, 6.2.4 y 6.2.5, respectivamente. Las

tablas 6.2.3 a 6.2.5, contienen un número de celdas equivalente al producto del número de puntos de la curva de polarización, que en este caso fue de 14, y el número de casos estudiados de cantidad de celdas del stack, el cual fue de 8; este producto da como resultado 112 posibilidades de dimensiones de stack (i.e. 112 posibles stacks). Todos ellos cumplen con la potencia nominal de 1000 W mediante la combinación de los valores V_{cc} e I_{cc} , sin embargo, no todos ellos son casos prácticos o podría resultar imposible su aplicación real. A esta gama de posibles stacks, se aplicó la “Restricción I” definida en el punto F de la sección 6.1.2, sobre el intervalo de eficiencia de celda recomendada (eficiencia de uso de combustible): de 45 a 60 %. Este intervalo de eficiencia corresponde a la zona coloreada en verde en las tablas 6.2.2 a 6.2.5. La aplicación de la restricción I, disminuye el número de posibles stacks a sólo 40 casos.

Respecto a la restricción II, en nuestro diseño de stack se estableció como dato de entrada 50 cm^2 para el área activa geométrica por celda (AAG). Como se puede ver en los valores de AAG presentados en la tabla 6.2.5, sólo dos casos de los posibles stacks, cumplen con esta restricción:

Stack 1		Stack 2	
Número de celdas (N_c)	60 (Caso 1)	Número de celdas (N_c)	85 (Caso 6)
Eficiencia de celda	0.531	Eficiencia de celda	0.574
Voltaje nominal de stack (V_{cc})	39.9 V	Voltaje nominal de stack (V_{cc})	61.1 V
Corriente nominal de stack (I_{cc})	25.1 A	Corriente nominal de stack (I_{cc})	16.4 A

Estrictamente hablando, esto no significa que sólo existan dos posibles casos de stack que cumplen con estas restricciones aplicadas, en realidad podemos encontrar una gama de combinaciones de número de celdas entre los valores de 60 y 85 en compromiso con el intervalo de eficiencia de celda entre 0.531 y 0.574, que cumplen con esta restricción de 50 cm^2 de AAG. Solo debe tenerse presente que en el intervalo señalado, a mayor eficiencia de celda, mayor sería el número de celdas que se requeriría para el conjunto de celdas de 1000 watts. Se puede agregar que para aplicaciones sin restricciones de espacio, se puede trabajar a mayores eficiencias (i. e. aplicaciones estacionarias), por otro lado, para aplicaciones donde se busca minimizar el volumen requerido por la planta de potencia de celdas de combustible valdría la pena trabajar con menores eficiencias de celda, por ejemplo el “Caso 1” con 60 celdas.

Finalmente se menciona que si bien no se recurrió a las restricciones III y IV, citadas en el punto F de la sección 6.1.2, estas son muy valiosas en casos en los que la información de entrada para el dimensionamiento del conjunto de celdas incluye especificaciones de la carga eléctrica a la cual se energizará a partir de la planta de potencia de celdas de combustible, por esta razón era importante mantenerlas presentes.

Tabla 6.2.1. Casos estudiados de número de celdas de stack.

No. de celdas (casos)	
CASO 1	60
CASO 2	65
CASO 3	70
CASO 4	75
CASO 5	80
CASO 6	85
CASO 7	90
CASO 8	95

Tabla 6.2.2. Cálculo de eficiencia para cada dato de la curva de polarización.

Eficiencia	V _{cel} (V)	i (A/cm ²)
0.729	0.915	0.001
0.697	0.874	0.026
0.658	0.825	0.082
0.616	0.772	0.184
0.574	0.719	0.325
0.531	0.665	0.502
0.494	0.620	0.669
0.447	0.560	0.904
0.381	0.477	1.252
0.350	0.439	1.419
0.296	0.371	1.709
0.269	0.337	1.853
0.227	0.285	2.059
0.188	0.236	2.216

Tabla 6.2.3. Resultados de cálculo de voltaje de conjunto de celdas para los casos estudiados de número de celdas.

VOLTAJE CONJUNTO DE CELDAS							
CASO 1	CASO 2	CASO3	CASO 4	CASO 5	CASO 6	CASO 7	CASO 8
Vcc (V)	Vcc (V)	Vcc (V)	Vcc (V)	Vcc (V)	Vcc (V)	Vcc (V)	Vcc (V)
54.9	59.4	64.0	68.6	73.2	77.7	82.3	86.9
52.4	56.8	61.2	65.5	69.9	74.3	78.6	83.0
49.5	53.6	57.8	61.9	66.0	70.1	74.3	78.4
46.3	50.2	54.0	57.9	61.8	65.6	69.5	73.3
43.2	46.8	50.3	53.9	57.5	61.1	64.7	68.3
39.9	43.2	46.6	49.9	53.2	56.5	59.9	63.2
37.2	40.3	43.4	46.5	49.6	52.7	55.8	58.9
33.6	36.4	39.2	42.0	44.8	47.6	50.4	53.2
28.6	31.0	33.4	35.8	38.2	40.6	43.0	45.3
26.3	28.5	30.7	32.9	35.1	37.3	39.5	41.7
22.3	24.1	26.0	27.8	29.7	31.6	33.4	35.3
20.2	21.9	23.6	25.3	27.0	28.6	30.3	32.0
17.1	18.5	20.0	21.4	22.8	24.2	25.7	27.1
14.1	15.3	16.5	17.7	18.8	20.0	21.2	22.4

Tabla 6.2.4. Resultados de cálculo de corriente total de conjunto de celdas para los casos estudiados de número de celdas.

CORRIENTE TOTAL CONJUNTO DE CELDAS							
CASO 1	CASO 2	CASO3	CASO 4	CASO 5	CASO 6	CASO 7	CASO 8
Icc (A)	Icc (A)	Icc (A)	Icc (A)	Icc (A)	Icc (A)	Icc (A)	Icc (A)
18.2	16.8	15.6	14.6	13.7	12.9	12.1	11.5
19.1	17.6	16.4	15.3	14.3	13.5	12.7	12.0
20.2	18.6	17.3	16.2	15.1	14.3	13.5	12.8
21.6	19.9	18.5	17.3	16.2	15.2	14.4	13.6
23.2	21.4	19.9	18.5	17.4	16.4	15.4	14.6
25.1	23.1	21.5	20.0	18.8	17.7	16.7	15.8
26.9	24.8	23.1	21.5	20.2	19.0	17.9	17.0
29.7	27.5	25.5	23.8	22.3	21.0	19.8	18.8
34.9	32.2	29.9	27.9	26.2	24.6	23.3	22.1
38.0	35.1	32.6	30.4	28.5	26.8	25.3	24.0
44.9	41.4	38.5	35.9	33.7	31.7	29.9	28.4
49.5	45.7	42.4	39.6	37.1	34.9	33.0	31.2
58.4	53.9	50.1	46.8	43.8	41.3	39.0	36.9
70.8	65.3	60.6	56.6	53.1	49.9	47.2	44.7

Tabla 6.2.5. Resultados de cálculo de área activa de celda del conjunto de celdas para los casos estudiados de número de celdas.

ÁREA DE CELDAS DE CONJUNTO							
CASO 1	CASO 2	CASO3	CASO 4	CASO 5	CASO 6	CASO 7	CASO 8
Ac (cm2)	Ac (cm2)	Ac (cm2)	Ac (cm2)	Ac (cm2)	Ac (cm2)	Ac (cm2)	Ac (cm2)
29037	26803	24889	23229	21778	20497	19358	18339
729	673	625	583	547	514	486	460
246	227	211	197	185	174	164	156
117	108	101	94	88	83	78	74
71	66	61	57	53	50	48	45
50	46	43	40	37	35	33	32
40	37	34	32	30	28	27	25
33	30	28	26	25	23	22	21
28	26	24	22	21	20	19	18
27	25	23	21	20	19	18	17
26	24	23	21	20	19	18	17
27	25	23	21	20	19	18	17
28	26	24	23	21	20	19	18
32	29	27	26	24	23	21	20

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

15. F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Sustainable World series, edited by Richard C. Dorf. USA: Elsevier Science and Technology Books, (2005).
16. A. Dicks and J. Larminie. (2003). *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd Edition. England: John Wiley.
17. [3] F. Loyola, “Ingeniería de celdas de combustible”, en *Hidrógeno: introducción a la energía limpia*, Ed. R. G. González, E. López, B. Velázquez., pp. 127-136, 1ª Edición. México: UACM (2009).
18. A. J. Torres, F. Loyola, U. Cano, S. A. Serna, Scooter’s electric motor characterization and the sizing of a PEMFC power plant required for its operation, en memorias del 9th International Symposium on New Materials and Nano-Materials for Electrochemical Systems, XII International Congress of the Mexican Hydrogen Society, Merida, Mexico (2011).

Capítulo 7

CONCLUSIONES GENERALES

Tomando como referencia los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis, se exponen las siguientes conclusiones:

Con base en un análisis de la información bibliográfica existente sobre el diseño de campos de flujo, se plantearon dos diseños de campo de flujo para cátodo: Diseño “2SC” (dos serpentines a contraflujo) y diseño “4SP” (cuatro serpentines paralelos). El planteamiento del diseño “2SC” fue totalmente empírico y el del diseño “4SP” fue corregido y afinado a partir de una etapa de simulación numérica de flujo de fluidos basada en el software comercial FLUENT.

La herramienta de simulación numérica fue implementada mediante el planteamiento de dos enfoques de modelo: el *Simple* y el *Completo*. El modelo *Simple* no incluyó reacción electroquímica y fue implementado primero en el diseño de canales y posteriormente a campos de flujo completos. La aplicación en canales mostró que el uso de obstáculos o de materiales porosos al interior de los canales, fomenta el flujo de “gas reactivo” hacia la superficie catalítica y que este es mayor al disminuir el área transversal de flujo en el canal; ya fuera por un obstáculo o por disminución de la profundidad del canal. La implementación del modelo *Simple* al campo de flujo, permitió diseñar las trayectorias de flujo que garantizaran la mayor homogeneidad en la distribución de gases

en el área activa geométrica de la celda, criterio que definió el diseño final del campo de flujo.

Sobre el mismo diseño “4SP”, se implementó el modelo *Completo* de simulación, el cual incluyó la simulación de procesos como distribución de concentraciones de gases reactivos en campos de flujo y difusores; contenido de agua y conductividad protónica en CL y membrana; reacción catalítica y distribución de densidad de corriente. Los resultados de las simulaciones bajo estos dos enfoques de modelo, mostraron que la simulación basada en el *Simple*, puede ser suficiente para el diseño y dimensionamiento de campos de flujo en los que el principal parámetro a optimizar se encuentre relacionado con la distribución de concentraciones de gas. Pero que ésta información no se puede considerar suficiente para inferir el comportamiento o desempeño de una celda de combustible tipo PEM, pues podría llevar a conclusiones equivocadas durante el diseño de campo de flujo u optimización del mismo. La aplicación del enfoque *Completo* mostró que el balance de agua, del cual depende la conducción protónica del electrolito en general, es crucial para alcanzar los máximos desempeños de la celda. Por lo tanto, si el objetivo planteado en la simulación computacional es optimizar el desempeño global de la celda, es indispensable considerar en su conjunto los procesos que ocurren en su interior, principalmente los relacionados con la distribución de agua. El método *Completo*, permitió contar con información suficiente para estos propósitos, lo cual justifica el mayor tiempo invertido para su implementación y los recursos computacionales requeridos para su solución.

Mediante el uso de técnicas electroquímicas como cronoamperométricas, barrido de potencial y espectroscopia de impedancia electroquímica, se estudió los procesos de inundación y deshidratación. Se reconoció que las dos primeras nos proveen información global de lo que ocurre en la celda durante estos procesos, principalmente relacionada con el desempeño (i.e producción de corriente), por otra parte, la técnica EIS, nos provee información sobre los procesos superficiales que ocurren al interior de la celda que permiten explicar la razón de la variación del desempeño global de la celda.

El análisis de los resultados experimentales EIS se logró hacer mediante el uso de un circuito equivalente simple tipo Randles: Randles “clásico”, para deshidratación, y Randles “modificado” para el proceso de inundación. En el “modificado” se sustituyó al capacitor plano (Cdl) por un elemento de fase constante (CPE).

El uso de estas técnicas electroquímicas hizo posible la evaluación y comparación de dos diseños de campo de flujo propuestos para cátodo: 4SP y 2SC. Estas técnicas, permitieron evaluar su efecto en el desempeño global de la celda y su impacto en los procesos interfaciales durante situaciones de inundación o deshidratación. Los resultados

obtenidos, mostraron que bajo una misma condición de cantidad de agua presente en la celda, el diseño 4SP permitía un mejor manejo de esta, de tal manera que la afectación sobre el desempeño global de la celda era menor, en comparación con el que producía el diseño 2SP. En el caso del proceso de deshidratación, el diseño 4SP presentó una disminución de su desempeño gradual a lo largo de la prueba de 89 minutos, en cambio, el diseño 2SP mostró una caída rápida de su desempeño en los primeros 35 minutos. Para este proceso, los valores calculados de resistencia óhmica, de transferencia de carga y capacitancia, mostraron el diseño 4SP no previene la deshidratación más que el diseño 2SC, pero sí promueve una mejor distribución de los gases a lo largo del área activa geométrica.

A partir de una correlación entre la cantidad de agua acumulada al interior de la celda y los valores calculados para la resistencia a la transferencia de carga y componente capacitivo, se encontró que no existe una relación lineal entre la cantidad de agua y la variación de dichos parámetros; demostrándose que una prueba EIS no mide la cantidad de agua acumulada en una celda, sino el efecto que tiene ésta sobre los procesos superficiales que ocurren a nivel de capa catalítica, además, dicho efecto tiene una fuerte dependencia con el diseño de campo de flujo.

Se propuso que el incremento del valor del elemento capacitivo, observado durante el proceso de inundación, está relacionado directamente con la disminución de la concentración de aniones de oxígeno en la interfaz electrodo-electrolito, la cual es resultado de la limitación al transporte de masa (oxígeno) provocado por la inundación por agua de canales de flujo y medios porosos (difusor y capa catalítica).

Adicionalmente, los resultados permitieron identificar los parámetros del circuito eléctrico equivalente que se relacionan directamente con los procesos de inundación y deshidratación y que pudieran servir como variables de control para el planteamiento de una estrategia de diagnóstico y predicción de fallas durante la operación de la celda: se encontró que la resistencia óhmica puede asistirnos en detectar adecuadamente deshidratación en la celda, pero no inundación; por otra parte, por la forma en que varía R_{ct} , vimos que esta no es capaz de distinguir entre inundación y deshidratación; en el caso del elemento capacitivo, se encontró que este sí distingue entre un tipo de proceso y otro, sin embargo, el cálculo del valor de este parámetro hace necesario contar con todo el espectro de impedancia (de 10 kHz a 0.1 Hz), requiriendo una medición alrededor de 90 segundos. Adicionalmente, a través de un análisis de sensibilidad de los parámetros eléctricos al voltaje de celda al que se desarrolló la prueba EIS, se encontró que el

elemento capacitivo tenía una fuerte dependencia a éste, haciendo impráctico su uso para aplicaciones reales, donde el voltaje de celda varía constantemente.

A partir del análisis de estos resultados, se resaltó la enorme utilidad de la técnica EIS y el uso de circuitos eléctricos equivalentes en el estudio de la fenomenología presentada durante los procesos de inundación y deshidratación de la celda, y permitió establecer las condiciones bajo las cuales no es posible su aplicación como técnica de diagnóstico en línea para corregir o evitar fallas por inundación o deshidratación: se requiere de mediciones rápidas y puntuales, como pueden ser las hechas a frecuencia única, en lugar de todo el espectro, adicionalmente, el parámetro de control o seguimiento, obtenido mediante la medición de impedancia, debe ser independiente del grado de polarización de la celda.

Tomado como referencia las consideraciones anteriores, se hizo el análisis de las propuestas de estrategia de diagnóstico de fallas basadas en EIS presentadas por W. Mérida *et al.* [1] y T. Kurz *et al.* [2] las cuales proponen el uso de mediciones de EIS a dos frecuencias únicas. Se encontró que la propuesta de Mérida *et al.* no cumplió con el criterio de independencia del voltaje de operación de la celda. Por su parte, la propuesta de Kurz *et al.* no fue capaz de predecir la coexistencia de un estado de inundación y uno de deshidratación, condición bajo la cual el resultado de su diagnóstico era “no existencia de situaciones de falla”. Con base en el análisis anterior, se hizo una propuesta de diagnóstico de situaciones de falla por inundación de la celda o deshidratación del electrolito basada en mediciones de EIS a dos frecuencias únicas establecidas a partir de un análisis de sensibilidad de los parámetros de control: 1 kHz y 1 Hz. Los parámetros de control definidos son la resistencia óhmica total (R_{ohm}), para la medición a alta frecuencia, y el valor de la componente imaginaria de la impedancia (Z'') o el valor del ángulo de fase (θ), medidos a baja frecuencia (1 Hz). Esta propuesta, es capaz de predecir la existencia simultánea de estados de inundación y de deshidratación e incluye las acciones correctivas a llevar a cabo por parte del sistema de control de la operación de la celda, en caso de detectar una situación de falla.

Finalmente, a partir del ejercicio de dimensionamiento del conjunto de celdas de combustible de 1 kW, se concluyó que para una eficiencia de operación del conjunto de celdas entre 0.531 y 0.574, el número de celdas estaría entre 60 y 85, respectivamente. Y que a estos puntos correspondería un voltaje nominal de operación entre 40 y 61 volts y corriente nominal entre 25 y 16.5 amperes, respectivamente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. W. Mérida, D. A. Harrington, G. Malean, and J. M. LeCanut, "Characterization of PEMFC Failures via Electrochemical Impedance Spectroscopy" *J. of Power Sources*, 161, 264-274, (2006).
2. T. Kurz, A. Hakenjos, J. Krämer, M Zedda, C. Agert, An impedance-based predictive control strategy for the state-of-health of PEM fuel cell stacks, *J. of Power sources*, 180, 742-747, (2008).

Anexo 1

Índice de figuras

	Página
Figura 3.1.1. Componentes principales de una monocelda de combustible tipo PEM.....	13
Figura 3.1.2. Esquema de procesos de transporte de agua en una membrana polimérica durante la operación de la celda de combustible tipo PEM.	18
Figura 3.1.3. Esquematación de la reacción de oxidación de hidrógeno en un sitio activo de platino y las tres fases que lo definen como tal en la capa catalítica: Carbón Vulcan, conocido como substrato o soporte, el cual funciona como conductor eléctrico; fase hueca o poro a través del cual se transporta el gas hidrógeno; y fase electrolito a través de la cual viajan los protones.....	19
Figura 3.1.4. Esquema de distribución de concentración de oxígeno en la vecindad de la superficie catalítica. <i>C_b</i> : concentración en el seno del fluido; <i>C_s</i> : Concentración en la superficie del catalizador.	21
Figura 3.1.5. Esquema de mecanismos de transporte de calor en una celda de combustible tipo PEM.	23
Figura 3.2.1. Configuración de campo de flujo en serpentín simple.	25
Figura 3.2.2. Campos de flujo con configuración de serpentín con <i>n</i> canales en paralelo. A) 3 canales, B) 6 canales, C) 13 canales, D) 26 canales, E) 26 canales en configuración compleja.	26
Figura 3.2.3. Resultados de la simulación numérica para determinar densidad de corriente local en las diferentes configuraciones de serpentín mostrados en la figura 3.2.2.	27
Figura 3.2.4 Otros diseños de campo de flujo de serpentines paralelos complejos.....	27
Figura 3.2.5. Placas bipolares con configuración de campo de flujo de canales rectos en paralelo con diferentes puntos de alimentación.	29

Figura 3.2.6. Campo de flujo de canales interdigitados.....	30
Figura 3.2.7. Campo de flujo por puntos o de canales interconectados. De acuerdo con b), los puntos representan pequeños hexágonos del mismo material de construcción de la placa bipolar.	32
Figura 3.2.8. Configuración compleja de campos de flujo formada por una combinación de esquema de canales “interdigitados” y canales “interconectados”.	33
Figura 3.2.9. Configuraciones con reducción de área transversal de canales de flujo. a) Canales rectos en paralelo en los que su ancho varía a lo largo de ellos [46]. b) Placa bipolar con canales en serpentin, en los que su profundidad disminuye a lo largo de su recorrido.	34
Figura 3.2.10. Régimen de flujo de masa en zona porosa de una celda tipo PEM de acuerdo a la configuración del canal de flujo. a) Canal continuo: flujo por difusión. b) Canal recto con obstáculos en su trayectoria: flujo por difusión y por convección.....	36
Figura 3.2.11. Uso de obstáculos al interior del canal de flujo. a) Obstáculos de tamaño menor a la profundidad del canal. b) Obstáculos de tamaño igual a la profundidad del canal.	37
Figura 3.3.1. Esquema del transporte de agua en una celda de combustible tipo PEM.	40
Figura 3.3.2. Efecto de la inundación en el desempeño de una celda de combustible PEM.....	42
Figura 3.4.1. Representación esquemática del acoplamiento que existe entre las ecuaciones de los diferentes subdominios, empleadas en el modelado de PEMFC’s.	45
Figura 3.4.2. Esquema de una celda de combustible tipo PEM. Representación de los diferentes dominios computacionales para modelos 1D (dirección y), 2D (direcciones x-y) y 3D (direcciones x-y-z).	47
Figura 3.5.1. Esquema representativo de la aplicación de técnica EIS a un sistema electroquímico.	55
Figura 3.5.2. a) Circuito equivalente RC-R-RC. b) Diagrama de Nyquist (Z imaginaria vs. Z real) del circuito equivalente con los siguientes valores: $R_{ct,an} = 50 \Omega$, $C_{an} = 1E-5F$, $R_{io} = 10 \Omega$, $R_{ct,ca} = 100 \Omega$ y $C_{ca} = 0.01 F$	63

Figura 3.5.3. Diagrama de Bode del Circuito equivalente $RC-R-RC$. [a) $ Z $, b) Z'' , c) Z' , d) θ] vs. Frecuencia. Valores de los componentes: $R_{ct,an} = 50 \Omega$, $C_{an} = 1E-5F$, $R_{io} = 10 \Omega$, $R_{ct,ca} = 100 \Omega$ y $C_{ca} = 0.01 F$	64
Figura 3.5.4. Circuito equivalente propuesto por Juhl Andeasen y colaboradores [141]. Conformado por un resistor ($R\Omega$), un inductor (L) en paralelo con un resistor (R_L) y tres pares tipo RC conectados en serie. En los semicírculos de alta frecuencia (HF) y frecuencia intermedia (IF), los capacitores (C) han sido cambiados por un CPE	65
Figura 3.5.5. Sustitución de los capacitores (C) por CPE 's en el circuito equivalente básico y asociación de R_{ct} a R_{mt} ; modificación propuesta por X. Yan y colaboradores [138].	65
Figura 3.5.6. Circuito equivalente para simular sistemas en los que la RRO controla el proceso global y no hay problemas de difusión. Este circuito presenta un solo semicírculo en el diagrama de Nyquist. a) Circuito Randles clásico, $R_{tot} = 50 \Omega$, $R_{ct} = 100 \Omega$ y $C = 0.001 F$. b) Circuito Randles modificado, $R_{tot} = 50 \Omega$, $R_{ct} = 100 \Omega$, $q = 0.001\Omega^{-1}s^{-0.8}$ y $n = 0.8$	66
Figura 3.5.7. a) Circuito equivalente para simular sistemas en los que existen problemas de difusión finita; parámetros del circuito $R_{tot} = 50 \Omega$, $R_{ct} = 100 \Omega$ y $q = 0.001\Omega^{-1}s^{-0.8}$, $n = 0.8$, término resistivo (W_R) = 200, término capacitivo (W_C) = 10 y exponente de ambos términos $W_p = 0.5$. b) Este circuito presenta dos semicírculos en el diagrama de Nyquist.	67
Figura 4.2.1. Representación en una curva de Polarización-Eficiencia del intervalo de operación recomendado para una celda de combustible tipo PEM en base a la eficiencia teórica o de uso de hidrógeno. Condiciones de operación de la curva de polarización: sistema H_2/O_2 puros, ambos a presión de 12 psig y 60 °C.	84
Figura 4.2.2. Representación esquemática del proceso evolutivo, en el presente trabajo, del diseño de campo de flujo para cátodo asistido por la herramienta de simulación de flujo de fluidos.	86
Figura 4.2.3. Diseño de campo de flujo "2SC", propuesto a partir de una metodología inductiva.	86
Figura 4.3.1. Esquema de dominio computacional (caso general).	88
Figura 4.3.2. Esquema del dominio computacional para un canal.	90
Figura 4.3.3. Casos de estudio en aplicación a un canal de herramienta de simulación empleando el modelo <i>Simple</i>	92

Figura 4.3.4. Resultados de simulación de casos estudiados de canales. Porcentaje de flujo másico medido para cada caso en el iso-plano $y = 1.5 \text{ mm}$ (salida a través del difusor).	93
Figura 4.3.5. Evolución de la etapa de simulación de flujo de fluidos como herramienta de apoyo en el diseño de campo de flujo de cátodo.	94
Figura 4.3.6. Diseño de cátodo propuesto “4SP”	95
Figura 4.3.7. Dominio computacional definido para la simulación del diseño “4SP”. a) Canales de sección de celda simulada. b) Sección transversal de un canal, sus paredes y difusor.	95
Figura 4.3.8. Resultados de simulación de diseño 4SP. a) Distribuciones de presión de oxígeno en canales y b) En difusor.	96
Figura 4.3.9. Geometría de modelo y dominio computacional. a) Campo de flujo empleado en ánodo (el campo de flujo de cátodo fue el mismo simulado en el enfoque Simple). b) Componentes de la celda simulados (en tabla 4.3.2 se indican sus dimensiones).	98
Figura 4.3.10. Distribuciones de presión en canales y capa difusora obtenida mediante el enfoque <i>Completo</i> de simulación (Pa).	102
Figura 4.3.11. a) Contornos de distribución de fracción masa de oxígeno en capa catalítica lado cátodo. b) Contornos de distribución de conductividad protónica en capa catalítica lado cátodo ($1/\text{ohm m}$).	103
Figura 4.3.12. a) Contornos de distribución de conductividad protónica membrana de intercambio protónico ($1/\text{ohm m}$). b) Contornos de distribución de fracción masa de agua en capa catalítica lado cátodo.	104
Figura 4.3.13. Contornos de distribución de transferencia de corriente en capa catalítica, lado cátodo (A/m^3).	104
Figura 4.4.1. Diseño de ánodo fabricado para celda de caracterización.	105
Figura 5.1.1. Esquema de conexiones de sistema integrado para pruebas electroquímicas.	110
Figura 5.1.2. Esquema del circuito eléctrico de la celda de pruebas. R_s : 1800 Ohm, C_1 : $1\text{E-}7 \text{ F}$, R_1 : 1000 Ohm, C_2 : $4.7\text{E-}6 \text{ F}$, R_2 : 6800 Ohm.	112
Figura 5.2.1. Desempeño de diseños de cátodo 4SP y 2SC bajo condiciones de inundación. Los puntos sólidos puestos en el gráfico simbolizan el	

momento que se llevaron a cabo las mediciones de EIS y curva de polarización a lo largo de la prueba de inundación.....	115
Figura 5.2.2. Curvas de polarización obtenidas a lo largo del proceso de inundación para el diseño 4SP.....	116
Figura 5.2.3. Curvas de polarización obtenidas a lo largo del proceso de inundación para el diseño 2SC.	116
Figura 5.2.4. Diagrama de Nyquist de las pruebas EIS aplicadas durante el proceso de inundación: a) Diseño 4SP; b) Diseño 2SC.	118
Figura 5.2.5. Circuito equivalente para simular sistemas en los que la <i>RRO</i> controla el proceso global y no hay problemas de difusión. Este circuito presenta un solo semicírculo en el diagrama de Nyquist. a) Circuito <i>Randles clásico</i> . b) Circuito <i>Randles modificado</i>	118
Figura 5.2.6. Representación en diagrama complejo de un espectro de impedancia generado por un circuito equivalente análogo a una media celda o celda sin problemas de difusión. El circuito corresponde al <i>Randles clásico</i> : un resistor (<i>Rct</i>) en paralelo con un capacitor (<i>Cdl</i>) y estos a su vez en serie con otro resistor (<i>Rohm</i>).	119
Figura 5.2.7. Diagrama de Nyquist con extrapolación del espectro de impedancia. Pruebas EIS aplicadas durante proceso de inundación: a) Diseño 4SP, b) Diseño 2SC.	120
Figura 5.2.8. Ajuste de un circuito <i>Randles-clásico</i> a los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente durante el proceso de inundación del diseño 4SP.....	122
Figura 5.2.9. Ajuste de un circuito <i>Randles-modificado</i> a los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente durante el proceso de inundación del diseño 4SP.....	123
Figura 5.2.10. Ajuste de un circuito <i>Randles-clásico</i> a los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente durante el proceso de inundación del diseño 2SC.....	124
Figura 5.2.11. Ajuste de un circuito <i>Randles-modificado</i> a los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente durante el proceso de inundación del diseño 2SC.....	124
Figura 5.2.12. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo <i>Randles-modificado</i> , de los espectros de impedancia	

obtenidos durante el proceso de inundación de los diseños 4SP (línea azul) y 2SC (línea roja). **a)** Resistencia óhmica total (Rohm); **b)** Resistencia catódica a la transferencia de carga (Rct)..... 127

Figura 5.2.13. Variación de Rct y sus relación con la cantidad de agua acumulada en la celda para el diseño 4SP. Ajustamiento de escala..... 127

Figura 5.2.14. Comparación de los valores la Rct medida a través de la técnica EIS y del valor ideal de Rct calculado como una función de la temperatura y la densidad de corriente: a) Diseño 4SP. B) Diseño 2SC. 129

Figura 5.2.15. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo *Randles-modificado*, de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de inundación de los diseños 4SP (línea azul) y 2SC (línea roja). **a)** Factor de proporcionalidad del elemento capacitivo CPE (q); **b)** Exponente del elemento capacitivo CPE (n) asociado a su desviación respecto a un capacitor ideal (Cdl)..... 131

Figura 5.2.16. Desempeño de diseños de cátodo 4SP y 2SC bajo condiciones de deshidratación. Los puntos sólidos puestos en el gráfico simbolizan el momento que se llevaron a cabo las mediciones de EIS y curva de polarización a lo largo de la prueba. 134

Figura 5.2.17. Esquema representativo de las resistencias a la remoción de agua durante un proceso de deshidratación. 134

Figura 5.2.18. Curvas de polarización obtenidas a lo largo del proceso de deshidratación para el diseño 4SP. 135

Figura 5.2.19. Curvas de polarización obtenidas a lo largo del proceso de deshidratación para el diseño 2SC. 136

Figura 5.2.20. Diagrama de Nyquist de las pruebas EIS aplicadas durante el proceso de deshidratación: a) Diseño 4SP; b) Diseño 2SC. 137

Figura 5.2.21. Ajuste de un circuito *Randles-clásico* a los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente durante el proceso de deshidratación del diseño 4SP..... 139

Figura 5.2.22. Ajuste de un circuito *Randles-modificado* a los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente durante el proceso de deshidratación del diseño 4SP..... 140

Figura 5.2.23. Ajuste de un circuito <i>Randles-clásico</i> a los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente durante el proceso de deshidratación del diseño 2SC.	141
Figura 5.2.24. Ajuste de un circuito <i>Randles-modificado</i> a los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente durante el proceso de deshidratación del diseño 2SC.	142
Figura 5.2.25. Error porcentual de los parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo <i>Randles-clásico</i> de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de deshidratación de los diseños 4SP (línea azul) y 2SC (línea roja). a) Error porcentual del valor de la resistencia a la transferencia de carga (<i>R_{ct}</i>); b) Error porcentual del valor del componente capacitivo (<i>C_{dl}</i>).....	143
Figura 5.2.26. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo <i>Randles-clásico</i> , de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de deshidratación de los diseños 4SP (línea azul) y 2SC (línea roja). a) Resistencia óhmica total (<i>R_{ohm}</i>); b) Resistencia catódica a la transferencia de carga (<i>R_{ct}</i>).....	145
Figura 5.2.27. Variación del componente capacitivo (<i>C_{dl}</i>) durante el proceso de deshidratación. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo <i>Randles-clásico</i> , de los espectros de impedancia obtenidos. Diseño 4SP (línea azul) y 2SC (línea roja).	145
Figura 5.2.28. Efecto del grado de polarización de la celda en la impedancia total. Mediciones realizadas a voltajes de celda de 0.7, 0.35 y 0.2 V.	147
Figura 5.2.29. Variación del parámetro <i>C_{dl}</i> durante el proceso de inundación y por efecto del grado de polarización de la celda (voltajes de celda presentados 0.7, 0.35 y 0.2 V).	148
Figura 5.2.30. a) Variación de <i>Z'</i> a alta frecuencia (1000 Hz) durante el proceso de deshidratación del diseño 4SP y su comparación con la variación de este parámetro a diferentes voltajes de operación de la celda (0.7, 0.35 y 0.2 V), a la misma frecuencia. b) Variación de <i>Z''</i> a baja frecuencia (1 Hz) durante el proceso de inundación del diseño 4SP y su comparación con la variación de este parámetro a diferentes voltajes de operación de la celda (0.7, 0.35 y 0.2 V), también a la misma frecuencia. c) Variación del ángulo de fase (<i>Theta</i>) a baja frecuencia (1 Hz) durante el proceso de inundación del diseño 4SP y su comparación con la variación de este parámetro a diferentes voltajes de operación de la celda (0.7, 0.35 y 0.2 V), también a la misma	

frecuencia. d) Comparación del comportamiento de Z'' y ángulo de fase a bajas frecuencias.	150
Figura 5.2.31. Esquema de la evolución de la variable de control “ y ”, propuesta por Kurz y colaboradores, de acuerdo al estado de salud de la celda o conjunto de celdas de combustible.....	152
Figura 5.2.32. Desviación estándar de los valores de Z' para los espectros de EIS mostradas en la figura 5.2.28, determinados a voltaje de celda de 0.7, 0.35 y 0.2 V. a) Intervalo de frecuencia de 10 kHz a 0.2 kHz. b) Intervalo de frecuencia de 1.6 a 0.2 kHz.....	153
Figura 5.2.33. Análisis de la señal de impedancia obtenida a bajas frecuencias. a) Baja sensibilidad de la técnica EIS para detectar grados iniciales de inundación en la celda a partir de Theta ó Z'' en el intervalo de 0.1 a 1 Hz. b) Inestabilidad de la señal EIS a frecuencias menores a 0.63 Hz.	155
Figura 5.2.34. Dependencia del valor FIV (Z'' o Theta) con el grado de polarización de la celda en la zona de baja frecuencia.	155
Figura 5.2.35. Análisis de la señal de impedancia obtenida a bajas frecuencias para el circuito equivalente físico de una “Dummy cell”: R_s : 1.8k Ω , R_1 : 1.0k Ω , C_1 : 1E-7 μ F, R_2 : 6.8k Ω , C_2 : 47E-6 μ F. a) Diagramas de bode (Z'' . Theta Vs. Frecuencia). b) Diagrama de Nyquist, zona de bajas frecuencias y representación esquemática del circuito equivalente de la “Dummy cell”	157
Figura 5.2.36. Desempeño de una celda PEM durante un proceso de inundación, con cuantificación del agua acumulada. Celda de 25 cm ² de área activa.....	158
Figura 5.2.37. Esquematación de la capacidad de un sistema PEMFC para proveer el gas demandado por la reacción (densidad de corriente) para diferentes grados de inundación. Se considera que el sistema PEMFC está integrado por canales de flujo, difusor y capa catalítica.....	159
Figura 5.2.38. Diagrama de flujo general de la estrategia propuesta para el diagnóstico y corrección de fallas por deshidratación y limitaciones al transporte de masa por inundación en celdas de combustible tipo PEM. La técnica de diagnóstico se basa en mediciones de impedancia electroquímica a dos frecuencias únicas: baja: 1 Hz y alta: 1 kHz.	163
Figura 6.2.1. Datos de una curva de polarización experimental. a) Tabla de valores. b) Representación gráfica. Curva obtenida a 343.15 K y 69 kPa, los	

gases empleados fueron hidrógeno y oxígeno puros, carga de platino de MEA
de 0.7 mg/cm² depositado sobre membrana Nafion 112.....173

Anexo 2

Índice de tablas

	Página
Tabla 3.5.1. Valores de n no enteros y su relación con propiedades del sistema electroquímico.	60
Tabla 4.3.1. Dimensiones de casos de canal analizados con herramienta CFD.....	91
Tabla 4.3.2. Dimensiones de los componentes de la celda completa simulados (ver figura 4.3.9).	97
Tabla 4.3.3. Condiciones de operación para un caso base.	100
Tabla 4.3.4. Parámetros electroquímicos.	101
Tabla 5.1.1. Resultado del ajuste al circuito equivalente mostrado en la figura 5.1.2, a partir de las mediciones de espectroscopia de impedancia hechas sobre la celda de pruebas.....	112
Tabla 5.1.2. Resultados del cálculo de la desviación estándar de los valores calculados para cada parámetro del circuito eléctrico.	113
Tabla 5.2.1. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo <i>Randles-modificado</i> , de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de inundación del diseño 4SP.....	125
Tabla 5.2.2. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo <i>Randles-modificado</i> , de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de inundación del diseño 2SC.....	125
Tabla 5.2.3. Valores de resistencia óhmica de celda leída en gráfico Nyquist.	138
Tabla 5.2.4. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo <i>Randles-clásico</i> , de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de deshidratación del diseño 4SP.....	141
Tabla 5.2.5. Parámetros eléctricos obtenidos mediante el ajuste a un circuito equivalente tipo <i>Randles-clásico</i> , de los espectros de impedancia obtenidos durante el proceso de deshidratación del diseño 2SC.....	142

Tabla 6.2.1. Casos estudiados de número de celdas de stack.	175
Tabla 6.2.2. Cálculo de eficiencia para cada dato de la curva de polarización.....	175
Tabla 6.2.3. Resultados de cálculo de voltaje de conjunto de celdas para los casos estudiados de número de celdas.	176
Tabla 6.2.4. Resultados de cálculo de corriente total de conjunto de celdas para los casos estudiados de número de celdas.....	176
Tabla 6.2.5. Resultados de cálculo de área activa de celda del conjunto de celdas para los casos estudiados de número de celdas.	177

Anexo 3

Trabajos en extenso presentados en congresos

	Página
A3.1. F. Loyola, U. Cano, “Determinación del flujo estequiométrico de gas oxidante para el óptimo balance de agua al interior de una celda de combustible tipo PEM” en el VIII Congreso de la SMH. Septiembre 2008	188
A3.2. F. Loyola, U. Cano, “Estudio de los procesos de inundación y deshidratación en una celda de combustible tipo PEM mediante la técnica EIS” en el IX Congreso de la SMH. Septiembre 2009	189
A3.3. F. Loyola, U. Cano, “Evaluación del impacto de dos diseños de campo de flujo de placa bipolar en el desempeño de una celda de combustible tipo PEM” en el IX Congreso de la SMH. Septiembre 2009	190
A3.4. F. Loyola, J.M. Sierra, U. Cano, “Comparación de dos enfoques de simulación numérica de procesos de transporte en una PEMFC”, en el X Congreso Internacional de la SMH. Sep. 2010	191
A3.5. F. Loyola, U. Cano, “Sellos para PEMFC: análisis de compromisos y pruebas de optimización de su espesor” en el X Congreso Internacional de la SMH. Septiembre 2010	192
A3.6. F. Loyola, U. Cano, I. L. Albarrán, T. Romero, “Hydrogen-crossover evaluation of graphite bipolar plates and membrane-electrodes assemblies, used in PEMFC. Hardware development and methodology implementation” en el XI International Congress of the Mexican Hydrogen Society, Sep. 2011	193
A3.7. F. Loyola, U. Cano, “Effect of air flow regime and BPP channel length on global performance of a PEM fuel cell”, en el XI International Congress of the Mexican Hydrogen Society, Sep. 2011	194
A3.8. J. Torres, F. Loyola, U. Cano, S. A. Serna, “Scooter’s electric motor characterization and the sizing of a PEMFC power plant required for its operation”, en el XII International Congress of the Mexican Hydrogen Society, Sep. 2012	195

A3.1

DETERMINACIÓN DEL FLUJO ESTEQUIOMÉTRICO PARA EL ÓPTIMO BALANCE DE AGUA AL INTERIOR DE UNA PEMFC

Félix Loyola-Morales, Ulises Cano-Castillo

Instituto de Investigaciones Eléctricas,
Av. Reforma 113, col. Palmira, Cuernavaca, Morelos C. P. 62490.

Tel (777) 362-38 11, ext. 7798, Fax (777) 362-3881, ext. 7781, feloyola@yahoo.com.mx
Modalidad: Oral

RESUMEN

La correcta operación de una celda o conjunto de celdas de combustible tipo PEM, bajo determinadas condiciones de operación, requiere de un adecuado manejo de agua al interior del sistema: por un lado, es necesario remover los excedentes para evitar la inundación y con ello problemas de transporte de masa, y por el otro se debe mantener un grado de hidratación adecuado de membrana y electrodos requerido para una máxima conducción protónica. En el presente trabajo se estudió el desempeño de una celda de 25 cm² de área activa cuando se sometió a diferentes flujos estequiométricos de gas oxidante sin humidificación previa. Además, con el objetivo de evaluar el impacto del material difusor, las pruebas se hicieron usando, en un caso, papel carbón con capa micro porosa y en otro tela de carbón. Los resultados mostraron que cuando se usó tela de carbón como difusor, el sistema sufrió deshidratación en todos los casos de estequiometría estudiados (2.0, 1.5, 1.25 y 1.1), por otro lado, cuando se usó papel carbón el sistema mostró sólo una ligera deshidratación a estequiometría de 2 y alta estabilidad a estequiometría de 1.5. En base a estos resultados, se determinó que el uso de difusores con baja permeabilidad (i. e. papel carbón con capa micro porosa) permite trabajar con flujos estequiométricos altos, que en principio propician una mejor refrigeración del sistema, manteniendo un óptimo balance de agua al interior de la celda. Por otro lado, cuando se usan materiales difusores con alta permeabilidad (i. e. de tela de carbón), una operación sostenida de la celda sólo sería viable si se establecen estequiometrías demasiado pequeñas u operando el sistema en un régimen intermitente.

A3.2**IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009****ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE INUNDACIÓN Y DESHIDRATACIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM MEDIANTE LA TECNICA EIS**

F. Loyola-Morales, U. Cano-Castillo

Grupo de Hidrógeno y Celdas de Combustible del Instituto de Investigaciones Eléctricas,
Av. Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos C. P. 62490.

Tel (777) 362-38 11, ext. 7798, Fax (777) 362-3881, ext. 7781, feloyola@yahoo.com.mx

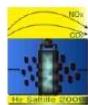
RESUMEN

En el presente trabajo, se llevó a cabo el estudio de los procesos de inundación y deshidratación de una celda de combustible tipo PEM mediante la técnica EIS. Los experimentos fueron realizados en una celda de 50 cm². La inundación gradual del sistema se indujo operando la celda a un potencial de 0.3 V de celda y manteniendo la salida de gases cerrada (i. e. estequiometría de 1 tanto en ánodo (H₂) como en cátodo (O₂)) para permitir que el agua producida por la reacción se acumulara en el interior de la misma. La deshidratación gradual se indujo operando la celda a un potencial de 0.3 V de celda y estableciendo un flujo de gas oxidante correspondiente a una estequiometría de 4. A lo largo de ambos procesos se aplicaron pruebas EIS. Los resultados mostraron que la técnica EIS es altamente sensible en el análisis de los procesos de inundación en sus diferentes grados mediante el monitoreo de la variación de la componente imaginaria de la impedancia total (Z'') o del ángulo de fase (θ); para los grados bajos de inundación, la técnica mostró buena sensibilidad entre 1 y 6 Hz, en tanto que para los grados elevados de inundación, la mayor sensibilidad de la técnica se limitó al intervalo de 1 a 2 Hz. En el caso del proceso de deshidratación del sistema, los resultados mostraron que este tipo de procesos pueden ser analizados tanto por la variación del valor de la componente real (Z') como por el de la imaginaria de la impedancia total, así como por la variación del ángulo de fase. El análisis de la deshidratación a partir de Z' fue posible en un intervalo bastante amplio: de 100 a 1000 Hz, en tanto que a partir de la variación de Z'' o θ sólo fue posible en el intervalo de 20 a 200 Hz.

Palabras clave: EIS, PEMFC, inundación, deshidratación.



A3.3



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

EVALUACIÓN DEL IMPACTO DE DOS DISEÑOS DE CAMPO DE FLUJO DE PLACA BIPOLAR EN EL DESEMPEÑO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

F. Loyola-Morales, U. Cano-Castillo

Grupo de Hidrógeno y Celdas de Combustible del Instituto de Investigaciones Eléctricas,
Av. Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos C. P. 62490.

Tel (777) 362-38 11, ext. 7798, Fax (777) 362-3881, ext. 7781, floyola@yahoo.com.mx

RESUMEN

Los diseños de campo de flujo (CF) de las placas bipolares tienen un papel fundamental en el desempeño de un conjunto de celdas de combustible tipo PEM. Los CF tienen una relación directa con diversos procesos que ocurren al interior de las celdas como: alimentación y distribución homogénea de gases reactivos y manejo de agua producida por la reacción electroquímica global. Por esta razón, es de suma importancia contar con un diseño de CF que promueva cada uno de estos procesos de manera óptima para lograr el máximo desempeño de un conjunto de celdas de combustible. En el presente trabajo se evaluó el impacto que tienen dos diferentes CF's en el desempeño de la celda de combustible. Los diseños de CF evaluados fueron "4 serpentines paralelos" ("4SP") y "2 serpentines a contraflujo" ("SC"). Las pruebas de estabilidad de la operación de la celda aplicadas a cada uno de los campos de flujo fueron: tolerancia a la inundación, tolerancia a condiciones de deshidratación y desempeño a estequiometrías de 1.1, 1.3, 1.5 y 2.5. El diseño "4SP" mostró alta estabilidad de su desempeño durante la operación bajo un proceso de inundación gradual del sistema y operación a diferentes estequiometrías y sólo en la prueba bajo condiciones de deshidratación mostró disminución gradual de su desempeño hasta en un 27 %. En comparación con estos resultados, el diseño "SC" mostró una rápida caída de 45 % de su desempeño al operar bajo condiciones de inundación gradual del sistema, caída constante de su desempeño (también de alrededor de 45 %) a estequiometrías de 1.1, 1.3 y 1.5 por acumulación de agua, y sólo a estequiometría de 2.5 mostró alta estabilidad de su desempeño como resultado de un buen manejo de agua. En la prueba de operación bajo condiciones de deshidratación el desempeño del diseño "SC" cayó hasta un 40 % y permaneció en este valor durante el resto de la prueba. De acuerdo con estos resultados, el desempeño del diseño "4SP" fue más estable que el "SC" en todas las pruebas implementadas.

Palabras clave: Campos de flujo, PEMFC, estabilidad del desempeño, inundación, deshidratación.



A3.4

COMPARACIÓN DE DOS ENFOQUES DE SIMULACIÓN NUMÉRICA DE PROCESOS DE TRANSPORTE EN UNA PEMFC

Félix Loyola Morales^{1*}, Juan Manuel Sierra Grajeda², Ulises Cano Castillo¹

¹ Instituto de Investigaciones Eléctricas. Calle Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos C. P. 62490

² Centro de Investigación en Energía-UNAM. Privada Xochicalco S/N, Temixco, Morelos C. P. 62580

* Tel (777) 362-38 11, ext. 7798, Fax (777) 362-3881, ext. 7781, felix.loyola@iie.org.mx

RESUMEN

En el presente trabajo, se llevó a cabo la comparación de dos enfoques de simulación numérica de los procesos que ocurren al interior de una celda de combustible tipo PEM: El *Simple*, que consiste en simular los perfiles de velocidad y la distribución de concentraciones de gas en canales de flujo y difusor, considerando que en la interfaz difusor-capa catalítica (CL) se encuentra un sumidero de masa simulando el consumo por reacción. Esta simulación, se llevó a cabo usando únicamente la plataforma de Fluent. Por otro lado, el método *Completo* incluye la simulación de procesos como distribución de concentraciones de gas en campos de flujo y difusores, contenido de agua y conductividad protónica en CL y membrana, reacción catalítica y distribución de densidad de corriente. Esta simulación, se llevó a cabo usando el paquete de celdas de combustible que corre sobre la plataforma de Fluent. Los resultados obtenidos mostraron que los perfiles de concentración de gas, son muy similares para ambos enfoques, lo cual indicaría que el enfoque *Simple* es suficiente para analizar y optimizar los perfiles de flujo y distribución de concentraciones a nivel de canales de flujo e incluso de difusor. Sin embargo, al analizar las distribuciones de contenido de agua y conductividad protónica en CL y membrana, se observa que aún cuando las distribuciones de concentración indican mayor concentración de gas en la zona de entrada de los gases, la conductividad protónica y contenido de agua se ve mermada en estas mismas zonas como consecuencia de la mayor capacidad deshidratante que tienen los gases al inicio de su recorrido. El inverso de la conductividad

A3.5

SELLOS PARA PEMFC: ANÁLISIS DE COMPROMISOS Y PRUEBAS DE OPTIMIZACIÓN DE SU ESPESOR

Félix Loyola Morales^{1*}, Ulises Cano Castillo¹, I. Lorena Albarrán Sánchez¹

¹ Instituto de Investigaciones Eléctricas. Calle Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos C. P. 62490

* Tel (777) 362-38 11, ext. 7798, Fax (777) 362-3881, ext. 7781, felix.loyola@iie.org.mx

RESUMEN

El sello, es un componente crucial para el buen desempeño de las PEMFC, sin embargo, en la mayoría de las veces este componente no recibe la atención necesaria durante las etapas de diseño, dimensionamiento y construcción de celdas de combustible. En el presente trabajo, se llevó a cabo un análisis de los compromisos que se generan en el sistema “celda de combustible” relacionados con el sello. Algunos de los aspectos discutidos fueron: espesor, características físicas y químicas, contacto eléctrico, protección de estructura porosa de difusor y capa catalítica, invasión de canales de alimentación de gas y sellado. Además, se llevaron a cabo pruebas experimentales para evaluar calidad de contacto eléctrico y deformación de componentes porosos (difusor y capa catalítica) basado en la resistencia óhmica del sistema determinada a partir de pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a circuito abierto. Adicionalmente se hicieron pruebas para optimizar el espesor de sello para un caso real de celda de combustible en el que se evaluó la efectividad del sellado y la resistencia óhmica del sistema como medida de control. Los resultados mostraron que la deformación requerida en los componentes porosos para alcanzar un buen contacto eléctrico se encuentra entre 18 y 28 %. Este valor es de suma importancia para determinar el espesor óptimo de sello en función de sus propiedades mecánicas como son su deformación en función de una presión aplicada. Para el caso estudiado, el espesor de sello óptimo en el que se garantizó un buen contacto eléctrico y al mismo tiempo el sellado total del sistema, se encontró entre 0.348 y 0.373 mm.

A3.6**Hydrogen-crossover evaluation of graphite bipolar plates and membrane-electrodes assemblies, used in PEMFC. Hardware development and methodology implementation**

Ulises Cano*, Tatiana Romero, Félix Loyola

Electricity Research Institute (Instituto de Investigaciones Eléctricas), Reforma 113 Col. Palmira, 62490 Cuernavaca, Morelos, Mexico.

*Email: ucano@iie.org.mx

ABSTRACT

In this work, we propose a methodology to evaluate hydrogen crossover through graphite bipolar plates (BPP's) and membrane-electrodes assemblies (MEA's). The methodology development includes the design and construction of a dedicated hardware for this test and its application to a batch of 20 BPP's and 20 MEA's newly manufactured. This testing was performed as a measure in the quality control (Q.C.) of materials and manufacturing processes. The methodology is based on the classic electrochemical test for hydrogen crossover evaluation in a H₂-N₂ system, in which, the hydrogen that manages to permeate the material under test is electrochemically oxidized. The results showed that the methodology was highly effective, achieving quantitatively the evaluation of hydrogen crossover in the tested components with a high precision (standard deviation = 3.53E-5 mL/(min-cm²)) and sensibility. The methodology does not modify the components physicochemical or mechanical properties

Key words: Hydrogen crossover, bipolar plates, membrane-electrodes assemblies



A3.7**EFFECT OF AIR FLOW REGIME AND BPP CHANNEL LENGTH ON GLOBAL PERFORMANCE OF A PEM FUEL CELL**Félix Loyola^{1,2}, Ulises Cano¹¹ Instituto de Investigaciones Eléctricas. Calle Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos
C. P. 62490² Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Avenida Universidad 3000,
Coyoacán, 04510 México D.F* contact email: felix.loyola@iie.org.mx**ABSTRACT**

In this work the effect of oxidant air flow regime and bipolar plate (BPP) channel length on the global performance of a Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cell with 25 cm² area. For these tests 4 cathode gas flow field (GFF) designs, where the main variable was its total channel length (5, 7.5, 10 y 15 cm), were used. Another parameter tested in this work was the flow gas regime of air used at the cathode, which is associated to the convective oxidant gas system. Tests were carried out at 70 °C and mainly consisted in the evaluation of fuel cell stability performance at a fix potential from 30 minutes to 1 hour. Along each test, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were taken as a diagnosis technique, to detect hydration and/or transport processes which could appear or to monitor the evolution of the system to a potential flooded state. Results showed that a 5cm long channel design, induces a cell's global performance loss by dehydration of the electrolyte; on the other hand a GFF design of 15cm long channel, did not allow for an effective water removal (produced by the electrochemical reaction), taking the fuel cell to a loss of performance at the end of the test due to flooding. Designs with lengths of 7.5 and 10 cm showed a maximum in performance for a given value of flux. In each of these two cases, operating the fuel cell with the air feeding system at a higher regime of that maximum took the cell to a lower performance level as dehydration initiated. Operating the fuel cell at a lower regime than the maximum performance, also produced a loss in performance but this time due to flooding.

Key words: PE fuel cell design, channel length, EIS.

Cuernavaca, México the Endless Spring
20-23 of September, 2011

1

A3.8

**9th International Symposium on New Materials and Nano-Materials for
Electrochemical Systems
XII International Congress of the Mexican Hydrogen Society
Merida, Mexico, 2012**

Scooter's electric motor characterization and the sizing of a PEMFC power plant required for its operation

A. J. Torres-Guerrero¹, F. Loyola-Morales^{2,*}, U. Cano-Castillo², S. A. Serna-Barquera¹

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, 62209, México.

²Instituto de Investigaciones Eléctricas, Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos, 62490, México.

^{*}Tel: +52 7773623811, ext. 7798, Fax (777) 362-3881, ext. 7781, mail: felix.loyola@iie.org.mx

ABSTRACT

The development of power plant prototypes based on PEMFC's for a particular application has important technical and economical impacts on the practical implementation of this technology. In this study, the characterization of an electric motor of an E-Z rider model Scooter was performed aiming at determining the load and therefore, the power demand required under specific operating conditions: no-load, with load and during sudden full stop breaking due to overload conditions. The characterization was performed under two operating modes, i.e. low and high speed modes. Results show that the minimum power required for the low speed, no load operation is 48 W, while maximum power reaches 84 W for operation at high speed with load. Also, maximum power during sudden breaking was limited to 84 W as the Scooter's control system allows for a maximum consumption of 7A at 12V.

The second part of the work presents the methodology used for dimensioning a fuel cell stack that will provide the power for the motor to fulfill load requirements. Simple calculations are based on polarization curves of a 90.5 W fuel cell stack. Accordingly, a 50cm² area and 20 cell stack can provide 84W of power plus a 20% extra power for auxiliaries required in the power system. To maintain higher efficiencies in the conversion of hydrogen while meeting power requirements, it was established that 0.615V per cell at an operating current density of 0.16A/cm² fuel cell stack is adequate for the application.

Key words: Scooter, PEMFC dimension, electric motor characterization.

