



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“ESTUDIO DE MATERIALES METÁLICOS Y DISEÑOS
DE PLACAS DE FLUJO PARA CELDAS DE
COMBUSTIBLE DE MEMBRANA PROTÓNICA”**

TESIS PRESENTADA POR:

M. en E.Q. SANDRA VIRGINIA RIVAS GÁNDARA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

Febrero, 2009

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

M. en E.Q. Sandra Virginia Rivas Gándara

DIRIGIDA POR

Dr. Germán Orozco Gamboa

Dr. Yunny Meas Vong,
Presidente

Firma

Dr. Raúl Ortega Borges,
Secretario

Firma

Dr. Germán Orozco Gamboa,
Vocal

Firma

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado,
Vocal

Firma

Dr. Abel Hernández
Vocal

Firma

RESUMEN

Las placas de flujo en una celda de combustible se encuentran sometidas tanto a condiciones oxidantes como reductoras, de ahí que sea de suma importancia determinar la resistencia a la corrosión de los materiales, con los cuales se pretende fabricar las placas. Además el material de construcción de las placas debe tener buena conductividad eléctrica y térmica. Uno de los objetivos, de esta investigación, es determinar la resistencia a la corrosión de materiales metálicos candidatos a utilizarse como placas de flujo. Se estudio la corrosión de aceros inoxidable 304, 310, 316, 321, acero inoxidable 304 con un recubrimiento de nitruro de titanio (TiN), acero inoxidable 316 con un recubrimiento de óxidos de molibdeno y acero inoxidable 304 modificado superficialmente. Debido al bajo espesor del recubrimiento de TiN no se obtuvo un resultado satisfactorio. Mediante el proceso de modificación superficial no se logró una mejora significativa en el comportamiento del acero inoxidable 304. Por otro lado, el acero inoxidable 310 presenta una densidad de corriente pasiva menor que los demás materiales y su rango de pasividad se encuentra entre los límites requeridos para su aplicación como placa de flujo de una celda PEM.

Otra función de las placas de flujo es la distribución de los gases reactivos sobre todo el ensamble membrana electrodo, además el diseño de las placas debe facilitar la remoción del agua generada por la reacción de reducción de oxígeno. En esta investigación se utilizó la simulación de dinámica de fluidos, para proyectar el comportamiento del flujo en un diseño propuesto con bloques de distribución.

Se construyó una monocelda combustible con el diseño propuesto y el material de fabricación de las placas fue acero inoxidable 316. Además se utilizó un ensamble membrana electrodo comercial (área geométrica de 50 cm^2 y carga de platino de 1 mg/cm^2). Se comparó el desempeño de la monocelda construida con una monocelda comercial. Se observó que la monocelda construida con el diseño propuesto genera mayor densidad de corriente y potencia.

En la evaluación de la monocelda construida, durante 200 horas, a una demanda de corriente constante de 3A, el potencial se mantuvo entre 0.603 y 0.613 V con fluctuaciones debidas a los cambios en la temperatura ambiente. No se observó degradación de los materiales de la monocelda durante el tiempo de prueba.

ABSTRACT

The Fuel Cell flow field plates are exposed to oxidizing and reducing conditions, therefore it is crucial to determinate the corrosion resistance of the materials used to manufacture the plates. This material should have a good electrical and thermal conductivity. A goal of this research is to determinate the corrosion resistance of metallic materials as candidates to be used to manufacture flow field plates. Stainless steel 304, 310, 316 and 321, stainless steel coated with titanium nitride (TiN), stainless steel coated with molybdenum oxides, and surface-modified stainless steel 304, were evaluated for corrosion resistance in simulated fuel-cell media. Due to its thickness, the TiN coating could not perform properly as a corrosion barrier under fuel-cell conditions. The electrochemical surface-modification process used in this work did not improve corrosion resistance of the stainless steel 304. In contrast, the stainless steel 310 showed a current density of passivation lower than the other steels verified; besides, its passive zone was among the limits required to be used as flow field plate in a PEM fuel cell.

Another task of the flow field plates is to evenly distribute fuel and oxidant over the membrane electrode assembly, in addition the flow field design should carry away the water produced during the oxygen reduction reaction. In this theoretical research computational fluid dynamics was used to study the flow behaviour in a design with distribution blocks.

In addition, a single fuel cell was built with the studied flow field design, as manufacture material stainless steel 316 was used. The performance of this cell was tested using a commercial 50 cm² membrane electrode assembly (1 mg/cm² Pt) and compared with a commercial single fuel cell. The fuel cell built using the design with distribution blocks produces the highest current density and power.

In the long term test (200 hours at 3A), the fuel cell designed had a potential between 0.603 and 0.613 V with fluctuations due to the atmospheric temperature changes. It is important to mention, that no degradation of the materials of the single fuel cell was observed during the test time.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del

Dr. Germán Orozco Gamboa

AGRADECIMIENTOS

Durante mi estancia en CIDETEQ aprendí muchas cosas, gané amigos y perdí a otros, tuve alegrías y frustraciones. Quiero agradecer a todos aquellos que me han acompañado en el camino.

A mi familia por todo su apoyo y paciencia a pesar de las largas temporadas lejos de ellos. Por todo lo que me han enseñado y por respetar mi libertad para crecer y aprender.

A Oscar Vallejo, Juan Manuel Peralta, Aurelio Núñez, Silvia Citlalli, Minerva Guerra, Axel Moran, Edgar Ruiz, Ismailia Escalante, Alejandro Peraza... por darse el tiempo de vez en cuando de escuchar atentamente lo que a veces me preocupaba o entristecía.

A Carlos Guzmán, Karen Esquivel, Diana Morales, Alondra Ortiz, Alejandra Álvarez, Julio Cruz, Edgar Cuara... por todas las risas y momentos que hacen más divertido el laboratorio.

A Leticia Bragado, Sarai Reyes y Zahira Ortiz por tener siempre una sonrisa para contagiar.

A todos los que alguna vez fueron mis compañeros en la sala de estudiantes por todas las bromas y las risas que compartimos.

A Cynthia Flores por llegar en el momento justo, por tu apoyo y consejos, por creer en mí, por darte la oportunidad de conocerme mejor que nadie.

A todos los que fueron y son mis amigos porque sé que no siempre ha sido fácil.

A los doctores Raúl Ortega, Luis Gerardo Arriaga por sus consejos y apoyo.

A todo el personal de CIDETEQ que cada día da lo mejor de sí para hacer su trabajo.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1.TECNOLOGÍA DE CELDAS DE COMBUSTIBLE.	2
1.2.CELDAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO DE PROTONES (PEMFC).	5
1.2.1. ENSAMBLE MEMBRANA-ELECTRODO.	5
1.2.2. MEMBRANA.	6
1.2.2.1. TRANSPORTE Y BALANCE DE AGUA.	8
1.2.3. ELECTRODOS.	9
1.2.4. DIFUSOR DE GAS.	10
1.2.5. PLACAS DE FLUJO.	12
1.2.6. PLACAS DE APRIETE.	13
1.2.7. EMPAQUES.	13
1.3.VENTAJAS Y RETOS TECNOLÓGICOS DE LAS CELDAS DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO DE PROTONES.	14
1.3.1. DESEMPEÑO.	15
1.3.2. ELECTROCATALIZADORES.	15
1.3.3. PLATOS DE FLUJO.	15
1.3.4. COSTO.	16
1.3.5. DURABILIDAD.	16
1.3.6. CONFIABILIDAD.	16
1.3.7. OPERACIÓN EN CONDICIONES EXTREMAS.	17
1.3.8. SEGURIDAD.	17
1.4.REFERENCIAS.	17
2. DURABILIDAD, CONFIABILIDAD Y ESTABILIDAD.	20
2.1.DESEMPEÑO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE.	25
2.2.REFERENCIAS.	29
3. PLACAS DE FLUJO.	31
3.1.MATERIALES.	31
3.2.DISEÑO.	33
3.3.GEOMETRÍA DE LOS CANALES DE FLUJO.	34
3.3.1. DIMENSIONES Y ESPACIAMIENTO DE LOS CANALES DE FLUJO.	36

3.4.MANUFACTURA.	37
3.5.MODELO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE.	38
3.5.1. MODELOS 0D, 1D, 2D Y 3D.	41
3.5.2. SISTEMA DE ECUACIONES.	42
3.5.3. ANÁLISIS GLOBAL Y ANÁLISIS PUNTUAL.	43
3.6.REFERENCIAS.	44
4. JUSTIFICACIÓN.	49
4.1.REFERENCIAS.	51
5. HIPÓTESIS.	53
6. OBJETIVOS.	54
7. METODOLOGÍA.	55
7.1.MATERIALES PARA PLATOS DE FLUJO.	55
7.1.1. MATERIALES.	56
7.1.2. DISOLUCIONES Y POTENCIALES.	58
7.1.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	60
7.1.4. INSTRUMENTACIÓN.	62
7.1.5. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS.	63
7.1.6. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS ELECTRODOS.	63
7.2.DISEÑO DE LOS CANALES DE FLUJO MEDIANTE SIMULACIÓN.	63
7.2.1. TRANSPORTE.	65
7.2.2. REACCIÓN.	67
7.2.3. CONSTANTES Y CONDICIONES LÍMITE.	68
7.3.EVALUACIÓN DE LA CELDA CONSTRUIDA.	69
7.3.1. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.	69
7.3.2. METODOLOGÍA E INSTRUMENTACIÓN PARA LA EVALUACIÓN DE LA MONOCELDA.	73
7.3.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ANÁLISIS QUÍMICO DEL ENSAMBLE MEMBRANA ELECTRODO.	75
7.4.REFERENCIAS.	76
8. RESULTADOS	79
8.1.EVALUACIÓN DE MATERIALES PARA PLACAS DE FLUJO.	79
8.1.1. ACEROS INOXIDABLES SIN RECUBRIMIENTO.	79
8.1.2. ACERO INOXIDABLE 304 NITRURADO.	85
8.1.3. ACERO INOXIDABLE CON RECUBRIMIENTO DE	88

MOLIBDENO.	
8.1.4. ACERO INOXIDABLE 304 MODIFICADO.	95
8.1.5. CONCLUSIONES PRELIMINARES.	100
8.2.DISEÑO DE CANALES DE FLUJO.	101
8.2.1. DISEÑO DE CANALES DE FLUJO DIVIDIDOS 4C.	102
8.2.2. DISEÑO DE CANALES DE FLUJO DIVIDIDO 6C.	103
8.2.3. DISEÑO DE CANALES SERPENTÍN DOBLE SECCIÓN RECTANGULAR.	104
8.2.4. DISEÑO DE CANALES SERPENTÍN DOBLE SECCIÓN CIRCULAR.	105
8.2.5. EVOLUCIÓN DE PROPUESTA DE DISEÑO.	107
8.2.6. ACOPLAMIENTO DE ECUACIONES DE TRANSPORTE Y REACCIÓN.	111
8.2.7. CONCLUSIONES PRELIMINARES.	115
8.3.EVALUACIÓN DE LA CELDA CONSTRUIDA.	115
8.3.1. EVALUACIÓN DE UNA MONOCELDA COMERCIAL.	116
8.3.2. EVALUACIÓN DE LA MONOCELDA DISEÑADA EN ESTA INVESTIGACIÓN.	122
8.3.3. EVALUACIÓN DE LA MONOCELDA A CORRIENTE CONSTANTE.	128
8.4.REFERENCIAS.	142
9. CONCLUSIONES.	146
10. PERSPECTIVAS.	149
11. PUBLICACIONES Y PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS.	150
12. APENDICE A	152
13. APENDICE B	158

INDICE DE FIGURAS

Fig.1.1. Bosquejo de W. Grove de una “batería de gas” publicado en 1843.	2
Fig.1.2. Clasificación de celdas de combustible en función de la potencia generada.	4
Fig.1.3. Celda de combustible tipo PEM.	5
Fig.1.4. Ensamble membrana electrodo.	6
Fig.1.5. Estructura del Nafion® donde se observan las cadenas laterales conteniendo el grupo de intercambio protónico.	7
Fig.2.1. Curva de polarización teórica y experimental de una celda de combustible.	26
Fig. 3.1. Esquema de una monocelda y un stack de celdas de combustible.	33
Fig. 3.2. Configuraciones internas de distribución de flujo en el stack.	33
Fig. 3.3. Características geométricas típicas de los canales de flujo.	37
Fig. 3.4. Ciclo de diseño de un sistema de celdas de combustible.	39
Fig. 3.5. Software comercial utilizado para modelar celdas de combustible.	40
Fig. 3.6. Parámetros que deben conocerse para un modelo matemático.	41
Fig. 3.7. Dominios 1D, 2D y 3D.	42
Fig. 7.1. Transferencia electrónica en el interior de un stack de celdas de combustible.	56
Fig. 7.2. Representación aproximada del potencial de cada electrodo en una celda PEM (sin caída óhmica).	60
Fig. 7.3. Curva de polarización teórica.	61
Fig. 7.4. Fenómeno de histéresis.	70
Fig. 7.5. Diagrama de operación e instrumentación para evaluar celdas de combustible.	75
Fig. 8.1. Curva potenciodinámica (1 mV/s) de aceros inoxidables 304, 310, 316 y 321, en H ₂ SO ₄ 0.5 M + O ₂ , a 25 °C y en ausencia de fluoruros	80
Fig. 8.2. Curva potenciodinámica (1 mV/s) de aceros inoxidables 304, 310, 316 y 321, en H ₂ SO ₄ 0.5 M + O ₂ , a 50 °C y en ausencia de fluoruros.	81
Fig. 8.3. Curva potenciodinámica (1 mV/s) de aceros inoxidables 304, 310, 316 y 321, en H ₂ SO ₄ 0.5 M + O ₂ , a 50 °C y en presencia de fluoruros.	82
Fig. 8.4. Curva potenciodinámica (1 mV/s) de aceros inoxidables 310, 316 y 321, en H ₂ SO ₄ 0.5 M + H ₂ , a 50 °C y en presencia de fluoruros.	83

Fig. 8.5. Curva potencioestática (100 mV vs NHE) de aceros inoxidables 310, 316 y 321, en H ₂ SO ₄ 0.5 M + H ₂ , a 50 °C y en presencia de fluoruros.	84
Fig. 8.6. Curva potencioestática (800 mV vs NHE) de aceros inoxidables 310, 316 y 321, en H ₂ SO ₄ 0.5 M + O ₂ , a 50 °C y en presencia de fluoruros.	84
Fig. 8.7. Curva potenciodinámica a 1 mV/s en H ₂ SO ₄ 0.5 M + H ₂ (medio que simula el ánodo de la celda PEM) y H ₂ SO ₄ 0.5 M + O ₂ (medio que simula el cátodo de la celda PEM).	86
Fig. 8.8. SEM 1000x electrodo (TiN/SS304) previo a experimentos.	87
Fig. 8.9. SEM 3500x electrodo sometido a medio anódico.	87
Fig. 8.10. Espectro Raman de TiN/SS304 medido a temperatura ambiente.	87
Fig. 8.11. A) Espectro Raman de Na ₂ MoO ₄ 2H ₂ O. B) Espectros Raman de electrodepositos de Mo en acero al carbón a diferentes tiempos de depósito.	89
Fig. 8.12. Curva potenciodinámica (1 mV/s) de acero inoxidable 316 con recubrimiento de molibdeno a 5 y 15 min., evaluados en H ₂ SO ₄ 0.5 M + O ₂ en presencia de fluoruros.	91
Fig. 8.13. Polarización a 800 mV vs NHE en H ₂ SO ₄ 0.5M + O ₂ en presencia de fluoruros.	92
Fig. 8.14. Curvas potenciodinámica (1 mV/s) y a potencial constante de acero inoxidable 316 con recubrimiento de molibdeno a 15 min., evaluado en H ₂ SO ₄ 0.5 M + H ₂ en presencia de fluoruros.	93
Fig. 8.15. EDS depósito a 15 minutos.	93
Fig. 8.16. EDS depósito a 15 minutos, después de prueba potencioestática en H ₂ SO ₄ 0.5 M + O ₂ en presencia de fluoruros.	94
Fig. 8.17. Imagen del SEM de un cristal de Mo. Mapeo de las concentraciones de Mo (en verde), Cr (en rojo) y Fe (en amarillo).	94
Fig. 8.18. Imagen de SEM (3500X) del electrodo después de curva potenciodinámica (izquierda) y después de curva potencioestática (derecha).	95
Fig. 8.19. Ciclos de modificación superficial del acero inoxidable 304 en NaOH 1 M, la disolución se burbujeó con oxígeno.	97
Fig. 8.20. Ciclos de modificación superficial de acero inoxidable 304 en medio alcalino. Se muestran los ciclos finales para cada atmósfera.	97
Fig. 8.21. Curva potenciodinámica de materiales modificados y evaluados en medio que simula el cátodo de una celda PEM a 50°C	98
Fig. 8.22. Curva de polarización de materiales modificados y evaluados en	99

medio que simula el ánodo de una celda PEM a 50°C.

Fig. 8.23 Distribuciones de densidad de corriente y fracción másica de oxígeno y agua.	113
Fig. 8.24 Distribuciones de densidad de corriente y fracción másica de oxígeno y agua, del diseño de placa de flujo con bloques de distribución.	114
Fig. 8.25. Celda de combustible diseñada.	115
Fig. 8.26. Celda comercial ElectroChem, plato de flujo y MEA.	116
Fig. 8.27 Escalones de potencial a diferentes flujos A) temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C.	117
Fig. 8.28. Ubicación de los termopares en la celda combustible.	117
Fig. 8.29. Incremento de la temperatura de la celda durante la prueba de escalones de potencial.	118
Fig. 8.30. Curvas corriente-potencial a diferentes flujos A) temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C.	119
Fig. 8.31. Resultados de ajuste por Polymath a la ecuación de Srinivasan. A) Temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C.	120
Fig. 8.32. Resistencia medida por HFR vs calculada de la ecuación de Srinivasan. A) Temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C.	120
Fig. 8.33. Potencia máxima y corriente correspondiente.	121
Fig. 8.34. Eficiencia a un 80% de la potencia máxima.	121
Fig. 8.35 Celda construida con el material y diseño seleccionados.	122
Fig. 8.36 Escalones de potencial a diferentes flujos. A) Temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C.	123
Fig. 8.37 Curvas corriente-potencial a diferentes flujos. A) Temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C.	124
Fig. 8.38. Resultados de ajuste por Polymath a la ecuación de Srinivasan. A) Temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C.	125
Fig. 8.39. Resistencia medida por HFR vs calculada de la ecuación de Srinivasan. A) Temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C.	125
Fig. 8.40. Potencia máxima y corriente correspondiente.	126
Fig. 8.41. Eficiencia a un 80% de la potencia máxima.	126
Fig. 8.42. Molde de silicona de los canales de flujo maquinados.	127
Fig. 8.43. Gráficos comparativos de potencia máxima y corriente correspondientes a la celda comercial (□) y a la celda construida en esta	127

investigación (●).

Fig. 8.44. Potencia, potencial y corriente	128
Fig. 8.45. Curvas corriente-potencial antes y después de cada prueba (las *indican que se aumentó el flujo al sistema para evacuar el agua que pudiese haberse quedado estancada).	129
Fig. 8.46. Potencial durante las primeras 100 horas de operación.	130
Fig. 8.47. Temperatura de la celda y temperatura ambiente durante las primeras 100 hora de operación.	130
Fig. 8.48. Curvas corriente-potencial antes y después de cada prueba (las * indican que se aumentó el flujo al sistema para evacuar el agua que pudiese haberse quedado estancada).	131
Fig. 8.49. Ajuste a la ecuación de Srinivasan.	132
Fig. 8.50. Flujo de oxígeno e hidrógeno.	133
Fig. 8.51. Potencial durante las últimas 100 horas de operación.	133
Fig. 8.52. Temperatura durante las segundas 100 horas de operación (los mínimos corresponden a la noche y mañana y los máximos al medio día y tarde.	134
Fig. 8.53. Voltametría cíclica del MEA en la celda combustible de acero inoxidable.	135
Fig. 8.54. Concentración de F ⁻ en agua producida por la celda medida cada 50 horas.	136
Fig. 8.55. Ejemplo de las características superficiales generales del lado anódico.	138
Fig. 8.56. Ánodo, sección con microfracturas de la capa catalítica.	138
Fig. 8.57. Cátodo, la región oscura presenta mayor contenido de fluor.	138
Fig. 8.58. Ejemplo de las características superficiales generales del lado catódico.	139
Fig. 8.59. Región del cátodo con microfracturas y desprendimiento de la capa electrocatalítica.	139
Fig. 8.60. Cátodo, región oscura de mayor contenido en fluor.	139
Fig. 8.61. Cátodo, región con microfracturas y desprendimiento de la capa electrocatalítica (mayor concentración de fluor).	140
Fig. 8.62. Ánodo (izquierda), Cátodo (derecha)	140
Fig. 8.63. Microfotografías del plato de flujo del cátodo.	141

1 INTRODUCCIÓN

La revolución industrial representa para la sociedad el inicio del desarrollo tecnológico, económico y social acelerado, pero a la vez generó consecuencias indeseables, una de ellas es el continuo deterioro del medio ambiente a causa de la explotación irracional de los recursos naturales y del aumento poblacional en las ciudades.

En general la revolución industrial se divide en tres etapas, la primera comienza con el uso del carbón en 1732 hasta la producción de electricidad en 1869, la segunda va desde 1869 hasta la I Guerra Mundial en 1914, y la tercera comienza con el fin de la II Guerra Mundial en 1945 hasta la actualidad. De esta última etapa, llamada también revolución científico-técnica o revolución de la inteligencia, son representativas las actividades de investigación y desarrollo en energía nuclear, telecomunicaciones, el espacio, la informática, la robótica y la biotecnología. Es en esta etapa, cuando el deterioro ecológico comienza a ser un gran problema y se plantea la imperiosa necesidad de desarrollar métodos de producción, almacenamiento y conversión energética ambientalmente amigables.

En este sentido, en la Agenda Energética de la Unión Europea para el siglo XXI, se ha acordado que los 27 Estados miembros deben realizar los esfuerzos necesarios para lograr un ahorro energético del 20% para el año 2020 y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en un 20% para el mismo año (respecto a 1990), mediante la producción de energía a partir de fuentes renovables. A pesar de esto, aún se requiere de los gobiernos la exploración de formas alternativas de energía y la creación de modelos económicos que permitan la reducción de las emisiones de carbono [1].

A nivel mundial la inversión en energías renovables alcanzó los 74,000 millones de euros en el 2006 [2] y se espera llegar a los 250,000 millones de euros para el 2020 y 460,000 para el año 2030 [3].

Se sabe que el sector transporte es el tercer emisor de gases de efecto invernadero, solo después del residencial y el ganadero. Esto hace necesaria la transición de motores de combustión interna a celdas de combustible, por lo que la producción de estos dispositivos tendrá que realizarse a gran escala al tiempo que se realiza la construcción de infraestructura de distribución del combustible y el rediseño de los vehículos. De igual manera los requerimientos energéticos del sector residencial

podrían ser cubiertos mediante tecnología de celdas de combustible, eólica y solar. Evidentemente esto representa un costo económico inicial muy alto, sin embargo al comparar con lo que costaría ecológica y económicamente mantener la tecnología actual, el panorama es más alentador para las energías renovables.

1.1 TECNOLOGÍA DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

Entre las tecnologías limpias de generación de energía destacan las celdas de combustible por ser altamente eficientes y prácticamente sin emisiones de contaminantes.

Las celdas de combustible son celdas electroquímicas que convierten la energía química de un combustible y un oxidante en energía eléctrica. Estos sistemas son modulares, de forma que se pueden construir en un amplio rango de requerimientos de potencia, es decir, se pueden diseñar a la medida de las necesidades. Se diferencian de otros sistemas electroquímicos como las baterías en que estas últimas tienen una cantidad de reactivo límite y por tanto al consumirse dejan de producir energía, las celdas de combustible en cambio son continuamente reabastecidas de combustible y oxidante de manera que la producción de energía no decae.

La historia de las celdas de combustible comienza en 1839 con el descubrimiento del principio de operación de las celdas, que aunque fue atribuido a Sir William Grove, se cuenta que el científico Christian F. Shoenbein [4] fue quien descubrió el efecto generador de energía de las pilas de combustible, mientras que Grove ingenió el arreglo de celdas que demostrarían este fenómeno, véase Figura 1.1. Desafortunadamente tanto el desarrollo del dínamo en 1866 como la falta de iniciativa por los negocios de ambos científicos y la falta de una aplicación práctica en ese momento, condenaron a las celdas de combustible al anonimato por varios años.

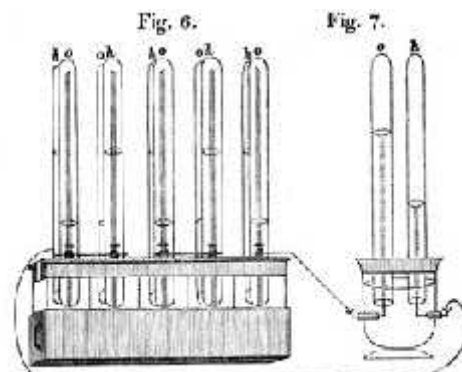


Figura 1.1. Bosquejo de W. Grove de una "batería de gas" publicado en 1843 [4].

En 1935, Francis T. Bacon retoma la investigación en celdas de combustible logrando desarrollar una celda de 1 kW en 1953 y una de 5 kW en 1959, operando a una potencia considerable utilizando presiones y temperaturas elevadas. Posteriormente Bacon sustituyó el electrolito ácido por hidróxido de potasio al 45 %, con lo que obtuvo rendimientos igual de buenos, pero sin los problemas de corrosión causados por el electrolito ácido. En esa época Len Niedrach y Tom Grubb comenzaron a utilizar membranas de intercambio catiónico, lo que dio origen a las actuales celdas PEM o de membrana de intercambio de protones. A partir de ese momento las celdas de combustible encontraron aplicación en el programa espacial de los Estados Unidos de America, sin embargo no se les consideró para aplicaciones terrestres hasta 1970. El esfuerzo en investigación y desarrollo tuvo sus primeros frutos en 1980 cuando la naval de Estados Unidos comenzó a utilizar celdas de combustible en submarinos. En 1993, Ballard Power Systems demostró el funcionamiento de un autobús y un auto con celdas de combustible, esto abrió el camino para que diversas compañías automotrices en todo el mundo invirtieran en investigación con el fin de desarrollar vehículos sin emisión de gases contaminantes. A la par de la tecnología de celdas de combustible para aplicaciones móviles se han desarrollado sistemas de mayor potencia para aplicaciones estacionarias, ejemplos de esto son las celdas de ácido fosfórico, las de carbonatos fundidos y las de óxidos sólidos [5].

En forma general las celdas de combustible están constituidas por un electrolito sólido, con un ánodo y un cátodo a cada lado. En el lado anódico ocurre la reacción de oxidación del combustible y en el lado catódico la reducción del oxidante. Las celdas de combustible se pueden clasificar en función de su electrolito, el cual define su temperatura de operación y en cierta medida su aplicación.

TABLA 1.1. PRINCIPALES TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE					
	MCFC	PAFC	PEMFC	SOFC	AFC
Electrolito	Sales de carbonatos fundidos	Ácido fosfórico líquido	Membrana de intercambio de protones	Óxidos metálico sólido	Hidróxido de potasio 30-35%
Temperatura de operación	600-1000 °C	150-200 °C	60-100°C	600-1000°C	100-250 °C
Combustible	H ₂ , Gas natural, propano, gas de rellenos sanitarios.	H ₂ (con tolerancia a 1.5 % de CO)	H ₂ (sensible a impurezas)	H ₂ con CO y CO ₂	H ₂ (sensible a impurezas)
Oxidante	CO ₂ /O ₂ /Aire	O ₂ /Aire	O ₂ /Aire	O ₂ /Aire	O ₂
Eficiencia (sin cogeneración)	45-60 %	35-50 %	35-50 %	45-60 %	50-70 %
Máxima	85 %	80 %	60 %	85 %	70 %

eficiencia (con cogeneración)					
Máxima potencia	2 MW	1 MW	250 Kw	220 kW	10 – 100 kW
Usos de subproductos	El calor de exceso se puede usar en la producción de vapor a alta presión.	Calentamiento residencial o de agua.	Calentamiento residencial o de agua	El exceso de calor se puede usar para calentar agua o producir vapor.	De uso en naves espaciales, genera agua caliente para la tripulación.

Datos de <http://fuelcellsworks.com>, <http://www.fuelcells.org>, <http://www.rmi.org/>

Existe además una subclase de celdas de membrana de intercambio de protones (PEM) en donde la variación es el combustible utilizado, tal es el caso de las celdas de oxidación directa de metanol (DMFC) y la celda de oxidación directa de ácido fórmico (DFAFC) con un rango de temperatura de operación de 20 a 80 °C y con aplicación esencialmente en dispositivos portátiles. Otro sistema de reciente investigación son las bioceldas o celdas microbianas. En este tipo de celdas el catalizador son bacterias (del lado anódico) capaces de convertir sustratos como glucosa, acetato e incluso agua de desecho en CO₂, protones y electrones. En condiciones aerobias las bacterias utilizan al oxígeno o nitratos como aceptores de electrones para la producción de agua, mientras que en una celda de combustible microbiana las bacterias se encuentran en condiciones anaerobias, lo que las obliga a utilizar como aceptor de electrones el ánodo de la celda. Estos electrones viajan por un circuito externo hasta llegar al cátodo donde ocurre la reducción de oxígeno [6].

Otra forma de clasificar las celdas de combustible es de acuerdo a su aplicación. Como puede observarse en la Figura 1.2, las celdas de membrana de intercambio de protones (PEM) tienen el rango de aplicación más amplio, de ahí que sea el sistema que más interés ha despertado y por esa misma razón aún hay varios retos tecnológicos por vencer para conseguir que estas celdas sean totalmente comerciales.

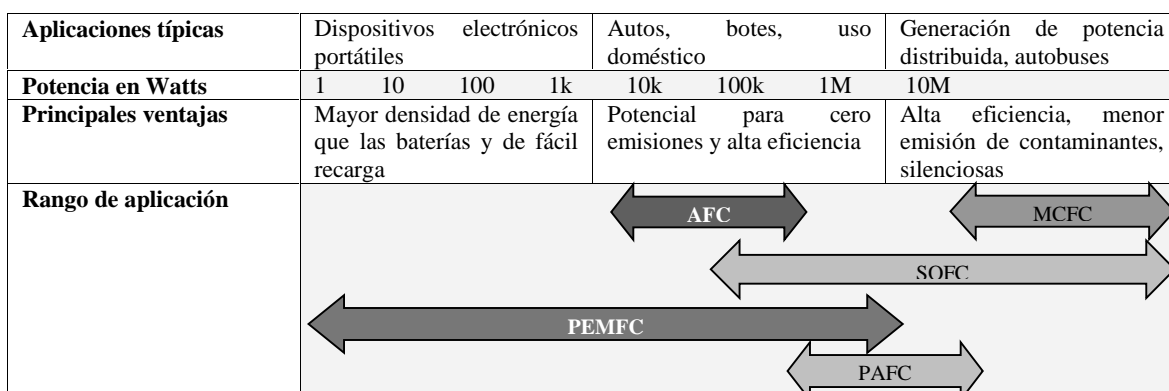


Figura 1.2. Clasificación de celdas de combustible en función de la potencia generada.

1.2 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO DE PROTONES (PEMFC)

La expresión más sencilla de tipo de celda está constituida por un ensamble membrana electrodo y dos platos terminales que tienen canales de flujo que distribuyen oxidante y combustible a cada electrodo. En la Figura 1.3 se muestra claramente cada elemento.

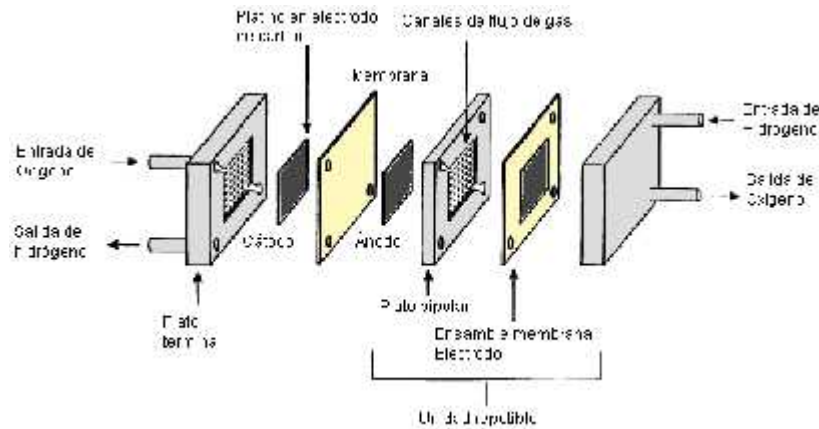
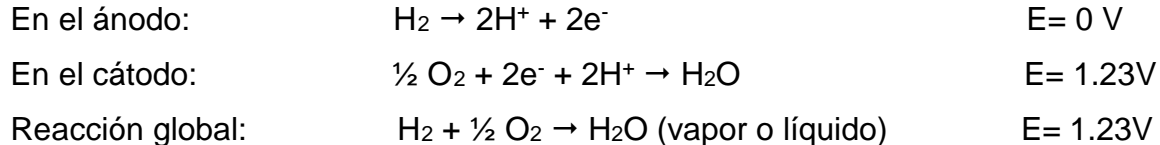


Figura 1.3. Celda de combustible tipo PEM.

Las reacciones que ocurren en el sistema son:



Termodinámicamente este sistema tendría un potencial de 1.23 V, desafortunadamente el potencial real es inferior debido a un conjunto de “irreversibilidades” que se explicarán más adelante.

Con el fin de obtener celdas de mayor potencia es común aumentar el número de unidades con lo cual se forman un apilamiento o “stack”, es decir, el potencial depende del número de celdas mientras que la corriente depende del área del electrodo. Cabe mencionar que en este texto se utilizará la palabra stack, del inglés, como sinónimo de apilamiento de celdas unitarias. A continuación se explicarán con mayor detalle los elementos de una celda PEM.

1.2.1 ENSAMBLE MEMBRANA-ELECTRODO.

Está constituido por una capa electrocatalítica y un difusor poroso colocados a cada lado de una membrana de intercambio de protones.

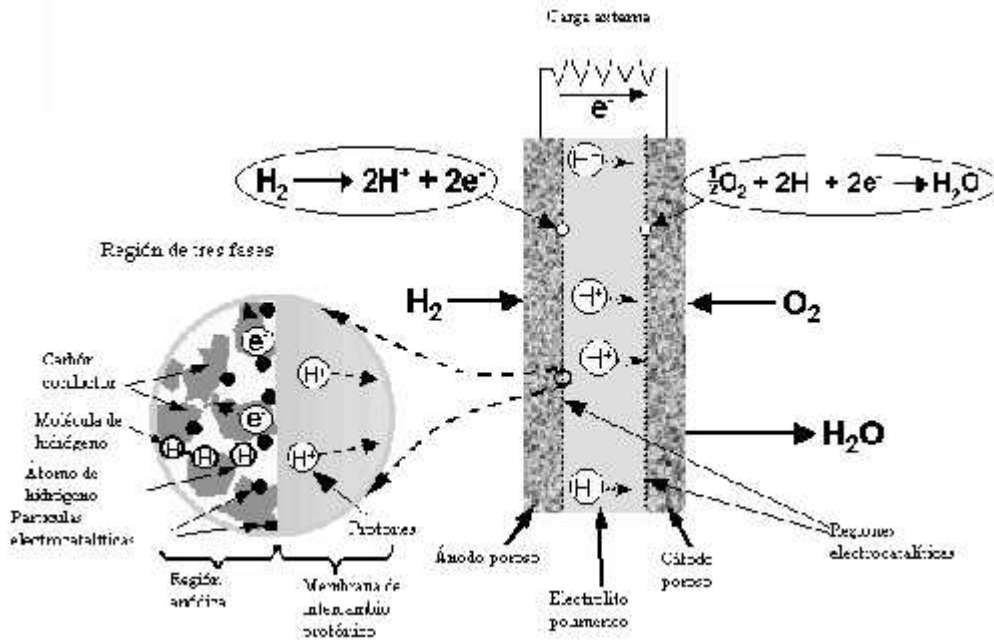


Figura 1.4. Ensamble membrana electrodo.

En la Figura 1.4 se muestra la llamada zona de tres fases, es decir, donde se encuentran juntos protones, electrones y gases. Los átomos de hidrógeno se oxidan al contacto con el platino, el electrón es transportado a través del carbono mientras que el protón viaja por el electrolito hasta el lado catódico. Comúnmente el electrocatalizador (platino), el soporte (carbono) y el electrolito, se depositan en una mezcla o tinta sobre la membrana o un difusor, por lo que se busca que en la técnica de depósito se logre obtener mayoritariamente la zona de tres fases en ambos electrodos, con el fin de disminuir las pérdidas energéticas por transporte.

1.2.2 MEMBRANA

La membrana que se utilice en una celda PEM debe tener una conductividad protónica alta, ser impermeable a los gases reactivos y además ser química y mecánicamente estable. La primera membrana catiónica de base orgánica fue desarrollada por William T. Grubb en 1959 [7], esto condujo posteriormente a la síntesis de la membrana perfluorosulfónica ácida (PFSA), que se usa en la actualidad en celdas de combustible PEM. Este material es un aislante eléctrico por lo que la conducción iónica ocurre a través de los grupos iónicos en la estructura del polímero. La membrana PFSA es esencialmente un copolímero de tetrafluoretileno (TFE) mejor conocido como Teflón y varios monómeros perfluorosulfonados. La membrana más utilizada es el Nafion[®] de DuPont, cuya estructura se muestra en la Figura 1.5. Otras

compañías han desarrollado materiales con el fin de evitar las debilidades del Nafion® y terminar con el monopolio de DuPont, algunas de estas membranas son el Flemion de Asahi Glass, Aciplex de Asahi Chemical, Dow Chemical y Primea de W. L. Gore.

En cuanto a la estructura del Nafion®, el grupo SO₃H está iónicamente unido al final de la cadena, de modo que realmente se tiene un ión SO₃⁻ con un ión H⁺. El grupo sulfónico ácido (SO₃H) es altamente hidrofílico, mientras que la estructura de Teflón es hidrofóbica. Se crean regiones hidrofílicas alrededor de los cúmulos de las cadenas sulfonadas, por esta razón este material puede absorber grandes cantidades de agua [8].

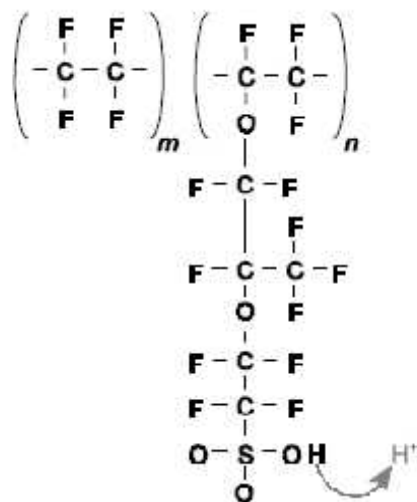


Figura 1.5. Estructura del Nafion® donde se observa las cadenas laterales conteniendo el grupo de intercambio protónico.

La conductividad protónica depende de la estructura de la membrana y su contenido de agua, el cual a su vez depende del estado físico del agua. Se ha demostrado que la membrana de Nafion equilibrada en agua líquida en ebullición, puede tomar más de 22 moléculas de agua por grupo sulfónico, mientras que toma solo 14 moléculas cuando se equilibra en vapor de agua. Con base en los estudios experimentales realizados de la variación de la conductividad con la temperatura y el contenido de agua, Springer [9] estableció la siguiente correlación.

$$\sigma = (0.005139)^m - 0.00326 \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (1.1)$$

donde κ es la conductividad iónica en S/cm, T es la temperatura (K) y λ_m es el contenido de agua entendido como moléculas de agua por grupo sulfónico.

La capacidad de absorción de agua de las membranas resulta un factor importante en el diseño de la celda y en el proceso de construcción del ensamble membrana electrodo, la razón de esto es que la membrana puede aumentar su espesor hasta en un 14% y presenta una expansión lineal de hasta 15% al ser equilibrada en agua en ebullición, mientras que a temperatura ambiente el cambio es del 10% en ambas dimensiones. Esta inestabilidad dimensional resulta un problema una vez depositada la tinta electrocatalítica pues esta debe ser una capa sin defectos superficiales.

1.2.2.1 TRANSPORTE Y BALANCE DE AGUA.

Se sabe que el transporte de agua de ánodo a cátodo ocurre por arrastre electro-osmótico, este parámetro está definido como el número de moléculas transportadas por cada protón y es función de la cantidad de agua en la membrana y la densidad de corriente producida. Este fenómeno ocasiona un gradiente de concentración a través de la membrana, lo que da lugar a la difusión de agua desde cátodo a ánodo.

Combinando estos métodos de transporte de agua y suponiendo que el gradiente de concentración es lineal a través de la membrana y asumiendo como positivo el transporte de ánodo a cátodo, es posible obtener la velocidad de flujo de agua ($N_{v,membrana}$ en unidades de mol/seg·cm²) por unidad de área en una celda

$$N_{v,membrana} = n_d \frac{i}{F} - D_w \left(\frac{C_{v,ca} - C_{v,an}}{t_m} \right) \quad (1.2)$$

donde n_d es el coeficiente de arrastre electro-osmótico, D_w (cm²/seg) es el coeficiente de difusión del agua en la membrana, t_m (cm) es el espesor de la membrana, F es la constante de Faraday, i es la densidad de corriente (A/cm²). C_v (mol/cm³) es la concentración de agua definida en función del contenido de agua (λ) y su valor se puede determinar por la ecuación 1.3 donde ρ es la densidad y M es el peso equivalente (M) de la membrana seca:

$$C_{v,an} = \frac{M_{m,sec a}}{M_{m,sec a}} \lambda_m \quad (1.3)$$

Zawodzinski [9] obtuvo, con base en resultados experimentales con Nafion 117, ecuaciones que permiten calcular el contenido de agua de la membrana (λ_m) en función del promedio del coeficiente de actividad (a) del agua en ánodo y cátodo.

$$\begin{aligned} \lambda_m &= 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36a^3 & 0 < a \leq 1 \\ \lambda_m &= 14 + 1.4(a - 1) & 1 < a \leq 3 \end{aligned} \quad (1.4)$$

A partir de los estudios de Zawodzinski [10], ha habido varias contribuciones [11-14] en la búsqueda de una correlación entre el valor de λ_m y el coeficiente de difusión del agua (D_w). Shimpalee [14], presenta la ecuación 1.5 con base en los datos experimentales de Zawodzinski y la contribución de Nguyen y Newman [11]. En esta ecuación D_{λ} es una función dependiente del contenido de agua en la membrana.

$$D_w = D_{\lambda} \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} D_{\lambda} &= 10^{-10} & \lambda_m < 2 \\ D_{\lambda} &= 10^{-10} (1 + 2(\lambda_m - 2)) & 2 \leq \lambda_m \leq 3 \\ D_{\lambda} &= 10^{-10} (3 - 1.67(\lambda_m - 3)) & 3 \leq \lambda_m \leq 4.5 \\ D_{\lambda} &= 1.250^{-10} & \lambda_m \geq 4.5 \end{aligned}$$

Todas estas ecuaciones forman parte del modelo completo de una celda de combustible. El equilibrio entre los dos procesos de transporte es de suma importancia en el desempeño de un stack (apilamiento) y como se verá más adelante depende de otros elementos de la celda y de las condiciones de operación.

1.2.3 ELECTRODOS

El electrodo es básicamente una capa compuesta por una mezcla de electrocatalizador, un sustrato conductor y un ionómero depositados a cada lado de la membrana. Existen varios métodos, para depositar esta tinta electrocatalítica [15,16],

que buscan que estos tres elementos estén en íntimo contacto. Estos métodos deben además proporcionar una porosidad de la capa lo suficientemente alta, como para permitir el flujo del combustible y del oxidante hacia la zona reactiva.

El electrocatalizador más comúnmente empleado en una celda PEM tanto para la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), como para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) es el platino (Pt). Es en este metal donde se llevan a cabo estas reacciones lo más eficientemente posible. En los inicios de las celdas PEM se utilizaban cantidades superiores a los 28 mg/cm², pero debido al alto costo del platino se han hecho numerosos esfuerzos en minimizar la cantidad depositada. Una de las aproximaciones consiste en disminuir el tamaño de la partícula de modo que se tenga un área electroactiva grande con menor cantidad de platino. Otra estrategia empleada desde los años 1990 es el uso de un soporte eléctricamente conductor, típicamente se usa el carbono Vulcan XC72R, de este modo se han logrado cargas de platino menores a 0.3 mg/cm². El uso del ionomero PFSA (Nafion) en la capa electrocatalítica no solo provee de una zona de transporte para los protones hasta la membrana, sino que también ayuda a incrementar el área superficial electroactiva, esto se hace mezclando el electrocatalizador, el soporte y una cantidad definida de Nafion disuelto en alcohol y agua. Zawodzinski [17] concluyó en su estudio que la cantidad óptima de Nafion en la capa electrocatalítica es de aproximadamente 28% en peso, Qi y Kaufman [18] concluyeron que para electrodos de baja carga de platino un 33% en peso de Nafion resultará en mayor potencia.

1.2.4 DIFUSOR DE GAS

Sobre la capa electrocatalítica se coloca un difusor de gas, que aunque no participa en la reacción tiene importantes funciones en la celda de combustible

- ✓ Distribuye los gases reactivos hacia toda el área electroactiva y no solo a aquella que se encuentra adyacente a los canales en los platos de flujo.
- ✓ Permite que el agua producto de la reacción en el cátodo llegue desde la capa electrocatalítica hasta los canales en los platos de flujo.
- ✓ Conecta eléctricamente la capa electrocatalítica con los platos de flujo, de modo que permite coleccionar la corriente generada.
- ✓ Conduce el calor generado por la reacción en el cátodo hasta el plato de flujo, de esta manera es posible disipar el calor del sistema.

- ✓ Provee al ensamble membrana electrodo de un soporte mecánico de modo que este no se deforme y obstruya los canales de flujo.

Estas funciones definen las características que debe tener este elemento [19]. Básicamente existen dos tipos de difusores, el papel de fibra de carbono (el más conocido es el Toray), y la tela de carbono. Ambos materiales han sido caracterizados [19] y comparados por Lee et al [20] en su efecto en una celda en operación, este trabajo consistió en estudiar las interacciones del tipo de difusor con el espesor del empaque y la compresión o torque en el cierre de la celda, concluyéndose que estos parámetros deben optimizarse en conjunto para lograr el mejor desempeño de la celda. Yun Wang [21] comparó estos materiales en condiciones experimentales de alta y baja humedad, concluyendo que en el primer caso (así como a altas densidades de corriente) con el uso de tela de carbono se logra un mejor rendimiento de la celda, debido a que tiene mayor permeabilidad que el papel de fibra de carbono, por tanto será más fácil que el agua generada por la reacción catódica llegue hasta los canales de las placas de flujo.

Como se explicó anteriormente, en el cátodo se produce agua y calor como subproductos, en muchas condiciones experimentales es posible que el agua se condense y se acumule en la celda, esto ocasiona una caída en el desempeño de la celda debido a que el oxígeno deberá superar la barrera de difusión que representa el agua para poder acceder al sitio de reacción. Una estrategia normalmente empleada es hacer hidrofóbico el difusor mediante la aplicación de teflón en una proporción de aproximadamente 15% [22], sin embargo se puede aplicar hasta un 30% sin afectar significativamente el desempeño. Este proceso se puede realizar solo en un lado del difusor por técnicas industriales como depósito por atomizado (spray) o en todo el difusor por inmersión en una disolución de teflón en la concentración de interés.

Otro tratamiento común es la aplicación de capas microporosas las cuales consisten en una mezcla de partículas de grafito o carbono y un polímero, generalmente teflón. Estas capas tienen como función facilitar el manejo de agua y reducir la resistencia al contacto eléctrico entre el difusor y la capa electrocatalítica. También en este caso existen varias técnicas de depósito.

Cualquiera que sea el material usado como difusor y el tratamiento que se le aplique, existen propiedades tales como la porosidad, la conductividad eléctrica en el plano y a través del plano, la compresibilidad, la permeabilidad y el ángulo de contacto,

que rara vez se determinan y sin embargo, resultan de gran importancia en condiciones de operación de estado estable y transientes lo cuál hace necesario prestar más atención en el diseño de este elemento.

1.2.5 PLACAS DE FLUJO.

Existen dos tipos de placas de flujo (también llamadas platos de flujo), monopolares y bipolares. Las primeras se usan en monoceldas y como placas finales en un stack de celdas, mientras que las placas bipolares funcionan como cátodo por un lado y como ánodo por el otro, por tanto, en sentido general, conectan eléctricamente celdas adyacentes en un stack.

Existen además otras funciones que debe cumplir una placa bipolar y de ellas se definen las propiedades mecánicas, físicas y químicas que debe cumplir el material del cual se fabrican.

- ✓ Conectan eléctricamente celdas adyacentes, por lo tanto deben ser eléctricamente conductoras ($>100 \text{ S/cm}$).
- ✓ Separan los gases reactivos de celdas adyacentes, por lo tanto deben ser impermeables a los gases en cuestión ($<2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{cm}^2\text{s}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y 3 atm).
- ✓ Proveen al sistema de un soporte mecánico, por lo tanto deben ser mecánicamente resistentes y en el caso de aplicaciones móviles se espera que sean también ligeras (1 Kg/kW).
- ✓ Deben ayudar a disipar el calor generado por la reacción, por lo tanto deben ser térmicamente conductoras ($>20 \text{ W/mK}$).
- ✓ Están expuestos a un medio oxidante por un lado y reductor por el otro, por tanto deben ser resistentes a la corrosión ($<16 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Todos estos parámetros han sido establecidos por el Departamento de Energía de los Estados Unidos de America para celdas en aplicación móvil [23], pero además se busca que el material no sea excesivamente costoso y que permita llevar el proceso de manufactura a la producción masiva, de modo que el stack de celdas de combustible sea económicamente competitivo con las actuales tecnologías de generación de energía.

Otra función de las placas de flujo de gran relevancia en el desempeño de la celda de combustible y del stack de celdas, es la distribución de los gases reactivos sobre toda la zona electroactiva y el drenado del agua producto de la reacción catódica, es por esto que las placas cuentan con un patrón de canales de flujo diseñados y dimensionados para cumplir este propósito. Aunque a nivel prototipo los diseños más frecuentemente empleados son el serpentín sencillo, canales paralelos y el interdigitado, existe una gran variedad de diseños evaluados [24] experimentalmente. A partir de los años 1990, se comenzó a emplear la simulación de dinámica de fluidos con el fin de evaluar teóricamente los diseños propuestos, hacer las mejoras necesarias y posteriormente evaluar experimentalmente la celda construida. Este tipo de herramientas permite a los desarrolladores avanzar más rápidamente, pues no es necesario construir cada propuesta de diseño y realizar numerosas pruebas para concluir respecto a los puntos fuertes y débiles del concepto.

1.2.6 PLACAS DE APRIETE.

Son las placas finales usadas para cerrar todo el sistema con un torque determinado y la ayuda de empaques a cada lado del ensamble membrana electrodo, véase Figura 1.3. Se requiere que los materiales con los que se construye este elemento soporten el estrés mecánico que representa mantener el cierre del stack diseñado, deben ser ligeros si se busca una alta densidad energética, químicamente estable ya que estará en contacto con los gases reactivos y deberá además aislarse eléctricamente. Los métodos más comunes de cierre son mediante tornillos que solo unen los platos terminales o que atraviesan todo el sistema. Aunque estos elementos no han recibido suficiente atención en el pasado, ha mantenido ocupados a algunos investigadores tanto en la selección de los materiales como en el diseño [25].

1.2.7 EMPAQUES

Los empaques o sellos se colocan a cada lado del ensamble membrana electrodo con el fin de evitar que los gases reactivos se mezclen o escapen a la atmosfera con la consecuente pérdida de presión y eficiencia. La principal razón para evitar que combustible y oxidante se encuentren en el mismo electrodo es que la reacción es exotérmica y la cantidad de calor generada es suficiente para perforar la membrana con lo que inutiliza el ensamble. Como el resto de los componentes en una celda de combustible, los empaques deben cumplir también ciertos requisitos [26]. El

material más comúnmente empleado es el silicón, sin embargo, si el material no cumple con la condición de ser inerte en el medio, es posible que su degradación cause alteraciones en el funcionamiento de la celda [27].

1.3 VENTAJAS Y RETOS TECNOLÓGICOS DE LAS CELDAS DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO DE PROTONES.

Las celdas de combustible tienen varias características que las hacen atractivas como dispositivos generadores de energía:

- ✓ Altamente eficientes: Son más eficientes que las máquinas de combustión interna por lo que su aplicación en vehículos es muy promisoria. También son más eficientes que las plantas generadoras de electricidad centralizada, por lo que su utilización en generación descentralizada de energía es actualmente una realidad.
- ✓ Cero emisiones: Al operar con hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante, los únicos subproductos de la reacción son agua y calor.
- ✓ Aunque el hidrógeno no está naturalmente disponible como combustible, es posible obtenerlo por electrólisis de agua con lo que no se generan contaminantes.
- ✓ Simplicidad: Como se explicó en la descripción de la celda y el stack, son sistemas muy sencillos. Están constituidos de unidades repetibles y sin partes móviles durante el funcionamiento, esto supone que los elementos están expuestos a menos desgaste y se espera que tengan un tiempo de vida útil prolongado.
- ✓ Son sistemas modulares: Significa que es posible reemplazar rápidamente unidades (monoceldas) dañadas o aumentar la potencia del stack añadiendo más unidades.
- ✓ Silenciosas: Realmente los únicos ruidos provienen de los sistemas auxiliares de acondicionamiento de energía.
- ✓ Tamaño y peso: Es posible diseñar los sistemas de acuerdo a la aplicación y potencia requeridas.
- ✓ Opera a bajas temperaturas por lo que es más segura para el usuario.

Se puede decir que las celdas de combustible tienen también desventajas, por ejemplo el alto costo debido a la falta de producción masiva. Otro problema es la poca abundancia de los electrocatalizadores. Por último el principal problema es la falta de generación de hidrógeno de manera rentable. Son varios los retos tecnológicos a vencer con el fin de hacer esta tecnología comercialmente viable y atractiva para los usuarios [28]. A continuación se describen brevemente cada uno de ellos:

1.3.1 DESEMPEÑO.

Lograr que el desempeño que se tiene en una monocelda sea el mismo cuando se tienen en un stack. Conseguir esto depende del diseño tanto de cada celda como del stack completo para asegurar que se distribuya el reactivo de manera uniforme a todas las unidades que conforman al stack.

Otro reto es lograr un desempeño aceptable en condiciones de operación que no representen una inversión energética, como por ejemplo, presurizar el sistema, aumentar la temperatura, pre-humidificar los gases reactivos y utilizar disipadores de calor externos. Todas estas actividades representan una pérdida energética al hacer el balance de operación global.

1.3.2 ELECTROCATALIZADORES.

El electrocatalizador que mejor ha funcionado tanto para la RRO como para la ROH es el platino, sin embargo, en el primer caso el sobrepotencial es muy grande a causa de la cinética de reacción varias veces más lenta que para la ROH, esto significa que es necesario desarrollar electrocatalizadores en los que la RRO sea tan rápida como la ROH. Por otro lado, la susceptibilidad del platino a envenenamiento por monóxido de carbono obliga a desarrollar electrocatalizadores que soporten la presencia de CO, o membranas que puedan funcionar a temperaturas donde la adsorción de CO disminuya, o métodos de obtención de hidrógeno que no generen a este contaminante.

1.3.3 PLACAS DE FLUJO.

En este sentido el reto está tanto en desarrollar diseños de canales que permitan a la placa de flujo desempeñar todas sus funciones de manera eficiente, como en los materiales de los que se han de fabricar y que deberán cumplir todos los objetivos propuestos por el DOE.

1.3.4 COSTO.

El elemento más costoso es el ensamble membrana electrodo seguido de las placas de flujo. En la siguiente tabla se muestran los costos en el 2005 y lo que se espera alcanzar en un futuro.

Elemento	Unidades	Año		
		2005	2010	2015
Stack	USD/kW	65	30	20
MEA	USD/kW	50	15	10
Carga de platino en ambos electrodos	mg/cm ²	0.7	0.3	0.2
Membrana (50 μm)	USD/m ²	200	40	40
Placa bipolar (2 mm)	USD/kW		6	4

Cabe aclarar que los precios presentados en la Tabla 1.2 no son el precio comercial de una celda, sino la proyección realizada por el Departamento de Energía de los Estados Unidos, considerando una producción anual de 500,000 unidades de 80 kW.

Los costos de manufactura más elevados son los de las placas de flujo debido a que generalmente se hacen de grafito, este material carece de la resistencia mecánica necesaria para la producción en masa, por tanto su uso solo es conveniente para la fabricación de prototipos.

1.3.5 DURABILIDAD.

Se espera que en aplicación móvil las celdas de combustible funcionen al menos 3,000 a 5,000 horas con una caída en potencia menor al 5%, mientras que para aplicación estacionaria se requieren al menos 40,000 horas, de las cuales 8,000 horas deben ser a una potencia mayor al 80% [29].

1.3.6 CONFIABILIDAD.

Debido a que el stack de celdas de combustible es modular, se espera que el sistema sea altamente confiable y sean más frecuente las fallas en sistemas auxiliares de acondicionamiento, sin embargo esto debe ser comprobado operando el stack en condiciones reales por periodos de tiempo prolongados con el fin de poder realizar un estudio de confiabilidad y fallas [31].

1.3.7 OPERACIÓN EN CONDICIONES EXTREMAS.

Se espera que las celdas funcionen adecuadamente en condiciones ambientales diversas, desde el frío extremo hasta el calor de un desierto. A nivel laboratorio se pueden simular estas condiciones y caracterizar el desempeño del sistema, de modo que se puedan establecer los componentes auxiliares de acondicionamiento de la celda para que esta opere correctamente [31].

1.3.8 SEGURIDAD.

La investigación en seguridad se ha centrado en la generación, almacenamiento y uso del hidrógeno, pues la experiencia que se tiene en celdas prueba que son sistemas muy seguros aún en el caso de una falla catastrófica [31].

Si bien la solución de estos problemas así como los relacionados con la generación, almacenamiento y distribución de hidrógeno, no garantiza la inmediata comercialización de las celdas de combustible, si las acerca en la competencia con otras tecnologías de generación de energía que no cuentan con las ventajas de una celda de combustible.

1.4 REFERENCIAS

1. J. Rifkin. (2008) Liderando la Tercera Revolución Industrial. En: 1ª conferencia internacional sobre nueva cultura urbana. Valencia, España. Disponible en <http://nuevaculturaurbana.org/pdfs/pdf0.pdf>. Consultada en septiembre 2008.
2. C. Greenwood, A. Hohler, G. Hunt, M. Liebreich, V. Sonntag-O'Brien, E. Usher (2007) *Global Trends in Sustainable Energy Investment 2007: Analysis of Trends and Issues in the Financing of Renewable Energy and Energy Efficiency on OECD and Developing Countries*. In: United Nations Environment Programme and New Energy Finance. Disponible en http://sefi.unep.org/fileadmin/media/sefi/docs/publications/SEFI_Investment_Report_2007.pdf. consultada en septiembre 2008.
3. A. R. Ballesteros, J. Coequyt, M. Furtado, J. Inventor, W. Krewitt, D. Mittler, O. Schafer, S. Simon, S. Teske, A. Zervos (2007). *Future Investment: A Sustainable Investment Plan for the Power Sector to Save the Climate*. Consejo Europeo de Energía Renovable y Greenpeace. Disponible en

<http://www.energyblueprint.info/fileadmin/media/documents/PressReleases/FutureInvestment.pdf>. consultada en septiembre 2008.

4. U. Bossel (2000) The Birth of the Fuel Cell 1835-1845 European Fuel Cell Forum, Switzerland.
5. Juan A. López Sastre, J. Israel Díaz García, Cristina Romero-Ávila García. La Pila de Combustible. Universidad de Valladolid, Secretario de Publicaciones e Intercambio Editorial, España 2004.
6. Microbial Fuel Cells. *From waste to power in one step!* <http://www.microbialfuelcell.org/> consultada en septiembre 2008
7. W.T. Grubb, *Proceedings of the 11th Annual Battery Research and Development Conference*, PSC Publications Committee, Red Bank, NJ, p. 5, 1957; U.S. Patent No. 2,913,511, 1959.
8. F. Barbir (2005) PEM Fuel Cells. Theory and Practice. Elsevier Academic Press, U. S. A.
9. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld (1991) *J. Electrochem. Soc.* 138:2334.
10. T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. Sillerud, S. Gottesfeld (1991) *J Phys Chem* 95:6040.
11. Trung V. Nguyen, Ralph E. White (1993) *J Electrochem Soc* 140: 2178.
12. S. Dutta, S. Shimpalee, J. W. Van Zee (2000) *J App Electrochem* 30:135.
13. Dannenberg, Ekdunge, Lindbergh (2000) *J App Electrochem* 30:1377.
14. S. Shimpalee, S. Dutta, J. W. Van Zee (2001) *Int. J. Heat Mass Transfer* 44:2029.
15. S. Lister, G. McLean (2004) *J Power Sources* 130: 61.
16. G. Hinds (2005). Preparation and characterization of PEM fuel cell electrocatalysis: A Review. National Physical Laboratory Report. Inglaterra.
17. F. Uribe, T. Zawodzinski, J. Valerio, G. Bender, F. Garzon, A. Saav, T. Rockward, P. Adcock, J. Xie, E. Smith. Fuel cell electrode optimization for operation on reformat and air. Proc. 2002 Fuel Cells Lab R&D Meeting, DOE Fuel Cells for Transportation Program. Golden, CO, Mayo 9 (2002)
18. Z. Qi, A. Kaufman (2003) *J Power Sources* 113:37.
19. M. F. Mathias, J. Roth, J. Fleming, W. Lehnert (2003) En: *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals and Applications*, Volumen 3. Editado por Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. John Wiley & Sons, Inglaterra.
20. W. Lee, C. Ho, J. W. Van Zee, M. Murthy (1999) *J. Power Sources* 85:45.

21. Yun Wang, Chao-Yang Wang, K. S. Chen (2007). *Electrochim. Acta* 52:3965.
22. V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez (1996). *J App Electrochem* 26:297.
23. U. S. Department of Energy (2000), *Transportation Fuel Cell Power Systems, 2000 Annual Progress Report*. U. S. Department of Energy, Washington, D. C.
24. Xiangou Li, Imran Sabir (2005) *Int J Hydrogen Energy* 30:359.
25. Ji-Seok Kim, Jeong-Bin Park, Yun-Mi Kim, Sung-Hoon Ahn, Hee-Young Sun, Kyung-Hoon Kim, Tae-Won Song (2008). *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 9:39.
26. Larry Frisch (2003). Dow Corning Corporation. PEMFC Stack Sealing Using Silicone Elastomers. SAE TECHNICAL PAPER SERIES 2003-01-0801.
27. M. Schulze, T. Knöri, A. Schneider, E. Gülzow (2004). *J Power Sources* 127:222.
28. Basic Research Needs for the Hydrogen Economy. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage, and Use. May 13-15 (2003). disponible en: <http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf>, consultada en agosto del 2004.
29. Wolfgang Schmittinger, Ardalan Vahidi (2008). *J Power Sources* 180:1-14.
30. E. J. Carlson, P. Kopf, J. Sinha, S. Sriramulu, Y. Yang (2005). Cost Analysis for PEM Fuel Cell Systems for Transportation. Reporte para el National Renewable Energy Laboratory del U. S. Department of Energy. Septiembre. Disponible electrónicamente en <http://www.osti.gov/bridge> bajo la clave: NREL/SR-560-39104.
31. F. Barbir. Technical Challenges in PEM fuel cell development. *Hydrogen Energy Progress XII, Proceedings of the World Hydrogen Energy Conference, Buenos Aires, June 21-26 (1998)*.

2 DURABILIDAD, CONFIABILIDAD Y ESTABILIDAD

Para que cualquier dispositivo resulte atractivo al consumidor debe tener dos características importantes: ser confiable y tener un periodo de vida útil razonablemente prolongado. La confiabilidad es una medida del tiempo que un sistema será capaz de operar sin fallas y sin necesidad de reparación o mantenimiento. Este tipo de análisis no solo se realiza una vez que el producto está terminado, sino desde la etapa de desarrollo conceptual donde se pueden identificar puntos débiles, en la etapa preliminar o de selección de materiales, donde es importante contar con la información respecto al estrés al que estará expuesto el sistema y una vez fabricado el producto, donde se evalúa su desempeño identificando de nuevo los puntos débiles. La etapa de manufactura requiere también de un estudio de confiabilidad respecto a la calidad del producto y su posible daño por transporte o almacenamiento. Finalmente se considera el mantenimiento, donde la confiabilidad se convierte en una medida de la disponibilidad estimada, es decir, cuanto tiempo puede el sistema operar una vez que ha alcanzado el tiempo de vida útil previsto, y a partir del cual puede fallar y ser reparado cierto número de veces. Este tipo de análisis completo no es posible aún en el caso de las celdas de combustible. Se han hecho estudios en operación continua con el fin de conocer el tiempo de vida útil sin necesidad de mantenimiento, sin embargo, es necesario desarrollar protocolos de prueba acelerados que permitan rápidamente obtener información que ayude en la optimización del sistema.

Se han establecido características que las celdas de combustible deben cumplir para ganar credibilidad comercial. Para aplicación estacionaria los objetivos son los siguientes [1]:

- Durabilidad mínima del sistema, 40,000 horas.
- 8000 horas de servicio ininterrumpido a 80% de su potencia.
- Balance de planta con un periodo de vida útil de 25 años o más.
- Disponibilidad (relación entre las horas de funcionamiento de un generador de energía y las horas que se espera que funcione dicho generador) del 90% o mayor

Para una celda en aplicación automotriz se espera que tenga una vida útil de 5000 horas con degradación de potencia menor al 5% [2].

Con respecto a un stack de celdas de combustible se pueden establecer las siguientes definiciones:

La durabilidad del stack es la capacidad de una celda para resistir los cambios en el desempeño. Esta degradación no conduce a una falla catastrófica pero es irreversible, ejemplo de esto es la contaminación iónica de la membrana y la aglomeración del electrocatalizador.

La confiabilidad del stack, se relaciona con los modos de falla que originan fallas mecánicas, como por ejemplo, fracturas en las placas, un mal sellado, o el cierre no homogéneo de la celda.

La estabilidad del stack es una medida de su capacidad de recuperación de una disminución en potencial o densidad de corriente, y comúnmente es resultado de una contaminación reversible de los electrodos, un manejo inadecuado de la humedad en la membrana, ya sea un exceso o carencia [3].

Si bien el deterioro de la celda no puede evitarse del todo, es útil conocer cuales son las causas de falla, los mecanismos y los efectos de falla. Una *causa de falla* puede ser un proceso físico o químico, por ejemplo, un defecto de diseño, un defecto de calidad, una mala aplicación de algún elemento, o cualquier evento que de origen al proceso físico por el cual el deterioro progresa hasta llegar a generar la falla del dispositivo. Un *modo o mecanismo de falla*, es la forma en la cual la falla se observa, se puede describir en términos físicos o técnicos y es posible que el usuario no detecte los síntomas de la falla. El *efecto de falla*, se define como aquel que puede ser notado por el usuario final [4]. En el caso de una celda de combustible la degradación del potencial es el efecto observable mediante una curva de polarización (E vs I), la cual se explicará en la sección 2.1 [5].

En la Tabla 2.1 se muestra un resumen de modos y causas de falla en un stack [3, 6].

TABLA 2.1. MODOS Y CAUSAS DE FALLA EN UN STACK DE CELDAS DE COMBUSTIBLE.	
MODO DE FALLA	CAUSAS POTENCIALES
Falla catastrófica.	<ul style="list-style-type: none">Perforaciones resultado de defectos de formación y propagación (defectos en el proceso de manufactura del ensamble membrana electrodo (MEA) o ensamble de la celda y propagación acelerada por

	<p>presión).</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Formación de perforaciones a causa de deshidratación y el estrés mecánico asociado [7,8]. ▪ Penetración del material de electrodo a través de la membrana (corto circuito). ▪ Degradación de los empaques [9]. ▪ Fractura de las placas bipolares y terminales. ▪ Ciclos térmicos y de presión. ▪ Altos niveles de contaminantes.
Degradación-pérdida aparente de actividad electrocatalítica.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pérdida de área superficial [9-12]. ▪ Pérdida de material electrocatalítico. ▪ Bajos niveles de contaminantes enlazados a los sitios activos (provenientes de los reactivos u otros componentes en la celda) [9]. ▪ Pérdida de tolerancia al gas de reformado. ▪ Degradación o contaminación del Nafion en contacto con sitios activos, convirtiéndolos en inactivos [9], [13,14]. ▪ Corrosión del carbono que soporta al electrocatalizador [11,12].
Degradación-pérdida de conductividad (incremento de la resistencia óhmica en la membrana o stack).	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Niveles bajos de contaminación por cationes, lo cuál cambia las propiedades de arrastre electro-osmótico reduciendo la conductividad del protón [13]. ▪ Degradación del polímero [8,9]. ▪ Corrosión de las placas bipolares y terminales, aumentando de la resistencia al contacto eléctrico [15,16]. ▪ Ciclos térmicos y de hidratación que generan los ciclos de estrés mecánico, resultando en la delaminación de la membrana y el electrocatalizador [8,13].
Degradación-disminución de la velocidad de transferencia de masa de los reactivos.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Degradación del polímero en la capa electrocatalítica, cambiando las características de remoción de agua y el tamaño del poro. ▪ Degradación de los materiales del electrodo. ▪ Compactación de la capa difusora de gases debido a estrés mecánico [17]. ▪ Cambios químicos en la superficie de la capa de difusión y el carbono soporte del electrocatalizador, dificultando la remoción de agua.

Estos modos de falla tienen diferente impacto en el desempeño de la celda, por lo que primero es necesario determinar cuales son las causas que conducen a una degradación irreversible del funcionamiento de la celda, para prevenir la falla en la operación de la misma.

Las siguientes son algunas causas comunes de degradación que no conducen a un fallo catastrófico a corto plazo, pero que sin embargo, pueden acelerar varios mecanismos de falla.

1. Cualquier falta de uniformidad en el diseño de la celda, del diseño de los canales de flujo o ensamble de la celda lo cual puede acelerar uno de los mecanismos de falla en un área localizada del ensamble membrana electrodo (MEA), con la consecuente degradación no uniforme y falla del MEA.
2. Ciclos térmicos, de presión, hidratación, arranque y paro o carga, pueden originar estrés mecánico y acelerar varios mecanismos de falla.
3. Un pobre manejo del agua (inundación o deshidratación), o simplemente la presencia de agua líquida puede acelerar ciertos modos de falla. El agua puede además actuar como un medio de transporte de contaminantes [8].

Algunos problemas de estabilidad pueden ser causados por un mal diseño o control operacional. La inestabilidad del sistema puede ser más frecuente con el tiempo y ser independiente de una degradación observable, en la Tabla 2.2 se muestran las causas probables de inestabilidad.

TABLA 2.2. CAUSAS PROBABLES DE INESTABILIDAD			
PROBLEMA	CAUSA	EFECTO POTENCIAL OBSERVABLE	CORRECCIÓN OPERACIONAL
Inundación.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cambios en las condiciones ambientales. ▪ Cambios químicos en la superficie de la capa electrocatalítica y el difusor, o difusión de agua del cátodo al ánodo. ▪ Daño mecánico en la capa de difusión, debido a ciclos térmicos o de presión. 	Caída acelerada del potencial a altas densidades de corriente.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Purga o limpieza. ▪ Incrementar el flujo de reactivo al cátodo o al ánodo. ▪ Disminuir el nivel de humedad de los gases reactivos. ▪ Cambio en el balance de presión ánodo/cátodo. ▪ Manejo de gradientes

	<ul style="list-style-type: none"> Impurezas en los canales de flujo. 		térmicos en el stack.
Deshidratación.	<ul style="list-style-type: none"> Cambios en las condiciones ambientales. Cambios químicos en la superficie de la capa electrocatalítica y el difusor. 	Aumento en la resistencia de la membrana.	<ul style="list-style-type: none"> Incrementar los niveles de humedad de los reactivos. Cambio en el balance de presión ánodo/cátodo Manejo de gradientes térmicos en el stack.
Contaminación del electrocatalizador con CO.	<ul style="list-style-type: none"> Presencia de contaminantes en los reactivos alimentados. 	Pérdida de actividad electrocatalítica.	<ul style="list-style-type: none"> Alimentar aire al ánodo. Purgar el ánodo con aire o hidrógeno puro. Ciclo rápido de potencial.
Contaminación del MEA.	<ul style="list-style-type: none"> Presencia de contaminantes en los reactivos alimentados. 	Pérdida de actividad electrocatalítica y aumento en la resistencia de la membrana.	<ul style="list-style-type: none"> Purgar el ánodo o el cátodo con aire. Mejorar la calidad del filtro de los reactivos. Ciclo rápido de potencial.

Todos los materiales de los distintos tipos de celdas de combustible son susceptibles de degradación, corrosión o cualquier otra falla en condiciones de operación continua. En el caso de las celdas de combustible intercambio protónico (PEM), es de interés para el tiempo de vida útil de la celda, la degradación de la membrana, de la estructura del electrodo, la corrosión en las placas bipolares y el efecto en el electrocatalizador del combustible obtenido por reformado. La degradación del desempeño de la celda es un reto que se debe vencer si se desea que los estos dispositivos logren su comercialización a gran escala. Actualmente los problemas de durabilidad se estudian simplemente operando las celdas por periodos muy largos, consecuentemente, los datos son analizados una vez que se ha llegado a un punto de falla. Las conclusiones se basan en datos reales pero limitados en cuanto a los materiales utilizados, y sin una comprensión de los mecanismos de falla. Aunque ocasionalmente se realizan esfuerzos para hacer lo opuesto, para la celda de combustible no existen pruebas de vida útil o degradación aceleradas del todo válidas, es decir, no existe aún una norma de calidad certificada.

Como se mencionó anteriormente, la forma en que la degradación de la celda de combustible es detectable por el usuario, es mediante los cambios en su desempeño, es decir, mediante una curva de polarización (E vs I). Para explicar como esto es posible, es necesario hacer una descripción detallada de dicha curva, aclarando que de esta forma se evidencia el efecto pero no es posible discernir entre las probables causas de inestabilidad o falla, para hacer esto es necesario complementar el análisis con estudios específicos a las posibles causas.

2.1 DESEMPEÑO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

La evaluación del desempeño de una celda de combustible en forma global, desde el punto de vista práctico, puede consistir simplemente en una curva corriente-potencial. El análisis de la curva puede evidenciar problemas como la resistencia interna, mezcla de gases a través del electrolito y de transporte de masa, sin revelar de manera particular lo que está ocurriendo. Para conocer los detalles específicos del comportamiento del electrocatalizador, de la distribución de los reactantes, etc. Es necesario aislar el componente y realizar estudios dirigidos al problema empleando las técnicas adecuadas [18].

Una curva corriente potencial, también llamada curva de polarización es el resultado de un experimento realizado bajo condiciones de corriente continua. En la Figura 2.1 se ilustra una curva de polarización con caídas de voltaje por irreversibilidades, y se presenta también la curva que corresponde al proceso termodinámico reversible.

Lo primero que se observa en esta curva es que el potencial a circuito abierto experimental es mucho menor que el teórico. El potencial reversible a circuito abierto de una celda tipo PEM en condiciones estándar es de 1.229 V, sin embargo, en la realidad raramente se observan potenciales superiores a 1.0 V. Estas pérdidas de potencial son frecuentemente llamadas polarización, sobrepotencial o sobrevoltaje (η), y se clasifican en:

1. **Polarización por activación (η_{act}).**- Ocurre cuando la velocidad de una reacción electroquímica en la superficie de un electrodo es controlada por una lenta cinética, es decir, la polarización por activación está directamente relacionada con las velocidades de las reacciones electroquímicas. En el caso de una reacción electroquímica con $\eta_{act} \geq 50 -100$ mV, η_{act} es descrito por la

forma general de la ecuación de Tafel [19]. En una celda que opera con H_2/O_2 , el sobrepotencial de la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) es muy pequeño, típicamente de 20-30 mV para corrientes operacionales, mientras que para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) es de 500 mV o mayor. Por lo tanto, la curva de polarización para la celda es prácticamente coincidente con la curva para el cátodo donde se reduce el oxígeno [18].

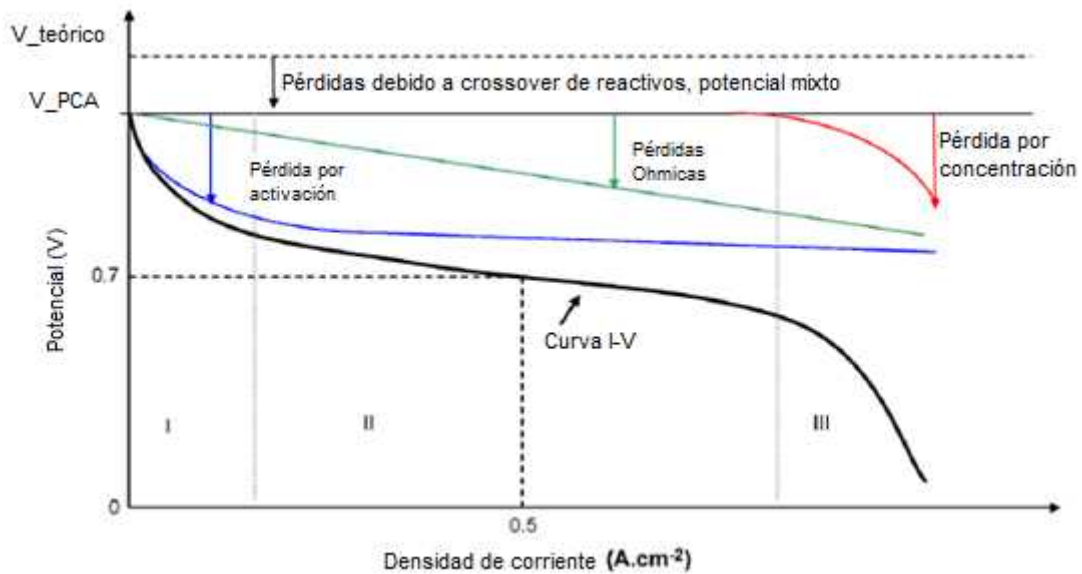


Figura 2.1. Curva de polarización teórica y experimental de una celda de combustible [20].

2. **Polarización óhmica (y_{ohm}).**- Este fenómeno se debe a la resistencia al flujo de los iones en el electrolito, a la resistencia eléctrica de los materiales de la celda y a las varias interconexiones. Estas pueden disminuirse reduciendo la distancia entre electrodos e incrementando la conductividad iónica del electrolito. Los electrodos y electrolito obedecen la ley de Ohm. En el caso de una celda PEM, la conductividad iónica del electrolito es función principalmente del contenido de agua y de la temperatura de la celda [21].
3. **Polarización por concentración (y_{conc}).**- Conforme el reactivo se consume por la reacción electroquímica que ocurre en el electrodo, el potencial de la celda comienza a caer debido a que la concentración del gas en la zona de reacción disminuye. Este gradiente de concentración puede originarse por una lenta difusión del gas en los poros del electrodo, la disolución de los reactivos y

productos dentro y fuera del electrolito, o la difusión de los reactivos y productos a través del electrolito hacia y desde el sitio de reacción [19].

Considerando todos estos sobrepotenciales, el potencial real de la celda se expresa como:

$$E_{celda} = E - \gamma_{act} - \gamma_{ohm} - \gamma_{conc} \quad (2.1)$$

siendo E, el potencial termodinámico de la celda calculado mediante la ecuación de Nernst.

La meta de quienes trabajan en el desarrollo de celdas de combustible, es minimizar estas pérdidas de potencial, lo cuál puede conseguirse mediante modificaciones al diseño de la celda, por ejemplo, en la estructura del electrodo, sintetizando mejores electrocatalizadores, desarrollando electrolitos con una mayor conductividad, componentes más delgados, etc. Para un diseño en particular, puede mejorarse el desempeño de la celda modificando las condiciones de operación, por ejemplo, aumentando la presión y la temperatura, disminuyendo las impurezas que puedan portar los gases reactivos, etc. Sin embargo, para cualquier tipo de celda, existe un compromiso entre lograr un mayor desempeño operando a temperaturas y presiones altas, y los problemas asociados con la estabilidad y durabilidad de los componentes de la celda [19].

En la Tabla 2.3, se listan las causas de degradación del desempeño de la celda de combustible con relación a los tres factores que lo controlan, cinéticos, óhmicos y transporte de masa, además de una categoría adicional en la que se incluyen causas que no se han asociado aún (por falta de información) a ninguno de los tres factores [6]. En la Tabla 2.3 se muestran solo las causas primarias de degradación, pero en muchos casos pueden ocurrir efectos secundarios o de orden superior. Por ejemplo, la contaminación de la membrana con iones metálicos, provenientes de la corrosión de las placas de flujo y placas terminales o elementos periféricos, incrementa la resistencia, lo cual degrada el desempeño de la celda. Sin embargo esos iones metálicos también incrementan el valor del coeficiente de arrastre electro-osmótico, como resultado se afecta el balance agua entre ánodo y cátodo, derivando en un aumento en la polarización por transporte de masa.

TABLA 2.3. CAUSAS DE DEGRADACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LA CELDA

TIPO DE PÉRDIDA DE DESEMPEÑO	CINÉTICA	ÓHMICA	TRANSPORTE DE MASA	NO IDENTIFICADO
CAUSA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Coalescencia de la partícula de electrocatalizador. ▪ Envejecimiento del electrocatalizador, por ejemplo, disolución preferencial en una aleación. ▪ Deficiencia del reactivo durante la operación. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Disolución de la membrana. ▪ Pérdida de grupos sulfónicos. ▪ Contaminación de la membrana. ▪ Crecimiento de película pasiva en la superficie de las placas bipolares. ▪ Compresión del MEA. ▪ Descomposición de los grupos sulfónicos a causa de altas temperaturas. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Contacto con agua líquida por un periodo prolongado. ▪ Cambio en la hidrofobicidad del substrado del electrocatalizador. ▪ Gases reactivos secos. ▪ Contaminación de la membrana. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Impurezas de los reactivos. ▪ Deficiencia de los reactivos durante la operación (bloqueo por agua). ▪ Descomposición del PTFE.

Varias de las causas de degradación mostradas en este cuadro pueden asociarse a las placas de flujo, tanto a las propiedades físicas y mecánicas del material con el que se construyen como con el diseño de los canales de flujo, de ahí que este elemento sea el objeto de estudio de esta tesis.

Existen varias técnicas de análisis in-situ y ex-situ para identificar mecanismos de degradación y sus causas, esto ha permitido proponer estrategias para mitigar estos efectos, sin embargo, es importante tener en cuenta que: *“No es posible cambiar solamente un parámetro en la celda de combustible, ya que al cambiar un parámetro se causan variaciones en al menos dos parámetros más, y al menos uno de ellos tiene un efecto contrario al esperado.”* [22], esto evidencia la necesidad de comprender los mecanismos de degradación considerando los efectos primarios y los de orden superior en el desempeño de la celda.

2.2 REFERENCIAS

1. A. Dicks, A. Siddle (2000) *J. Power Sources* 86:316.
2. Progress Report for Fuel Cell Power Systems- FY 2000, US Department of Energy, Office of Transportation Technology, October 2000. Washington DC. U. S. A. Disponible electrónicamente en: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/12.pdf>
3. M. Fowler, J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge (2003) En: *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals and Applications*, Volumen 3. Editado por Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. John Wiley & Sons, Inglaterra.
4. Potential Failure Mode and Effects Analysis in Design (Design FMEA) and Potential Failure Mode and Effects Analysis in Manufacturing and Assembly Processes (Processes FMEA) Reference Manual. SAE International, 2000.
5. M. Fowler, J. C. Amphlett, R. F. Mann, B. A. Peppley, P. R. Roberge (2002) *J. New. Mat. Electrochem. Systems* 5:255.
6. D. P. Wilkinson, J. St-Pierre (2003) En: *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals and Applications*, Volumen 3. Editado por Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. John Wiley & Sons, Inglaterra.
7. Wen Liu, Kathy Ruth, Greg Rusch (2001) *J. New. Mat. Electrochem. Systems* 4:227.
8. S. Kundu. M. W. Fowler, L. C. Simon, S. Grot (2006) *J. Power Sources* 157:650.
9. M. Schulze, T. Knöri, A. Schneider, E. Gülzow (2004) *J. Power Sources* 127:222.
10. Kazuaki Yasuda, Akira Taniguchi, Tomoki Akita, Tsutomu Ioroi, Zyun Siroma (2006) *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8:746.
11. P. J. Ferreira, G. J. la O, Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H. A. Gasteiger (2005) *J. Electrochem. Soc.* 152:A2256.
12. E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet (2007) *J. Electrochem. Soc.* 154:B96.
13. J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, S. Knights, M. Bos (2000) *J. New. Mat. Electrochem. Systems* 3:99.
14. A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco. L. Giorgi (2003) *Electrochim. Acta* 48:1543.
15. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, S. J. Rowen (2000) *J. App Electrochem.* 30:101.
16. H. Wang, M. A. Sweikart, J. A. Turner (2003) *J. Power Sources* 115: 243.
17. Woo-kum Lee , Chien-Hsien Ho, J.W. Van Zee, Mahesh Murthy (1999). *J. Power Sources* 84:45.

18. E. R. González, E. A. Ticianelli, H. M. Villullas (2003) En: Electroquímica y electrocatálisis, Vol 1b, Editado por Nicolás ALONSO-VANTE. Editorial Ciudad Educativa. Buenos Aires, Argentina.
19. Fuel Cell Handbook (Fifth Edition) By EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation. Disponible en : <http://www.fuelcells.org/fchandbook.pdf> Consultada en 2004.
20. N. Yousfi-Steiner, Ph. Mocotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, A. Aslanides (2008) J. Power Sources 183:260.
21. M. M. Mench, Chao-Yang Wang and S. T. Thynell (2001) Int. J Transport Phenom 3:151.
22. F. Barbir (2005) PEM Fuel Cells. Theory and Practice. Elsevier Academic Press, U. S. A.

3 PLACAS DE FLUJO

3.1 MATERIALES

Comúnmente las placas bipolares se construyen de grafito debido a su estabilidad química, sin embargo las propiedades mecánicas de este material no son suficientemente buenas para fabricar las placas en cantidades industriales, además de que no se les puede reducir en espesor, lo que incrementa el tamaño de la celda. En la selección de materiales para placas de flujo no solo es importante la resistencia a la corrosión en celda de combustible, sino también su conductividad eléctrica particularmente en el contacto con los difusores de gas y su conductividad térmica y coeficiente de expansión térmica.

En la búsqueda de sustitutos del grafito se han evaluado composites de polvo de grafito y resinas termoplásticas y termoestables, estos materiales son apropiados en la manufactura de placas por inyección o moldeo y son muy estables en el ambiente de celda de combustible. La desventaja de los composites es que la composición es un equilibrio entre lograr una buena resistencia mecánica y una buena conductividad eléctrica. Ballard ha patentado placas formadas por una lámina metálica entre dos hojas de grafito, este concepto combina la resistencia a la corrosión del grafito, con la impermeabilidad y la rigidez estructural del metal [1].

Entre los materiales metálicos estudiados se encuentran el aluminio, el titanio, el níquel y algunos aceros inoxidable. El titanio posee una excelente resistencia a la corrosión gracias a la formación de una capa protectora de óxido de titanio, la cuál desafortunadamente es eléctricamente aislante, lo que representa una caída de potencial por resistencia óhmica. Para resolver este problema se aplican recubrimientos de nitruro de titanio u otros metales nobles, en este caso como en cualquier recubrimiento, es importante lograr una superficie homogénea puesto que las áreas desprotegidas se oxidan rápidamente. Otra desventaja del titanio como tal es su alto costo comparado con el acero inoxidable austenítico por lo que los estudios de recubrimientos con nitruros de titanio generalmente tienen un acero como sustrato [2-6]. El aluminio tiene casi las mismas ventajas y desventajas que el titanio, a excepción del costo el cual es mucho menor para el primero. Requiere también recubrimientos de metales como oro, platino y paladio, por lo que económicamente deja de ser una opción atractiva [7,8].

El acero inoxidable es relativamente económico, tiene buena resistencia mecánica, muy baja permeabilidad a los gases y es resistente a la corrosión. Este material debe su propiedad de “inoxidable” a la presencia de cromo en concentración mayor al 11% el cual forma un óxido (Cr_2O_3) muy estable y eléctricamente aislante, esto desde luego representa una caída óhmica por resistencia al contacto interfacial con el difusor [9]. Se han estudiado diferentes aceros inoxidables con y sin recubrimiento, en el último caso buscando el material que desarrolle una capa protectora que sea suficientemente delgada para no significar una resistencia eléctrica muy grande. Los estudios demuestran que esto se relaciona directamente con la composición del material y que aquellos con mayor concentración de cromo y níquel desarrollan una capa pasiva más delgada y se estabilizan más rápidamente [10-14].

En cuanto a los nitrurados, se han estudiado varias técnicas de depósito como PVD (physical vapor deposition) [3], por plasma [15] y térmico [16-19]. Este último ampliamente estudiado por J. Turner y colaboradores, permite obtener un depósito libre de defectos, pero tiene la desventaja de la fuerte dependencia del sustrato, lo cual dificulta el control de la morfología y composición del nitruro formado.

Una aproximación muy poco explorada es la modificación superficial con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión o de aumentar el ángulo de contacto del material con el agua, es decir, aumentar su hidrofobicidad. En este sentido Shuo-Jen Lee [20, 21] en el año 2004 publicó un tratamiento al acero inoxidable 316 que consiste en la disolución selectiva para formar una capa pasiva enriquecida en cromo. En pruebas de corrosión, el espécimen tratado tiene una menor densidad de corriente de corrosión así como una zona pasiva más amplia que el espécimen no tratado. De la estabilidad de la película y su inferior resistencia al contacto, se concluye que este método de modificación de la capa pasiva pudiera ser una opción viable para su uso en platos bipolares. Recientemente Chih-Yeh Chung [22] y colaboradores, evaluaron un depósito de carbón sobre acero inoxidable 304, previo depósito de níquel para catalizar el crecimiento de la capa de carbón. Los resultados muestran un desempeño comparable a un grafito comercial y estabilidad química en pruebas de corrosión en ambiente simulado de celda de combustible.

Hasta el momento se han evaluado diversos materiales, depósitos y técnicas de depósito, cada uno con sus ventajas y desventajas [23-25]. Sin embargo, es importante no perder de vista que se debe llegar a un material que permita la fabricación del plato en escala masiva, que resista las condiciones de la celda durante un tiempo

suficientemente prolongado, es decir, al menos 5,000 horas en aplicación móvil y 40,000 horas en aplicación estacionaria.

3.2 DISEÑO

Una monocelda solo es capaz de producir 1 V de potencial a circuito abierto, y considerando que la mayoría de las aplicaciones requieren potenciales superiores, es necesario conectar en serie varias celdas, esto se hace mediante el uso de placas bipolares, es decir, funcionan como ánodo de un lado y como cátodo del otro (ver Figura 3.1).

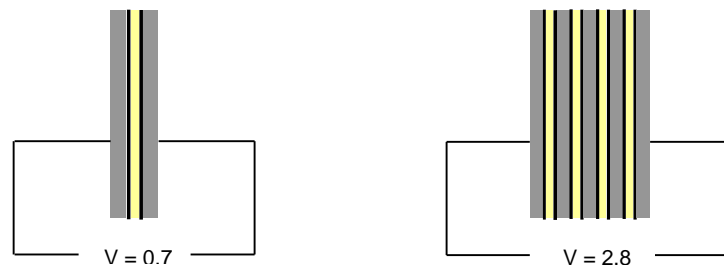


Figura 3.1. Esquema de una monocelda (izquierda) y un stack (derecha).

La configuración en serie se prefiere para stacks grandes debido a que la corriente es conducida a través de placas relativamente delgadas, lo que se refleja en un mínimo de pérdidas por electro-resistencia. Independientemente del tamaño del stack, es importante asegurar la distribución uniforme de los reactivos a cada celda, esto se logra con alimentación en paralelo para cada celda del stack. Existen dos formas de flujo dentro del stack, en la forma “U” la entrada y salida de los gases están en el mismo lado del stack mientras que en la forma “Z” la entrada y salida en dirección opuesta (Figura 3.2). Ambas configuraciones pueden ser efectivas si los canales de distribución interna están apropiadamente dimensionados [26].

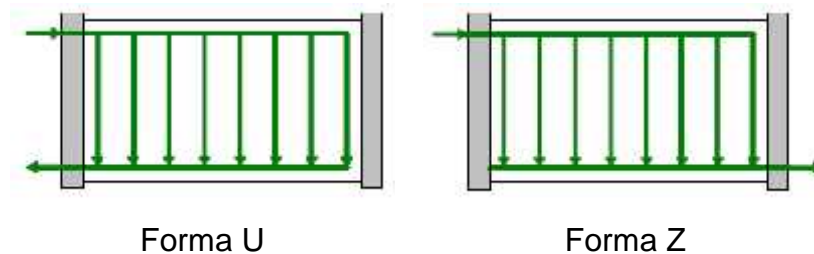


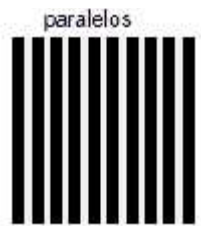
Figura 3.2. Configuraciones internas de distribución de flujo en el stack.

3.3 GEOMETRÍA DE LOS CANALES DE FLUJO

Dentro de cada celda de un stack los gases deben ser igualmente distribuidos de manera uniforme sobre toda el área electrocatalítica, para realizar esta función así como drenado del agua producto de la reacción catódica, las celdas de combustible cuentan con canales de flujo diseñados y dimensionados con la expectativa de cumplir adecuadamente con este objetivo.

Sobre la placa se puede variar no solo la geometría y dimensiones de los canales de flujo, sino la ubicación de la alimentación y salida principalmente considerando el efecto gravitacional sobre el agua líquida. Además se puede variar la orientación de los flujos entre ánodo y cátodo, pueden ser en la misma dirección, en sentido opuesto o transversal, logrando de este modo afectar el desempeño de la celda a causa de la variación de concentración de los gases reactivos y el agua.

En cuanto a la geometría de los canales de flujo, los diseños más comunes son el de canales paralelos, serpentin sencillo o múltiple, interdigitado y recientemente fractal, biomimético, poroso y mallado [26, 27]. A continuación se describen las características de cada uno y se muestra un esquema.



La distribución de los gases puede ser uniforme solo en condiciones ideales. Tiende a bloquearse con la formación de gotas de agua requiriendo velocidades de flujo muy altas para lograr drenarla [28]. La caída de presión por celda es baja, y por stack alta lo que significa mayor flujo en las primeras celdas y muy bajo en las últimas.



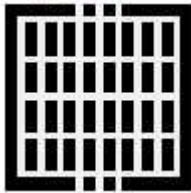
Es funcional en áreas pequeñas, asegurando el flujo sobre toda el área pero con el consecuente agotamiento de los gases en la proximidad de la salida. La velocidad que adquiere el gas a causa de los continuos cambios de dirección es suficientemente alta para drenar el agua producto de la reacción [29, 30].

interdigitado



Los canales son discontinuos, esto obliga al gas a entrar a la capa porosa y ayuda a drenar el agua líquida en esa región, esto es particularmente útil a alta densidad de corriente. Tiene la desventaja de depender mucho de las propiedades del difusor que se utilice, pues la compresión de cierre de la celda cambia la porosidad del difusor, con lo cual la presión interna cae y el agua se acumula en los canales [31, 32].

criss-cross



Es una variante del diseño de canales paralelos el cual incluye canales transversales que pretenden ayudar al gas a encontrar caminos alternos a los bloqueados. Este diseño tiene la debilidad de un flujo no uniforme a causa del posicionamiento de la entrada y salida de los gases.

serpentin múltiple



Diseñado para áreas grandes en las cuales un solo canal es insuficiente por la gran caída de presión. El tener múltiples canales significa que aunque alguno de los canales se bloquee, habrá otros para mantener el flujo [33].

fractal

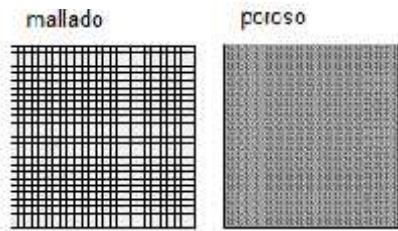


Propuesto por el instituto Fraunhofer [34], representa un diseño esencialmente interdigitado.

biomimético



Sugerido por Morgan Fuel Cell, imita a los patrones de flujo presentes en la naturaleza. Este diseño tiene menor caída de presión que el serpentin sencillo y en pruebas iniciales se ha demostrado un incremento en potencia pico del 16% [35].



Se ha propuesto el uso de carbón poroso o de mallas metálicas resistentes a la corrosión tales como Ti, Cr, Nb, acero inoxidable, etc. El problema de este sistema es la gran caída de presión por lo que solo es aplicable a celdas pequeñas.

Existen además variaciones a estos diseños básicos, todos con ventajas y debilidades y no existe hasta ahora ningún diseño que funcione bajo cualquier condición de flujo, temperatura y humedad, por lo que cada diseño se propone para determinada situación.

3.3.1 DIMENSIONES Y ESPACIAMIENTO DE LOS CANALES DE FLUJO

Las dimensiones de los canales y su espaciamiento afectan significativamente el desempeño de la celda. Por ejemplo, con el aumento del ancho del canal se incrementa también la densidad de corriente debido a una mayor área de contacto del gas con la zona electrocatalítica, sin embargo esto significa una menor área de soporte mecánico para el ensamble, lo que puede causar que este se deforme y bloquee los canales. En la Figura 3.3 se muestran las dimensiones que es necesario definir al diseñar el canal de flujo, los valores típicos son de 0.5 a 2.5 mm de ancho de canal, 0.2 a 2.5 mm de espacio entre canales (soporte para el MEA) y 0.2 a 2.5 mm de profundidad, se puede además diseñar el fondo del canal más estrecho que la zona de contacto, esto permite aumentar el área de contacto del gas con el difusor y reducir el espesor de la placa sin afectar el volumen del canal, comúnmente este ángulo es 0 a 15°. A. Kumar [36] mostró teóricamente que en el caso del ánodo resulta más eficiente una geometría transversal hemisférica que una triangular o rectangular. En el caso del lado catódico, donde es necesario drenar el agua producto de la reacción, es preferible una geometría con ángulos como la mostrada en la Figura 3.3, esto se debe a que las esquinas rompen la tensión superficial del agua impidiendo la formación de películas de agua [26, 37].

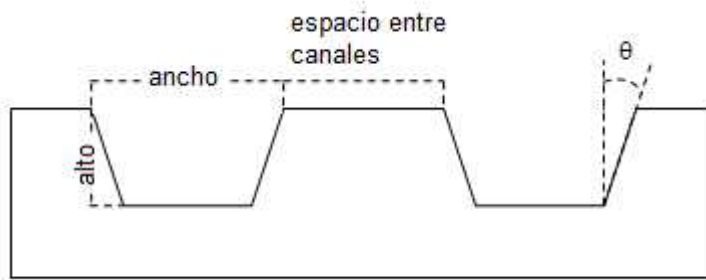


Figura 3.3. Características geométricas típicas de los canales de flujo.

Los trabajos teóricos permiten establecer, de acuerdo a las consideraciones hechas en el modelo, las dimensiones y geometrías óptimas. Por ejemplo, A. Kumar [36] concluye que para el ánodo las dimensiones adecuadas son 1.5, 0.5 y 1.5 mm para ancho, espacio entre canales y profundidad. S. Shimpalee [38] modeló el desempeño esperado para un mismo diseño de canal con diferentes dimensiones de canal y espacio, bajo determinadas condiciones de flujo, estequiometría, temperatura y presión, de este modo se concluye que no solo el diseño del canal de flujo sino también sus dimensiones están íntimamente relacionados con las condiciones de operación de la celda. Por otro lado, si se mantienen constantes las dimensiones de los canales y se tiene como variable la geometría de los canales de flujo para una determinada área de ensamble, el desempeño es mejor cuando se aumenta el número de canales pues de este modo la distribución del gas y del agua producto de la reacción es más uniforme, sin embargo, también existe un límite de canales a partir del cual el estado de hidratación de la membrana comienza a verse afectado a causa del corto tiempo de residencia del agua en la celda [39].

3.4 MANUFACTURA

El material de fabricación y el método de manufactura de los canales de flujo tiene gran impacto en el producto final y por tanto en el desempeño de la celda, y puede incluso ser necesario hacer correcciones de diseño antes de llegar a la producción masiva. Por ejemplo, el procedimiento común de maquinado en torno limita el área transversal del canal a un mínimo de 0.75 mm, debido al tipo de herramienta y el desgaste de esta. La tolerancia resultante de un plato de flujo es el producto de la tolerancia del proceso de manufactura y del material. V. Mehta [23] hace una clasificación bastante completa de los métodos de manufactura en función del material

de fabricación y presenta además la tolerancia y acabado superficial para la producción de placas metálicas.

En general, mientras más delgado y/o detallado sea el canal de flujo, mayor será la dependencia del desempeño en lograr tolerancias muy estrictas y mayor el impacto en el desempeño de la celda a causa de la variabilidad. Comúnmente las placas de flujo de grafito se hacen utilizando un molde con los canales de flujo o se maquinan en una superficie plana, en ambos casos, debido a la baja resistencia mecánica del grafito no es económicamente conveniente fabricarlas masivamente. En el caso de las placas metálicas existen más opciones de manufactura, aunque al ser susceptibles de corroerse y contaminar el MEA deben protegerse con recubrimientos resistentes a la corrosión, con lo cual el proceso de manufactura se vuelve más complejo y costoso, ya que la calidad del recubrimiento depende también de la técnica de depósito. El grafito flexible ha sido exitosamente utilizado para diseños complejos y detallados debido a que los canales se manufacturan por estampado con lo cual el límite lo establece el tamaño de grano del grafito. Las placas de flujo de materiales compósitos de grafito habitualmente se maquinan mediante moldeo por inyección. Para lograr valores de conductividad térmica y eléctrica aceptables, normalmente estos materiales contienen más de 85% de grafito. En este caso es importante tener en cuenta que al aumentar la proporción de grafito para aumentar la conductividad de la placa, se sacrifica la resistencia mecánica [37].

Existen otros métodos más sofisticados y precisos como el micro maquinado láser [40] que podría ser utilizado también en la manufactura de los canales de flujo en placas metálicas y que promete ser un proceso económico y rápido.

Cualquiera que sea el material y método de manufactura, el objetivo es maquinar placas más delgadas a costos más bajos, manteniendo una tolerancia y acabado superficial aceptables y con la capacidad de producirlos en masa y la facilidad de incluir características especiales como empaques, sistemas de enfriamiento y de distribución al stack [23].

3.5 MODELO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

Debido al considerable progreso en el desarrollo de materiales para celdas de combustible en la última década, la industria se ha centrado en cuestiones de diseño y de ingeniería que permitan lograr un mejor desempeño y prolongar el tiempo de vida útil del sistema. Este nuevo enfoque requiere de la identificación, comprensión, control

y optimización de los procesos electroquímicos y de transporte que ocurren en la celda de combustible [41] y de modelos matemáticos realistas que describan la relación entre los procesos de interés. La simulación o modelado de celdas de combustible se ha convertido en una importante herramienta de optimización y predicción del desempeño, por lo que ahora se considera parte esencial del ciclo de diseño (Figura 3.4).

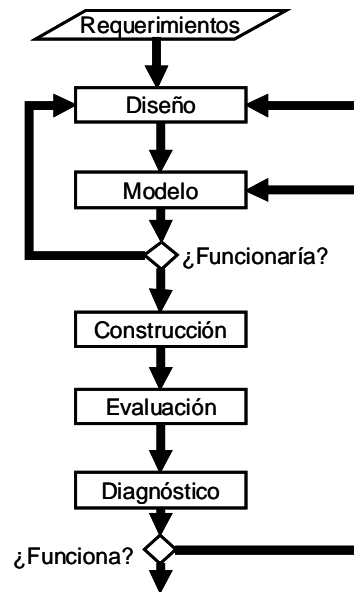


Figura 3.4. Ciclo de diseño de un sistema de celdas de combustible [26].

En este proceso es importante definir primero los requerimientos de operación como potencia y energía, bajo que condiciones ambientales ha de operar, las limitaciones de tamaño y volumen, especificaciones de seguridad entre otros. Además es necesario conocer los materiales de fabricación, las interacciones y procesos pues estos también tienen efecto sobre el desempeño y degradación del sistema. Después de esto se dimensionan y modelan los diseños de celda propuestos para elegir el que de mejor desempeño, construir la celda como prototipo, evaluarla experimentalmente y realizar pruebas de diagnóstico que ayuden a determinar si es necesario hacer modificaciones al diseño [26].

Los primeros modelos que aparecieron en la literatura se aplicaron a la celda de combustible de ácido fosfórico entre los años 1961 y 1990, y en cierta medida sentaron las bases para los primeros modelos de celdas de combustible PEM atribuidos a Bernardi y Verbrugge [42] en 1992 y Springer [43] en 1991. Estos modelos solamente trataban con el ensamble membrana electrodo, es decir, se trataba de un modelo 1D. Fuller y Newman [44] y Nguyen y White [45] fueron los primeros en desarrollar modelos

que incluían los fenómenos que ocurren a lo largo del canal, esto permitió considerar efectos debidos al manejo de humedad.

A partir del 2000 y 2001, el uso de computadoras y programas cada vez más sofisticados, permitió aumentar la complejidad de los modelos a resolver haciendo una descripción más completa del sistema, por esta razón el número de publicaciones en el área se incrementó considerablemente [46].

Actualmente existen varios programas de cómputo para la simulación de dinámica de fluidos y algunos de ellos con módulos especiales para celda de combustible (Figura 3.5), esto ha permitido que del 2005 al 2008 se hayan publicado 47 documentos en promedio.

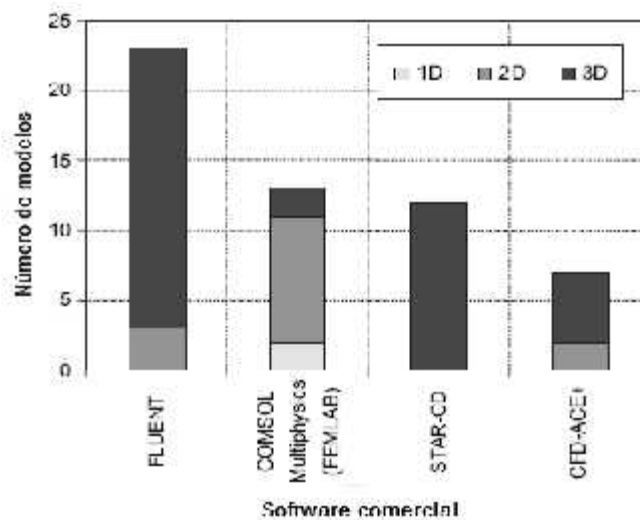


Figura 3.5. Software comercial utilizado para modelar celdas de combustible [50].

La preferencia por un software u otro para determinado espacio de solución, suponiendo que el factor económico no sea problema, puede deberse al método de discretization del sistema (Elemento Finito, Volumen Finito, Diferencias Finitas), al tipo de mallado (estructurado o no estructurado) y a la capacidad que tenga el software para realizar cálculos en paralelo mediante un conjunto de procesadores. En el apéndice A se describe con más detalle la estructura y funcionamiento de un software CFD comercial.

Independientemente del software utilizado, un modelo debe ser suficientemente robusto para predecir de manera precisa el desempeño de la celda en variadas condiciones. Cabe mencionar que no se busca que el modelo arroje valores exactos

para cada fenómeno en cada punto del espacio, sino valores relativos o tendencias. Lógicamente la precisión de la solución aumentará con la precisión de la información de entrada y la complejidad del modelo, sin embargo, disminuirá la eficiencia de cómputo al incrementarse la necesidad de memoria y tiempo para obtener un resultado. En la Figura 3.6 se muestran algunos parámetros que se deben determinar dependiendo del fenómeno que se desee modelar.

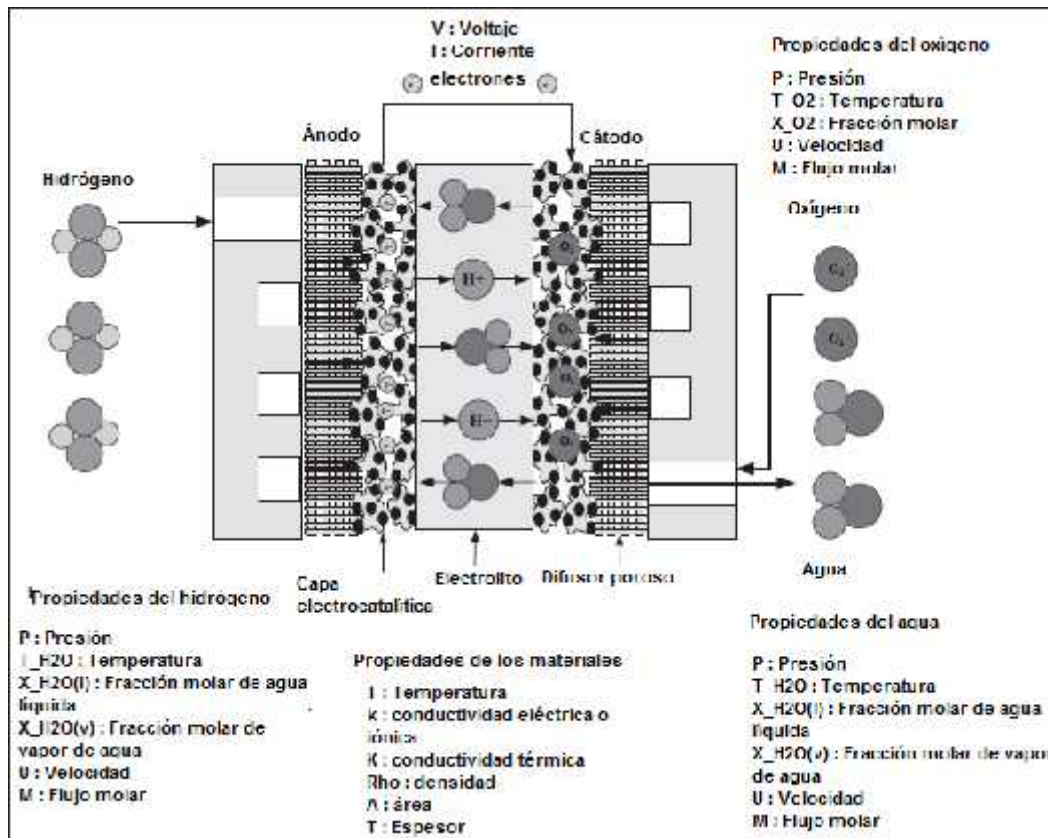


Figura 3.6. Parámetros que deben conocerse para un modelo matemático [48].

3.5.1 MODELOS 0D, 1D, 2D Y 3D.

Los modelos 0D son básicamente empíricos, consisten solo en una ecuación utilizada para ajustar datos experimentales. Aunque son fáciles y rápidas de ajustar, no son tan confiables para la predicción del comportamiento o para explicarlo.

Los modelos 1D tienen como espacio de solución el MEA. Varían en complejidad desde una ecuación hasta un complejo sistema de expresiones derivadas de modelos físicos. Se aplica para el análisis de flujos, concentraciones, temperatura y

potencial en la capa electrocatalítica y la membrana para cualquier condición en el canal de flujo (ver Figura 3.7).

Los modelos 2D son modelos 1D que se extienden para considerar el efecto de la variación de la concentración de reactivos y productos a lo largo del canal, o para considerar el efecto del espacio entre canales. Se pueden resolver para un solo lado o ambos.

Los modelos 3D son una combinación de los dos modelos 2D ($y-z$ y $x-z$), se usan para analizar el efecto de un diseño de canal de flujo, la dispersión de calor o para un stack completo [26].

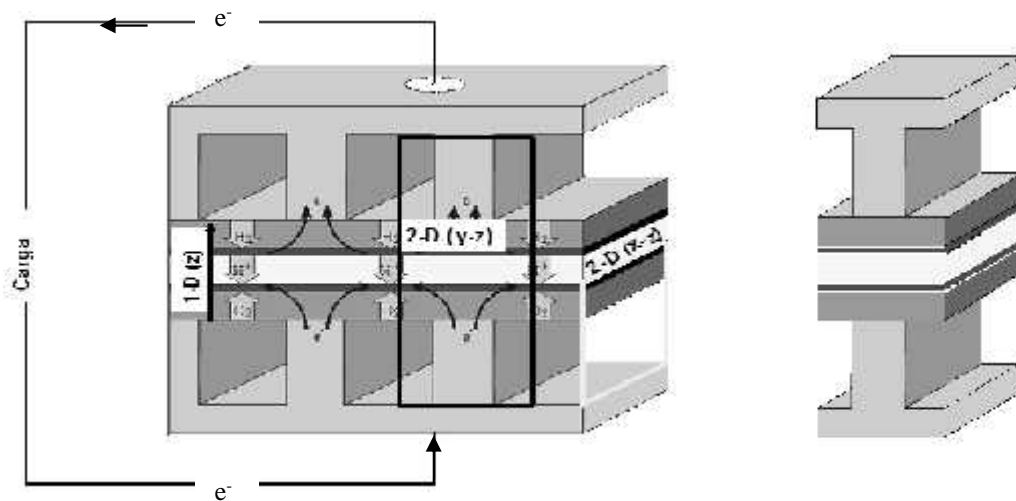


Figura 3.7. Dominios 1D, 2D y 3D.

3.5.2 SISTEMA DE ECUACIONES

La solución de las ecuaciones de conservación de materia, momento, energía, especies y transporte de corriente permite describir los fenómenos físicos que ocurren dentro de una celda de combustible. Estas ecuaciones se describen en el apéndice B.

Las ecuaciones de variación que se utilicen dependerán del proceso que nos interese modelar. Por ejemplo, si necesitamos comparar entre distintos diseños de canales de flujo mediante la descripción del movimiento de un fluido, bastará con resolver la ecuación de **Navier-Stokes**. Si nos interesa lo que ocurre en la zona electrocatalítica, entonces es necesario tener en cuenta el balance de especies y considerar fenómenos de difusión, en este punto el sistema de ecuaciones se complica al ser necesario utilizar ecuaciones específicas para cada fenómeno que ocurra en una región específica de la celda, ejemplo de esto son:

- Ecuaciones para el flujo en medios porosos.
- Ley de Fick para la difusión.
- Ecuación de Stefan-Maxwell para la difusión en mezclas.
- Ley de Fourier para la conducción de calor.
- Ley de Faraday para la relación entre corriente eléctrica y consumo de reactivos en una reacción electroquímica.
- Ecuación de Butler-Volmer (o Tafel) para la relación entre la corriente eléctrica y el potencial.
- Ley de Ohm para la conducción de la corriente eléctrica.

Para resolver un modelo generalmente es necesario simplificarlo haciendo algunas consideraciones, tales como:

- Gases ideales
- Flujo incompresible
- Flujo laminar
- Estructura isotrópica y homogénea del electrolito, electrodo y plato de flujo.
- Caída óhmica del potencial despreciable en los componentes.
- El transporte de materia y energía a través de estructuras porosas de porosidad ε se modela desde una macro perspectiva utilizando ecuaciones de conservación promediadas en volumen.

Esto significa que el modelo será tan preciso como las suposiciones sobre las que se construye y de la información de que se disponga, por ejemplo las propiedades físicas del difusor, la conductividad del plato de flujo, la rugosidad de los materiales, etc. Siegel [47] presenta un resumen de las consideraciones o suposiciones más comúnmente hechas dependiendo de la región de estudio.

3.5.3 ANÁLISIS GLOBAL Y ANÁLISIS PUNTUAL

El comportamiento de un fluido se puede estudiar de un modo global o puntual, el primer caso es útil cuando lo que importa es la interacción entre el fluido y el medio externo, es decir, solamente interesa evaluar cantidades globales de tal interacción. El análisis puntual requiere de establecer un modelo matemático del comportamiento del

fluido para determinar a detalle lo que ocurre en cada punto [49]. Para esto se utilizan relaciones diferenciales que se deberán integrar en cada caso en particular de acuerdo a las condiciones límite, este es el tipo de análisis que se trató en el apartado de modelos de celdas de combustible (Sección 3.5.1).

El análisis global recurre a la idea de volumen de control, es decir, una región constante en el espacio a través de la cual fluye el fluido. El volumen de control se encuentra rodeado de una superficie de control, que en la mayoría de los problemas coincide con algún límite físico. La representación de volumen de control es análoga a la del sistema abierto en termodinámica. En este caso, como en el análisis puntual, se aplican las ecuaciones de conservación de masa, de energía, cantidad de movimiento y entropía.

Un balance global en este caso contribuye a generar información para un balance de planta, aquel en el que se determinan las características de los equipos auxiliares de acondicionamiento de energía de un stack de celdas de combustible. Por ejemplo, haciendo un balance de energía es posible determinar las pérdidas de calor del stack en función de sus condiciones de operación, de su tamaño y de las propiedades físicas de los materiales de construcción [26, 48, 50]. El análisis global se aplica también para el flujo en un stack, no en función de la geometría de los canales de flujo, sino de la configuración (Z o U), el diámetro hidráulico del canal de distribución y la caída de presión. Esto se hace utilizando la aproximación de red hidráulica, de modo que es posible, también de esta forma optimizar el diseño o caracterizarlo solo desde la perspectiva de la dinámica de fluidos [26, 51].

3.6 REFERENCIAS

1. Wilkinson, D. P., G. J. Lamont, H. H. Voss, and C. Schwab, Method of fabricating an embossed fluid flow field plate, U. S. Patent #5,527,363,1996.
2. Muocheng Li, Suzhen Luo, Chaoliu Zeng, Jianian Shen, Haichao Lin, Chu'nian Cao. *Corrosion behavior of TiN coated type 316 stainless steel in simulated PEMFC environments*. Corrosion Science 46 (2004) 1369-1380.
3. Yan Wang, Derek O. Northwood. *An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as bipolar plate material for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources 165 (2007) 293-298.

4. Ying Li, Li Qu, Fuihui Wang. *The electrochemical corrosion behavior of TiN and (Ti,Al)N coatings in acid and salt solution*. Corrosion Science 45 (2003) 1367-1381.
5. V. K. William Grips, V. Ezhil Selvi, Harish C. Barshilia, K. S. Rajam. *Effect of electroless nickel interlayer on the electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive dc magnetron sputtering*. Electrochimica Acta 51 (2006) 3461-3468.
6. Szu-Hua Wang, Jihchyan Peng, Wai-Bun Lui *Surface modification and development of Titanium bipolar plates for PEM fuel cells*. Short communication, Journal of Power Sources 160 (2006) 485-489.
7. A. S. Woodman, E. B. Anderson, K. D. Jayne, and M. C. Kimble. *Development of corrosion-resistant coatings for fuel cell bipolar plates*. American Electroplaters and Surface Finishers Society. AESF SUR/FIN '99 Proceedings, 6/21-24, 1999.
8. M. C. Kimble, A. S. Woodman, and E. B. Anderson. *Characterization of Corrosion-Protective Methods for Electrically Conductive Coatings on Aluminium*. American Electroplaters and Surface Finishers Society. AESF SUR/FIN '99 Proceedings, 6/21-24, 1999.
9. J. Wind, A. LaCroix, S. Braeuninger, P. Hedrich, C. Heller, M. Schudy, *Metal bipolar plates and coating, Chapter 25 in Handbook of fuel cells-Fundamentals, Technology and Applications*. Edited by W. Vielstich, H. A. Gastieger, A. Lamm, Volume 3, Fuel Cell Technology and Applications, Published by John Wiley & sons Ltd (2003).
10. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin y S. J. Rowen. *Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells*. Journal of Applied Electrochemistry, **30** (2000) 101-105.
11. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin y S. J. Rowen. *Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells*. Journal of Power Sources **86** (2000) 237-242.
12. L. Ma, S. Warthesen y D. A. Shores. *Evaluation of materials for bipolar plates in PEMFCs*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 3 (2000) 221-228.
13. Heli Wang, Mary Ann Sweikart, John A. Turner. *Stainless steel as bipolar plate materials for polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal of Power Sources 115 (2003) 243-251.

14. Heli Wang, John A. Turner. *Ferritic stainless steels as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal of Power Sources 128 (2004) 193-200.
15. R. J. Tian, J. C. Sun, L. Wang. *Effect of plasma nitriding on behavior of austenitic stainless steel 304L bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell*. Short communication. Journal of Power Sources 163 (2007) 719-724.
16. M. P. Brady, K. Weisbrod, I. Paulauskas, R. A. Buchanan, K. L. More, H. Wang, M. Wilson, F. Garzon, L. R. Walter. *Preferential thermal nitridation to form pin-hole free Cr-nitrides to protect proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates*. Scripta Materialia 50 (2004) 1017-1022.
17. H. Wang, M. P. Brady, G. Teeter, J. A. Turner. *Thermally nitrided stainless steels for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates. Part 1: Model Ni-50Cr and austenitic 349TM alloys*. Journal of Power Sources 138 (2004) 86-93.
18. H. Wang, M. P. Brady, K. L. More., H. M. Meyer III, J. A. Turner. *Thermally nitrided stainless steels for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates. Part 2: Beneficial modification of passive layer on AISI449*. Journal of Power Sources 138 (2004) 79-85.
19. I. E. Paulauskas, M. P. Brady, H. M. Meyer III, R. A. Buchanan, L. R. Walker. *Corrosion behavior of CrN, Cr₂N and γ phase surfaces on nitrided Ni-50Cr for proton Exchange membrane fuel cell bipolar plates*. Corrosion Science 48 (2006) 3157-3171.
20. Shuo-Jen Lee. Ching-Han Huang, Jian-Jang Lai, Yu-Pang Chen. *Corrosion-resistant component for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources 131 (2004) 162-168.
21. Shuo-Jen Lee. Ching-Han Huang, Jian-Jang Lai. *Stainless steel bipolar plates* Journal of Power Sources 145 (2005) 362-368.
22. Chih-Yeh Chung, Shi-Kun Chen, Po-Jen Chiu, Ming-Hsin Chang, Tien-Tsai Hung, Tse-Hao Ko. *Carbon film-coated 304 stainless steel as PEMFC bipolar plate*. Short communication, Journal of Power Sources 176 (2008) 276-281.
23. Viral Mehta, Joyce Smith Cooper. *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing*. Journal of Power Sources 114 (2003) 32-53.
24. H. Tawfik, Y. Hung, D. Mahajan. *Metal bipolar plates for PEM fuel cell-A review*. Journal of Power Sources 163 (2007) 755-767.

25. Yuyan Shao, Geping Yin, Zhenbo Wang, Yunzhi Gao. *Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges*. Review. *Journal of Power Sources* 167 (2007) 235-242.
26. PEM Fuel Cells. Theory and Practice. Frano Barbir. Elsevier Academic Press, 2005.
27. Xiangou Li, Imran Sabir. Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 359-371.
28. Pollegri A, Spaziante PM. US Patent No. 4,197,178, 1980.
29. Spurrier FR, Pierce BE, Wright MK. US Patent No. 4,631,239, 1986.
30. Granata Jr SJ, Woodle BM. US Patent No. 4,684,582, 1987.
31. K. Ledjeff, A. Heinzl, F. Mahlendorf and V. Peinecke, "Die Reversible Membran-Brennstoffzelle," in *Elektrochemische Energiegewinnung*, Dechema Monographien, Vol. 128, p. 103, 1993.
32. T.V. Nguyen, Gas distributor design for proton-exchange-membrane fuel cells, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 5, pp. L103–105, 1996.
33. Watkins DS, Dircks KW, Epp DG. US Patent No. 5,108,849, 1992.
34. K. Tüber, A. Oedegaard, M. Hermann and C. Hebling, Investigation of fractal flow fields in portable PEMFC and DMFC, Proc. 8th Grove Fuel Cell Symposium, London, September 2003.
35. Chapman A, Mellor I. Development of biomimetic flow field plates for PEM fuel cells. Eighth grove fuel cell symposium, September 2003, London, UK.
36. A. Kumar, Ramana G. Reddy. *Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells*. *Journal of Power Sources* 113 (2003) 11-18.
37. D. P. Wilkinson and O. Vanderleeden, *Serpentine flow field design, Chapter 27 in Handbook of fuel cells-Fundamentals, Technology and Applications*. Edited by W. Vielstich, H. A. Gastieger, A. Lamm, Volume 3, Fuel Cell Technology and Applications, Published by John Wiley & sons Ltd (2003).
38. S. Shimpalee, J. W. Van Zee. *Numerical Studies on rib& channel dimension of flow-field on PEMFC performance*. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol (32), issue 7, may 2007, p 842-856.
39. S. Shimpalee, S. Greenway, and J .W. Van Zee, "The impact of channel path length on PEMFC flow-field design," *J. of Power Sources*, 160, 398-406, 2006.
40. www.oxfordlasers.com consultada en octubre 2008

41. Chao-Yang Wang. "Fundamental Models for Fuel Cell Engineering", *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4727-4766.
42. Bernardi, D. M.; Verbrugge, M. W. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 2477.
43. Springer, T. E.; Zawodzinski, T. A.; Gottesfeld, S. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 2334.
44. Fuller, T. F.; Newman, J. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 1218.
45. Nguyen, T. V.; White, R. E. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 2178.
46. Adam. Z. Weber y John Newman. "Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells". *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4679-4726.
47. C. Siegel. "Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells". *Energy* Vol.33, Issue 9, **2008**, 1331-1352.
48. Colleen Spiegel. "PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB®". Academic Press, U. S. A., 2008, p.440.
49. Bonifacio Fernández L. "Introducción a la mecánica de fluidos". Editorial Alfaomega. Segunda edición, México 1999.
50. Joon-Ho Koh, Andrew T. Hsu, Hasan U. Akay, May-Fun Liou. "Analysis of overall heat balance in self-heated proton-exchange-membrane fuel cells for temperature predictions". *Journal of Power Sources* 144 (2005) 122-128.
51. J. J. Baschuk, X. Li. "Modeling of PEM fuel cell stacks with hydraulic network approach" Cap. 8 en *Transport Phenomena in Fuel Cells*. Editado por B. Sundén, M. Faghri. WIT Press, Inglaterra. 2005.

4 JUSTIFICACIÓN

La generación, almacenamiento y aplicación de la energía eléctrica son esenciales para el desarrollo social y económico de la humanidad. En México la capacidad instalada de energía eléctrica fue de 43,534 MW en el año 2002, y se estima que para satisfacer la necesidad nacional de electricidad en el 2010, será necesario un incremento de 27,357 MW [1], es decir, será necesario duplicar dicha capacidad en 8 años. En este panorama se espera que a corto plazo la generación de energía eléctrica esté basada principalmente en el petróleo, con los grandes efectos negativos al ambiente. Por lo que a mediano plazo se deberán introducir tecnologías eficientes y ambientalmente amigables de generación de energía, como son las “Celdas de Combustible”, también llamadas “Pilas de Combustible”.

Las celdas de combustible son una tecnología con amplias perspectivas para la producción de electricidad descentralizada no contaminante. Además, se complementan de excelente manera en la cogeneración de energía a partir de sistemas eólicos (tipo molino) y solares (fotovoltaicas) [2].

En el 2003 en Estados Unidos de América se ha iniciado un programa para desarrollar la economía de Hidrógeno, por lo que el Departamento de Energía del Gobierno de EUA, ha identificado 10 áreas de desarrollo tecnológico para el logro de este objetivo. Un objetivo particular del programa es disminuir, en un factor de 10, el costo de las celdas de combustible, para que estas sean comercialmente competitivas [3]. En México aún no se ha iniciado un gran esfuerzo para desarrollar la tecnología de Hidrógeno, sin embargo en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica se han desarrollado celdas de electrolisis para diversas aplicaciones, por lo que se espera disminuir los costos de operación de dichas celdas acoplándolas a celdas de combustible.

Aunque que ya se han comprobado los beneficios potenciales que implica la tecnología de celdas de combustible, en aplicaciones tanto móviles como estacionarias y se han alcanzado altas densidades de potencia, existen múltiples requerimientos que una celda de combustible debe cumplir para ser aceptada como un sistema de generación de energía eléctrica. Estos requerimientos, que si bien pueden ser considerados como barreras para la comercialización de esta tecnología, son también oportunidades, incluyen lograr un mejor desempeño, mayor eficiencia, disminuir los costos, mejorar la confiabilidad, durabilidad y estabilidad del sistema, etc.

Una necesidad básica para disminuir el costo de las celdas de combustible es la preparación de electrocatalizadores con alto rendimiento, la síntesis de membranas de menor costo y el desarrollo de placas bipolares funcionales. Dos de las consideraciones más importantes en un sistema de generación de energía eléctrica son la confiabilidad del sistema y su periodo de vida útil, es decir, el periodo en el que dicho dispositivo puede operar sin mostrar un deterioro considerable, evidentemente lo que se desea es prolongar este tiempo de vida útil.

Existen grupos de investigación enfocados en el desarrollo de electrocatalizadores que sustituyan al platino, pues a pesar de ser el metal en el que se llevan a cabo más eficientemente las reacciones de oxidación de hidrógeno y de reducción de oxígeno, es también altamente susceptible al envenenamiento por adsorción de CO, el cuál es un subproducto en la obtención de hidrógeno por reformado. Una estrategia para evitar esta pérdida de actividad electrocatalítica es aumentar la temperatura de operación del stack de celdas de combustible de forma que disminuya la cantidad de CO que bloquea los sitios activos, sin embargo, para esto se requieren membranas cuya estabilidad química se mantenga en tales condiciones. Aunque la temperatura de transición vítrea del Nafion, membrana normalmente utilizada en celdas PEM, es cercana a 140 °C, la máxima temperatura a la cual se puede operar una celda de combustible es de 90 °C, ya que por encima de los 100 °C es más difícil mantener la membrana hidratada. Por lo anterior, el desarrollo de membranas con la capacidad de operar adecuadamente a altas temperaturas, es otra necesidad a resolver.

El uso de mejores electrocatalizadores y membranas no garantizan la durabilidad y confiabilidad del stack, pues esto también depende en gran medida del manejo de la humedad en la celda de combustible. El exceso y la escasez de agua en la celda son los dos principales mecanismos de degradación, pues en el primer caso se afecta la difusión de los gases hacia los sitios de reacción, mientras que en el caso de deshidratación la conductividad iónica disminuye. Este balance de humedad se relaciona tanto con las condiciones de operación (humedad, velocidad, temperatura y presión de los gases reactivos) como con el diseño de las placas de flujo [4]. Como estrategias para mitigar la inundación normalmente se utilizan condiciones de operación en función del diseño de los canales de flujo, por ejemplo, en un diseño de canales paralelos se busca aumentar la velocidad de evaporación del agua incrementando la temperatura o la velocidad del gas, no obstante, en el balance

energético global algunas de estas estrategias no son convenientes, es decir, que sería preferible utilizar un diseño de canales interdigitado de forma que el transporte de gases cambie de difusión a convección forzada, con lo cuál el agua acumulada en los poros del difusor también es evacuada del sistema.

Las placas de flujo se construyen comúnmente de grafito conductor, sin embargo este material carece de la resistencia mecánica necesaria para la fabricación de placas en cantidades industriales, por esta razón se han evaluado distintos materiales que puedan sustituir adecuadamente al grafito (Sección 3.1). Aunado a esto, en México no se produce grafito conductor [5], en cambio existe una industria metal-mecánica muy desarrollada y varias industrias de producción de acero inoxidable. Este material además de ser reciclable es muy resistente a la corrosión, esta propiedad es de suma importancia al considerar que en una celda de combustible las placas de flujo se encuentran sometidas tanto a condiciones oxidantes como reductoras. La selección de materiales y el diseño se relacionan directamente, ya que la mayoría de las formas de corrosión se ven afectadas por factores geométricos [6]. La importancia de diseñar canales de flujo en los cuales no se presente estancamiento de agua, se hace evidente al considerar que no solo se afectará la difusión de los gases reactivos, sino que aumentará la probabilidad de degradación del material de la placa de flujo por corrosión.

4.1 REFERENCIAS

1. Dirección General de Formulación de Política Energética Prospectiva del Sector Eléctrico 2001-2010, Secretaría de Energía (2001), p. 145.
2. R. Wuster, J. Schindler (2003) En: 'Handbook of Fuel Cells – Fundamentals and Applications, Volumen 3. Editado por Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. John Wiley & Sons, Inglaterra.
3. Basic Research Needs for the Hydrogen Economy. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage, and Use. May 13-15 (2003). disponible en: <http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf>, consultada en agosto del 2004.
4. N. Yousfi-Steiner, Ph. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, A. Aslanides (2008) J. Power Sources 183:260.

5. Perfil de Mercado del Grafito. Coordinación General de Minería. Dirección General de Promoción Minera, Septiembre 2007. Disponible electrónicamente en: <http://www.economia-dgm.gob.mx/dgpm/perfiles/grafito.pdf>. consultado en enero del 2009.
6. Einar Bardal (2003) Corrosion and Protection. Springer. U. S. A.

5 HIPÓTESIS

El desempeño de una celda de combustible es influenciado no solo por sus condiciones de operación sino también por la degradación del ensamble membrana electrodo. El MEA de una celda de combustible PEM puede verse afectado por contaminantes presentes en el combustible, en el aire y por contaminantes catiónicos (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}) provenientes de la oxidación de componentes metálicos del stack. Los contaminantes presentes en los gases reactivos afectan principalmente al electrocatalizador, mientras que los contaminantes iónicos alteran el transporte de agua en la membrana al tener mayor afinidad que los H^+ con los grupos sulfónicos de esta o por ataque de radicales de peróxido de hidrógeno generados en la reacción de los contaminantes catiónicos con el H_2O_2 producido durante la RRO. Aún cuando los contaminantes gaseosos han tenido contacto con el electrocatalizador, es posible implementar estrategias que, dentro de ciertos límites, permiten eliminarlos. Por otro lado, una vez que los contaminantes iónicos tienen contacto con la membrana, a menos que se elimine la fuente de contaminación, estos iones continuarán acumulándose en la membrana.

Con base en esta información proponemos que:

Con un diseño de placas de flujo con redistribuidores (bloques de distribución) se logrará un flujo uniforme sobre todo el ensamble membrana electrodo, de esta forma se podrá mejorar el desempeño de la celda mediante un mayor aprovechamiento del área electroactiva y se evitarán regiones de estancamiento de agua que facilitarían el acceso de contaminantes iónicos hacia el MEA.

La selección de un material resistente a la corrosión en condiciones de operación de una celda de combustible PEM, para la fabricación de las placas de flujo, permitirá, en conjunto con el diseño de placas propuesto, incrementar el periodo de vida útil del stack.

6 OBJETIVOS.

1. Estudiar la resistencia a la corrosión de materiales metálicos en condiciones que simulen las encontradas en una celda de combustible tipo PEM.
2. Diseñar placas de flujo para una monocelda, considerando un área geométrica de MEA determinada.
 - El patrón de flujo del diseño propuesto debe cumplir con el requisito de distribución uniforme sobre toda el área del MEA. Para verificar que se cumpla esta condición así como para el dimensionamiento se utilizará la simulación de dinámica de fluidos por computadora.
3. Construir una monocelda con el material seleccionado y el diseño propuesto con las dimensiones óptimas obtenidas para el mismo.
4. Evaluar la respuesta de la monocelda construida:
 - Para esto se utilizará un MEA comercial con el fin de una posterior comparación con una monocelda comercial.
 - Tanto la monocelda construida como la comercial se evaluarán en iguales condiciones de flujo y temperatura.
5. Operar la monocelda construida durante varias horas continuas.
 - Se mantendrá la celda en funcionamiento a corriente constante, con el fin de evaluar los cambios en el área electroactiva y el potencial de la celda.
6. Realizar el estudio post-mortem de los elementos de la monocelda construida.
 - Análisis químico por EDX de ambos lados del MEA con el fin de detectar elementos tales como hierro, níquel o cromo.
 - Caracterización superficial por SEM del MEA.

7 METODOLOGÍA

La metodología de este trabajo se divide en tres secciones, la primera trata de la evaluación de materiales candidatos a utilizarse en la construcción de las placas de flujo, la segunda parte trata del diseño de los canales de flujo y la tercera parte consta de la evaluación de una monocelda construida con los diseños y material seleccionados.

7.1 MATERIALES PARA PLACAS DE FLUJO

Como se explicó anteriormente, las placas de flujo en una celda de combustible se encuentran sometidas tanto a condiciones oxidantes como reductoras, de ahí que sea de suma importancia determinar la resistencia a la corrosión de los materiales de los cuales se pretende construir la placa. Resulta impráctico construir celdas de combustible con cada material a evaluar para esta aplicación, someter la celda a varias horas de operación y concluir finalmente si el material podrá desempeñarse satisfactoriamente a largo plazo. La estrategia más conveniente consiste en estudiar los materiales candidatos en condiciones que simulen las encontradas dentro de una celda de combustible y considerar para la construcción solo aquellos que cumplan las características necesarias.

Debido a su excelente resistencia a la corrosión, el grafito se ha utilizado durante muchos años en la fabricación de las placas de flujo de las celdas de combustible, sin embargo, no es conveniente utilizar este material en la fabricación masiva de las placas ya que su resistencia mecánica es muy baja. En la búsqueda de materiales alternos al grafito es importante tener en cuenta que la placa de flujo es también un colector de corriente, esta transferencia electrónica ocurre en la zona de contacto del difusor y la placa de flujo como se muestra en la Figura 7.1, por tanto, el material del que se construya este elemento debe tener una buena conductividad eléctrica. En la Sección 3.1 se mencionaron algunos de los materiales metálicos que se han estudiado para sustituir al grafito en esta aplicación, se explicó también que a pesar la excelente resistencia a la corrosión que tienen materiales como el titanio, no es factible utilizarlos en celda de combustible puesto que su resistencia a la corrosión se debe a la formación de una capa pasiva eléctricamente aislante. Es conveniente entonces que, si la protección del material es debido a la formación de una capa pasiva, esta tenga el espesor suficiente para evitar la corrosión, pero sin impedir la transferencia de electrones hacia la placa de flujo. La protección contra la corrosión del

acero inoxidable se debe también a la formación de una capa pasiva, sin embargo, la resistencia eléctrica de esta en contacto con un difusor poroso, del tipo que se utiliza en las celdas de combustible PEM, es menor que la del Titanio [1].

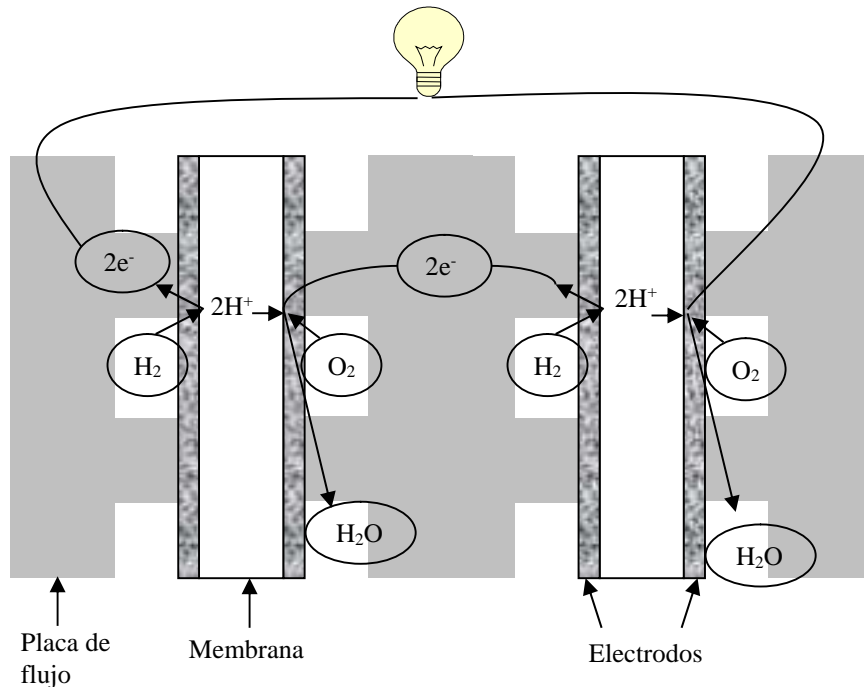


Figura 7.1 Transferencia electrónica en el interior de un stack de celdas de combustible.

México es un país productor de grafito, sin embargo este no posee las características necesarias como para ser utilizado en platos de flujo, en cambio existen industrias que producen acero inoxidable y además existe una industria metal-mecánica muy desarrollada, por lo tanto es potencialmente posible desarrollar la producción masiva de estas placas en México. Aunado a esto, la resistencia mecánica de los aceros inoxidables es superior a la del grafito por lo que es posible fabricar platos de flujo mucho más delgados.

A continuación se describen los materiales a prueba, el medio, las técnicas electroquímicas empleadas, la instrumentación y preparación del espécimen y finalmente la caracterización superficial.

7.4.1 Materiales: Con base en la revisión bibliográfica, se seleccionaron los aceros inoxidables 316, 304, 321 y 310 para evaluar su posible aplicación en celda de

combustible. En este sentido, el acero inoxidable más estudiado es el 316, seguido del 304 que es el más importante desde el punto de vista comercial. El acero inoxidable 321 no se ha estudiado hasta ahora pues es una aleación aún mas costosa que el 316 y es importante no perder de vista que uno de los objetivos es disminuir costos en el material y el maquinado de las placas de flujo.

En la Tabla 7.1 se muestra la composición de los aceros estudiados, seguida de una breve explicación del efecto que tienen los principales elementos aleantes en las propiedades de los aceros.

TABLA 7.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ACEROS EVALUADOS.									
	C(%)	Cr(%)	Ni(%)	Mn(%)	Si(%)	P(%)	S(%)	Mo(%)	Ti(%)
316	<0.03	16-18.5	10-14	<2	<1	<0.045	<0.03	2-3	
310	0.25	24-26	19-22	<	<1.5	<0.45	<0.3		
321	<0.08	17-19	9-12	<2	<1	<0.045	<0.03		0.3-0.7
304	<0.08	17.5-20	8-11	<2	<1	<0.045	<0.03		

Efecto de los principales elementos aleantes [2].

Cromo. Es el elemento aleante más importante en los aceros inoxidables (11% mínimo). La resistencia a la corrosión aumenta con el contenido de cromo

Níquel. Promueve la estructura austenítica. Generalmente aumenta la ductilidad y la dureza. Reduce la velocidad de corrosión y por tanto es adecuado en medios ácidos.

Molibdeno. Incrementa substancialmente la resistencia tanto a la corrosión general como localizada. Promueve la formación de fases secundarias como la ferrítica, ferrítica-austenítica y austenítica.

Titanio. En aceros austeníticos se añade para incrementar la resistencia a la corrosión intergranular y mejorar sus propiedades mecánicas a altas temperaturas.

Nitrógeno. Promueve la estructura austenítica. Incrementa la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión localizada particularmente en combinación con el molibdeno. Se ha propuesto que la presencia de N^{3-} en la superficie metálica se opone a los aniones Cl^- de forma que se evita la nucleación y crecimiento de picaduras [3].

Se estudiaron también los siguientes materiales:

- **Acero inoxidable 304 con un recubrimiento de nitruro de titanio (TiN).** El nitruro de titanio se ha considerado una opción viable como recubrimiento

para platos de flujo metálicos debido a su alta resistencia a la corrosión y conductividad eléctrica. Además, su ángulo de contacto con el agua es cercano al del grafito, esto significa que es más hidrofóbico que aquellos materiales con bajo ángulo de contacto como el acero inoxidable 316 [4]. La infraestructura para realizar el depósito de TiN es actualmente empleada por la compañía Oerlikon de México para la producción en masa de herramientas.

- **Acero inoxidable 316 con un recubrimiento de óxido de molibdeno.** El depósito de molibdeno fue realizado por L. Moron [5] a partir de un baño de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3 M, Na_2SO_4 1.5 M y $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.3 M a $\text{pH}=7$. Los molibdatos son inhibidores de la corrosión que ayudan a estabilizar la capa pasiva y a bloquear los poros existentes en la capa, con lo cuál se inhibe la nucleación de picaduras [6].
- **Acero inoxidable 304 modificado potenciodinámicamente en medio básico.** La modificación potenciodinámica se basa en estudios realizados por M. Vukovic y colaboradores [7-10] en la modificación superficial de aceros inoxidables 304 y 302, Inconel-600 y níquel. Este proceso consiste en la disolución selectiva de níquel y hierro, para obtener una película enriquecida en cromo, se espera que de esta forma se incremente la resistencia a la corrosión debida a la formación de una capa pasiva constituida por el óxido de cromo Cr_2O_3 .

7.1.2. Disoluciones y potenciales: Se ha encontrado que al inicio de la operación de la celda de combustible, el agua producto de la reacción tiene un pH de 1-4 probablemente debido a la lixiviación del exceso de ácido sulfúrico utilizado en el proceso de activación de la membrana Nafion [11]. El análisis del agua producida ha evidenciado también la presencia de iones fluoruro en concentraciones bajas (ppm), lo cual se relaciona con la degradación de la membrana a causa del ataque del H_2O_2 generado como intermediario durante la reacción de reducción de oxígeno [12,13]. Estos iones fluoruro así como otros halogenuros, son promotores de corrosión localizada aún en aleaciones caracterizadas por su alta resistencia a la corrosión [14]. Toda esta información ha llevado a establecer como práctica común el utilizar disoluciones de ácido sulfúrico 0.5 - 1 M + 2 ppm F^- para simular las condiciones dentro de una celda de intercambio protónico (PEM). Para discernir entre el comportamiento del lado anódico y el lado catódico es necesario burbujear la disolución con hidrógeno

y oxígeno respectivamente y estudiar cada sistema en el rango de potencial de operación que tendrían en una celda de combustible [11].

El potencial termodinámico de una celda de combustible PEM es 1.23 V, constituido por el potencial de reducción del oxígeno (1.23V) y el de oxidación de hidrógeno (0 V), sin embargo, aún sin generación de corriente el potencial a circuito abierto es cercano a 1 V. Esta diferencia se debe a que, a pesar de que la membrana debiera ser impermeable al hidrógeno, en realidad existe cierta cantidad de combustible que se difunde hasta el cátodo y reacciona con el oxígeno presente [15,16]. El potencial a circuito abierto es el calculado mediante la siguiente ecuación:

$$E = E_r - \frac{RT}{rF} \ln \left(\frac{i_{ext} + i_{cross}}{i_0} \right) \quad 7.1$$

donde E_r es el potencial termodinámico, R (J/mol K) representa la constante de los gases, T (K) es la temperatura, i_0 (A/m²) es la densidad de corriente de intercambio para la reacción de reducción del oxígeno en platino (en este caso), α es el coeficiente de transferencia, i_{ext} sería la densidad de corriente producida útil, es decir, la que corresponde a la transferencia electrones de ánodo a cátodo a través del circuito externo, i_{cross} es la densidad de corriente producida por la difusión de hidrógeno hacia el cátodo.

Conforme la demanda de corriente a la celda aumenta y consecuentemente también el consumo de oxígeno e hidrógeno, si se consideran las reacciones individualmente el potencial del lado anódico aumenta y el del lado catódico disminuye (Ecuaciones 7.2 y 7.3). Esto se puede explicar esquemáticamente graficando el potencial contra la concentración de los reactivos o contra la corriente correspondiente como se muestra en la Figura 7.2. Por ejemplo, si el potencial de la celda es de 0.5 V, el del ánodo será de 0.15 V mientras que el del cátodo es de 0.65 V. Esta información permite determinar los rangos de potenciales en los que el material a evaluar deberá ser estable.

$$E = 0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[H^+]^2}{[H_2]} \quad 7.2$$

$$E = 1.229 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[O_2]^{1/2} [H^+]^2}{[H_2O]}$$

7.3

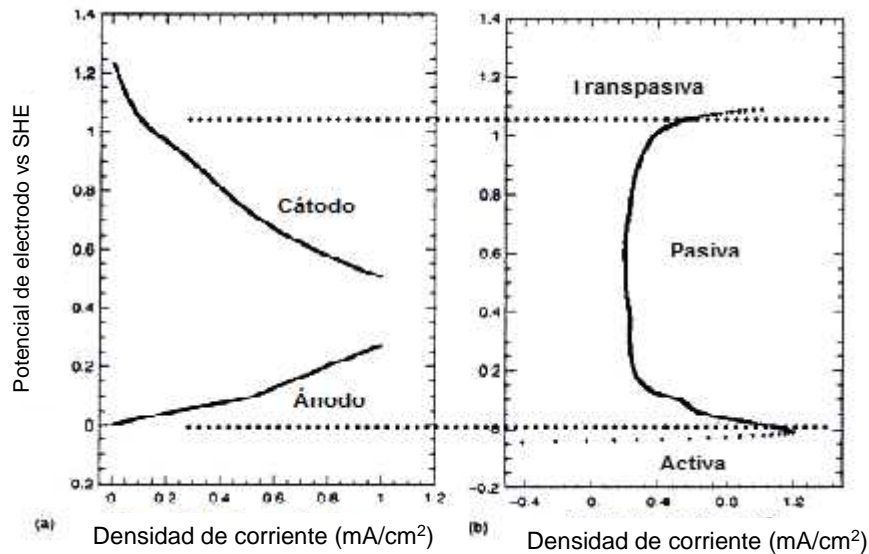


Figura 7.2. Representación aproximada del potencial de cada electrodo en una celda PEM (sin caída óhmica) [11]

7.1.3. Técnicas experimentales: La forma más rápida de conocer la respuesta electroquímica de un metal o de una aleación en un amplio rango de potencial, es realizando una curva de polarización o curva potenciodinámica. Este tipo de pruebas permite obtener varias regiones electroquímicas que pueden asociarse a procesos de polarización por concentración, polarización por activación y pasividad. Estos procesos dependen no solo del material sino de las condiciones del medio al cual estará sometido. En la Figura 7.3 se muestran las principales zonas de una curva de polarización y su significado.

Comenzando el barrido de potencial desde la rama catódica, es decir, los potenciales más negativos, se observa una disminución de la densidad de corriente con el aumento del potencial hasta un mínimo identificado como potencial de corrosión (E_{corr}), en seguida se tiene de nuevo un incremento de intensidad de corriente con el potencial hasta un máximo llamado potencial pasivo primario (E_{pp}), este representa el

punto de transición del material de un estado activo a uno pasivo, es decir, la disminución de la velocidad de corrosión debido a la formación de una capa protectora. La densidad de corriente continua disminuyendo hasta llegar a otro mínimo conocido como densidad de corriente pasiva (i_p) en un potencial pasivo (E_{pa}), a partir de este punto la densidad de corriente no varía con el incremento de potencial, esto significa que la superficie expuesta se encuentra cubierta por un óxido metálico que impide o disminuye la disolución del material. Esta capa protectora, conocida como capa pasiva, puede llegar a dañarse al aumentar el potencial hasta un punto de rompimiento (E_p), entonces la densidad de corriente se incrementa de nuevo en la región conocida como transpasiva, a partir de este punto el material es susceptible de sufrir corrosión por picaduras y se puede incluso generar oxígeno a causa de la degradación del medio.

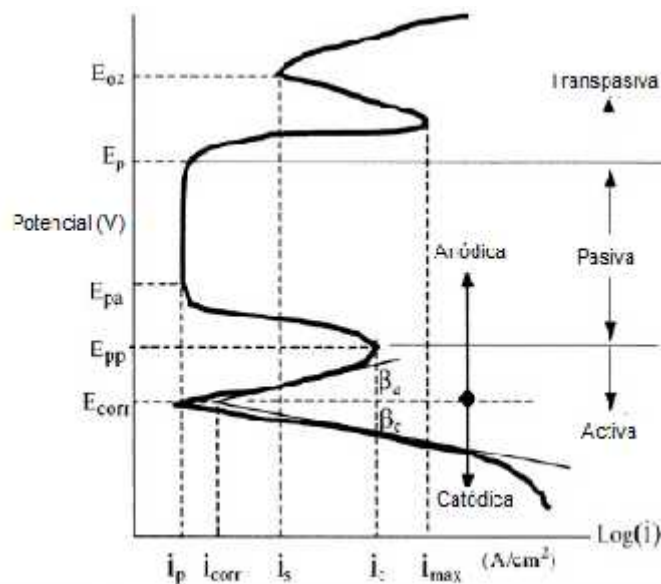


Figura 7.3. Curva de polarización teórica [17].

Si bien la determinación de los potenciales pasivo primario y de rompimiento es útil en la evaluación de la resistencia a la corrosión, es importante tener en cuenta que la presencia de esta capa pasiva no necesariamente significa que el material no se corroe, sino que es posible que su velocidad de corrosión sea tan baja que funcione adecuadamente por un periodo suficientemente prolongado [18].

En el caso de los materiales evaluados para celdas de combustible, se espera que la densidad de corriente de corrosión sea del orden de los 10^{-6} A/cm² (Ver sección 1.2.5) y que el rango de potencial pasivo se ubique en los potenciales de operación de

cada electrodo, de modo que este se encuentre siempre protegido del medio. En este sentido también es importante considerar que los valores de E_{pp} y E_p cambian con la velocidad de barrido, es decir, no son propiedades intrínsecas del sistema electrolito-metal.

Las curvas de polarización solamente detectan corrosión del tipo generalizado por lo que en caso de sospechar que el material sea susceptible de corrosión por picaduras, es necesario realizar pruebas específicas a la detección de este tipo de corrosión. En el caso de celdas de combustible es posible que se presenten corrosión por picaduras debido a los iones F^- , pero este tipo de pruebas son las primeras a realizar para determinar el comportamiento general del material.

Normalmente las celdas de combustible operan a densidad de corriente o potencial constante, por lo que es necesario realizar pruebas potencioestáticas que permitan determinar el tiempo de formación y estabilización de la capa protectora. Obviamente estos potenciales son específicos para ánodo y cátodo. Este tipo de prueba adquiere mayor relevancia al considerar que las curvas potenciodinámicas, al realizarse a una velocidad mayor de la que requiere la capa pasiva para su formación y estabilización, pueden sobreestimar la velocidad de corrosión [11].

El desempeño de una celda de combustible mejora significativamente con el aumento de la temperatura, sin embargo, esto también afecta a la estabilidad química y física de los materiales que la constituyen. Por esta razón resulta conveniente evaluar los materiales en el rango de temperatura de operación de la celda. La máxima temperatura de operación de la celda de combustible es de 90 °C si se utiliza una membrana Nafion, ya que al aumentar la temperatura la conductividad iónica de esta membrana disminuye pues es más difícil mantenerla hidratada.

7.1.4. Instrumentación: Para evaluar los materiales sin recubrimiento se utilizó una celda electroquímica para tres electrodos y con chaqueta de calentamiento. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado con potencial de -242 mV \approx 0 V NHE a 25°C (-227 mV \approx 0 V NHE a 50°C) y como contraelectrodo un alambre de platino. Para construir el electrodo de trabajo en cada caso se utilizó un cuerpo de barra de teflón en el cual quedó embebido a presión una barra del material a prueba. La temperatura de la celda se mantuvo mediante un recirculador de inmersión TECHNE TE-10A y se monitoreó con un termómetro en contacto con la disolución. Se utilizó un potencióstato Epsilon de BAS.

Para evaluar los materiales con recubrimiento o modificados superficialmente, se utilizó una celda plana FlatCell K0235 de PAR, debido a que los tratamientos superficiales se hicieron sobre placas de los aceros inoxidables 304 y 316. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado y una barra de grafito como contraelectrodo. En este caso todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente pues esta celda no cuenta con chaqueta de calentamiento. Se utilizó el potencióstato/galvanostato Autolab 302 de Ecochemie controlado mediante el software GPES 4.9.

Para las pruebas que simulan el lado anódico de la celda de combustible PEM, la disolución se burbujeó con hidrógeno 4.3 Ultra alta Pureza de PRAXAIR®, mientras que para las pruebas que simulan el lado catódico de la celda de combustible se utilizó oxígeno 8.0 grado investigación de PRAXAIR®.

7.1.5. Preparación de los electrodos: Los electrodos sin recubrimiento se pulieron con lija 240, 400 y 600. Una vez que se obtuvo una superficie uniforme, se sometió el electrodo a limpieza ultrasónica durante 10 minutos en acetona, se enjuagó con agua destilada y se secó con aire. Los electrodos con recubrimiento solamente se limpiaron con acetona y agua destilada.

7.1.6. Caracterización superficial de los electrodos: La superficie se caracterizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), utilizando el equipo JEOL JSM-5400LV equipado con una microsonda EDAX JSM-5300 para el microanálisis por dispersión de energía (EDS). Se realizaron también estudios de espectroscopía Raman utilizando un sistema micro-Raman de la marca Yvon Horiba (T64000) y modelo Spectra Physics 2018. El laser de Argon/Krypton tenía una longitud de onda de 514 nm. Los espectros fueron tomados enfocando el área de muestra con un objetivo de 50 X de magnificación y utilizando un microscopio Olympus BX41. La potencia sobre la muestra fue de 10 mW.

7.2 DISEÑO DE LOS CANALES DE FLUJO MEDIANTE SIMULACION.

Como se ha mencionado anteriormente, las placas de flujo, ya sean bipolares o terminales, tienen múltiples funciones en una celda de combustible PEM, una de ellas es transportar los gases reactivos hacia la zona electrocatalítica y desalojar el agua producto de la reacción catódica. Para cumplir esta función las placas cuentan con

canales de flujo que pueden tener cualquier patrón imaginable con el único requisito de lograr una buena distribución de corriente, temperatura y eficiencia en el manejo del agua dentro de la celda. En este sentido, resulta económicamente prohibitivo e impráctico construir celdas con distintos diseños y dimensiones de canales, evaluarlas en un periodo de tiempo suficientemente largo y concluir respecto a todos los efectos en el desempeño de la celda, atribuibles a la transferencia de masa y energía. Con el fin de acelerar el proceso de diseño de los canales de flujo y proyectar el comportamiento de un fluido en determinadas geometrías y condiciones, se ha utilizado la simulación de dinámica de fluidos por computadora.

Se utilizó el paquete de computación FEMLAB[®] versión 3.3a de COMSOL Multiphysics, instalado en una Workstation HP x4000 con dos procesadores XEON Intel a 1.7 GHz y memoria RAM de 1 G. Este programa se basa en el uso del método de elemento finito para resolver las ecuaciones diferenciales parciales (EDP) que describen los fenómenos de transporte que ocurren en sistemas tan complejos como una celda de combustible.

El esfuerzo de cálculo requerido para resolver estas ecuaciones hace a las computadoras la herramienta adecuada. Debido a que las computadoras no pueden resolver directamente las EDPs, se utilizan procesos de discretización numérica que transforman estas ecuaciones en análogos numéricos donde únicamente se realizarán operaciones como adición, resta, multiplicación y división. Las técnicas más importantes de discretización son el método de diferencias finitas, el método de elemento finito, y el método de volumen finito.

El método de elemento finito (**Finite Element Method**) consiste en la división del dominio sobre el cuál aplican las EDPs de interés, en un número finito de elementos, a la generación de estos elementos se le llama "mallado". Existen formas geométricas establecidas para dichos elementos cuya selección dependerá de si el sistema es de una dimensión 1D, dos dimensiones 2D o tres 3D. Sobre cada elemento se supone una variación simple de la variable dependiente y esta descripción se utiliza para construir una imagen de cómo cambian estas variables en todo el dominio [19]. Aunque el uso de un paquete de computación CFD es de gran ayuda, existen detalles que hacen necesario profundizar en temas que pudieran parecer, para los no-usuarios, triviales. En este sentido es de gran importancia el dibujo del sistema, la forma y cantidad de elementos del mallado (pues al aumentar el número de elementos se obtiene una mejor solución lo que significa también un mayor esfuerzo computacional),

el tipo de solucionador “solver”, es decir, método numérico utilizado, así como los métodos que puedan ser necesarios para estabilizar el método numérico [20,21] y finalmente las condiciones límite del problema.

Una vez que se ha establecido el sistema de ecuaciones necesario para obtener la información que nos permita elegir entre varios diseños, resulta evidente la necesidad de utilizar una herramienta tan sofisticada como la simulación de dinámica de fluidos. A continuación se detalla este sistema de ecuaciones, su espacio de resolución y sus condiciones límite.

7.2.1 TRANSPORTE

Se resuelve la ecuación de Navier-Stokes en los canales de flujo. Esta ecuación describe el movimiento de un fluido, la solución es una descripción de la velocidad del fluido en un punto dado de tiempo y espacio, esto permite conocer la dirección que una partícula tomará en la geometría de interés.

$$\dots \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \gamma (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \dots \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{F} \quad (7.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

donde \mathbf{u} (m/s) es el vector velocidad, γ (kg/m s) es la viscosidad dinámica, ρ (kg/m³) es la densidad, p (Pa) es la presión y \mathbf{F} (N/m³) es el vector que representa a las fuerzas que actúan sobre el sistema, por ejemplo la gravedad.

Si se considera un sistema multicomponente y variable en su composición como ocurre en la celda de combustible, a causa del consumo de O₂ y H₂ y generación de agua y calor, es necesario incluir las ecuaciones descriptivas de las interacciones de estos elementos. Se planteó y resolvió el sistema de ecuaciones para el lado catódico tomando en cuenta que la acumulación de agua (ya sea producto de la RRO, transportada de ánodo a cátodo por arrastre electro-osmótico o de humidificación de oxígeno) actúa como una barrera para la difusión de oxígeno al área electroactiva.

La expresión que describe el balance de materia es la ecuación de Maxwell-Stefan para convección y difusión:

$$\nabla \cdot \left[- \dots \tilde{S}_i \sum_{j=1}^N D_{ij} \frac{M}{M_j} \left(\nabla \tilde{S}_j + \tilde{S}_j \frac{\nabla M}{M} \right) + \dots \tilde{S}_i \mathbf{u} \right] = 0 \quad (7.5)$$

En estas ecuaciones ρ (kg/m³) es la densidad, ω_i es la fracción másica de la especie i , \mathbf{u} (m/s) es el vector velocidad, M (kg/mol) es la masa molar de la mezcla, D_{ij} (m²/s) es la difusividad multicomponente.

Cabe aclarar que la densidad de flujo de materia consta de tres componentes relacionadas con las fuerzas mecánicas impulsoras (concentración, presión y forzada) y una adicional debida a la fuerza térmica impulsora [22]. En este caso, se desconoce la concentración de los componentes en la frontera del sistema, por tanto, se considera que el proceso está dominado por convección, esto elimina las fuerzas impulsoras de presión, gravedad (forzada) y térmica, la cual aplica en sistemas líquidos.

Existen varias ecuaciones para calcular los coeficientes de difusión binarios, en este caso usaremos la ecuación de Fuller, Schettler y Giddings [22,23] por ser la que da valores más cercanos a los medidos experimentalmente.

$$D_{ij} = k \frac{T^{1.75}}{p(v_i^{1/3} + v_j^{1/3})^2} \left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]^{1/2} \quad (7.6)$$

En esta ecuación k es una constante con valor de 3.16×10^{-8} Pa m²/s, T (K) es la temperatura, p (Pa) es la presión, v_i (mol/m³) es el volumen de difusión molar.

Se resuelve la ecuación de Maxwell-Stefan en el difusor poroso para calcular la difusividad efectiva de la mezcla en este medio. La difusividad efectiva es una corrección a la difusividad (ecuación 7.6) para considerar las restricciones geométricas de un medio poroso. Normalmente se utiliza la corrección de Bruggemann (relaciona la porosidad del medio y la tortuosidad de los poros).

$$D_{ij}^{eff} = D_{ij} v^r \quad (7.7)$$

Donde ε es la porosidad del medio, α es el factor de Bruggeman determinado por:

$$v^r = \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (7.8)$$

En esta ecuación τ representa la tortuosidad del medio, es decir, la relación entre la longitud del camino de un poro y la longitud de un punto a otro. Comúnmente se asigna a α el valor de 1.5, pero si se calcula mediante la ecuación 7.8, considerando

los rangos de porosidad del medio en cuestión [14] y que la tortuosidad se encuentra entre 2 y 6 o hasta 10 [24], el resultado puede variar mucho. Por ejemplo, para la capa catalítica cuya porosidad está entre 5 y 15%, α va desde 1.23 (para $\varepsilon = 5\%$ y $\tau = 2$) hasta 2.21 (para $\varepsilon = 15\%$ y $\tau = 10$). En el caso de los difusores cuya porosidad es de 40 - 60% para la tela de carbón y de 40 - 90% para el papel de carbón, α va desde 1.756 (para $\varepsilon = 40\%$ y $\tau = 2$), hasta 22.85 (para $\varepsilon = 90\%$ y $\tau = 10$).

7.2.2 REACCIÓN.

Para la reacción catódica se resuelve la ecuación de Tafel en la capa electroactiva.

$$i_c = -S_a u i_0 \frac{\tilde{S}_{O_2}}{\tilde{S}_{O_2,0}} \exp\left(\frac{yF}{2RT}\right) \quad (7.9)$$

i_c (A/m²) es la densidad de corriente, S_a (m²/m³) es el área superficial específica, δ (m) es el espesor de la capa electrocatalítica, R (J/mol K) representa la constante de los gases, T (K) es la temperatura, i_0 (A/m²) es la densidad de corriente de intercambio para la reacción de reducción del oxígeno en platino (en este caso), η (V) es el sobrepotencial y F es la constante de Faraday (96,485 C/ e⁻ mol).

La reacción de reducción de oxígeno determina los cambios en el flujo másico de los reactivos y productos.

$$\mathbf{n}_{O_2} \cdot \mathbf{n} = M_{O_2} \frac{i_c}{4F} \quad (7.10)$$

$$\mathbf{n}_{H_2O} \cdot \mathbf{n} = -M_{H_2O} \frac{i_c}{F} \left(\frac{1}{2} + t_{H_2O} \right) \quad (7.11)$$

\mathbf{n}_j representa el flujo másico del elemento j , por ejemplo agua, y t_{H_2O} es el número de moléculas de agua que viajan de ánodo a cátodo por cada electrón transferido.

En el caso de utilizar aire en lugar de oxígeno puro, el nitrógeno complicará el acceso del oxígeno a la zona electroactiva debido a que el nitrógeno actuará como un medio de difusión para el oxígeno. La velocidad de flujo del nitrógeno es:

$$\mathbf{u} = \frac{-\mathbf{n}_{N_2}}{\dots \tilde{S}_{N_2}} \quad (7.12)$$

Donde ρ es la densidad de la mezcla y ξ_{N_2} es la fracción masa de nitrógeno.

Una vez establecidas las ecuaciones, se definen también las constantes y variables dependientes e independientes. En la solución de la ecuación de Navier-Stokes, las variables dependientes son las componentes del vector velocidad, mientras que para la ecuación de Maxwell-Stefan son la masa molar de cada componente de la mezcla.

7.2.3 CONSTANTES Y CONDICIONES LÍMITE.

TABLA 7.2. DEFINICIÓN DE CONSTANTES Y VALORES UTILIZADOS EN EL MODELO			
Simbolo	Valor	Unidades	Descripción
μ	$2e^{-5}$	Pa s	Viscosidad dinámica*
p_0	$1.013e5$	Pa	Presión de salida
D_p	$P_0 \cdot 2.5e^{-3}$	Pa	
R	8.314	J/mol K	Constante de los gases
T_0	353	K	Temperatura
F	96485	C/mol	Constante de Faraday
ρ_0	$P_0/(R \cdot T_0)$		Densidad molar
η	0.2	V	Sobrepotencial
M_{O_2}	32	g/mol	Masa molar del oxígeno
M_{H_2O}	18	g/mol	Masa molar del agua
M_{N_2}	28	g/mol	Masa molar del nitrógeno
v_{O_2}	$16.6e^{-6}$		Volumen de difusión [25]
v_{H_2O}	$12.7e^{-6}$		Volumen de difusión [25]
v_{N_2}	$17.9e^{-6}$		Volumen de difusión [25]
ε	0.5		Porosidad del cátodo
ω_{O_20}	0.1447		Fracción masa de O_2 a la entrada (calculado para gas saturado a $80^\circ C$) [25]
ω_{H_2O0}	0.3789		Fracción masa de H_2O a la entrada (calculado para gas saturado a $80^\circ C$) [25]
S	$1e^7$	m^2/m^3	Área superficial específica
δ	10	μm	Espesor de la capa electrocatalítica
t_{H_2O}	3		Numero de arrastre H_2O

* Dado que las ecuaciones de Navier Stokes y de Tafel comparten el simbolo η , para la viscosidad dinámica y el sobrepotencial respectivamente, en este caso se utilizó μ para la viscosidad dinámica.

Las condiciones límite son las siguientes. En los canales de flujo la presión de entrada es $p_0 + dp$ y la de salida es p_0 , en las paredes no existe deslizamiento, es decir, la velocidad es 0. La concentración de los gases a la entrada está dada por la fracción molar inicial, mientras que a la salida se desconoce dicha concentración, puesto que dependerá de la reacción electroquímica.

7.3 EVALUACIÓN DE LA CELDA CONSTRUIDA

De acuerdo al ciclo de diseño de un sistema de celdas de combustible descrito en la Sección 3.5 (Figura 3.4), una vez construida la celda o el stack se procede a evaluar su desempeño bajo determinadas condiciones y a realizar pruebas de diagnóstico específicas para los distintos procesos que ocurren en el sistema.

Las técnicas de diagnóstico que se pueden usar se clasifican en:

1. *Electroquímicas*: Curva corriente-potencial, interrupción de corriente, espectroscopia de impedancia electroquímica, cronopotenciometría y cronoamperometría.
2. *Caracterización estructural*: Microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), Difracción de rayos X (XRD)
3. *Análisis Químico*: XPS, EDX (EDS), XAS, RBS, SIMS.

Las técnicas electroquímicas se pueden realizar in-situ o ex-situ y permiten evaluar el desempeño de la celda, mientras que la caracterización superficial y el análisis químico son de particular utilidad para la detección de degradación física y química causada por el funcionamiento de la celda durante periodos prolongados, ciclos de potencial debido a la variación de demanda de potencia y periodos prolongados a potencial de circuito abierto entre otras condiciones [26]. A continuación se describen las pruebas realizadas, la información que se busca y las condiciones.

7.3.1 Técnicas Electroquímicas.

Curva de polarización. Como se explicó en la Sección 2.2.1, la curva corriente potencial o curva de polarización se realiza en condiciones de corriente continua, normalmente en sentido de menor a mayor densidad de corriente y es la primera evaluación del desempeño de la celda de combustible.

Si la curva de polarización se realiza en ambas direcciones, aumentando y disminuyendo la densidad de corriente, es posible que las curvas no coincidan, a esto se le conoce como histéresis (Ver Figura 7.4). Si el sistema se encuentra deshidratado, la curva de regreso (en sentido de disminución de demanda de corriente) se encontrará por encima de la curva en sentido de aumento de densidad de corriente, esto se explica porque el agua producida a alta densidad de corriente ayuda a hidratar el sistema con lo cual la resistencia óhmica de la membrana disminuye. Si el por el contrario, el sistema se encuentra inundado, el agua producida bloqueará aún más los canales de flujo por lo que la curva de regreso estará por debajo de la primera [14, 27, 28].

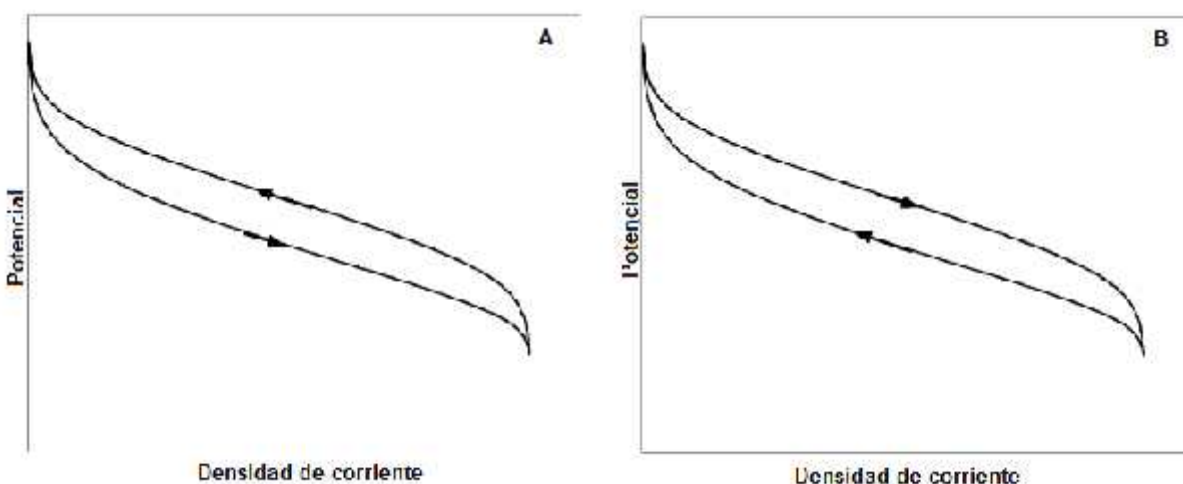


Figura 7.4. Fenómeno de histéresis, A) celda deshidratada, B) celda inundada.

No es posible discernir solamente con esta técnica si la histéresis se debe a la condición del ánodo o del cátodo, para ello es necesario utilizar otras técnicas que provean más información.

Las curvas de polarización se pueden ajustar a ecuaciones empíricas que permiten obtener parámetros específicos de cada región de la curva y que se ven afectados por las condiciones de operación tales como presión, temperatura, humedad de los gases, velocidad de flujo, estequiometría y composición de los gases.

La ecuación más sencilla la desarrolló Srinivasan para describir las dos primeras regiones de la curva, polarización por activación y caída óhmica [29,30].

$$E = E_0 - b \log i - Ri \quad (7.13)$$

$$E_0 = E_r + b \log i_0 \quad (7.14)$$

E_r es el potencial termodinámico de la celda, i_0 es la densidad de corriente de intercambio, b es la pendiente de Tafel de la RRO y R es la resistencia de la celda de la zona óhmica de la curva.

A esto siguieron modificaciones a la ecuación propuestas por Kim [31] (cuarto término) y Lee [32] (quinto término) para considerar la zona de polarización por transporte de masa (Ecuación 7.15).

$$E = E_0 - b \log i - Ri - m \exp(ni) - a \log \left(\frac{P}{P_{O_2}} \right) \quad (7.15)$$

Donde m y n son parámetros relacionados al transporte de masa. En el modelo propuesto por Kim [31], m está relacionado con la conductividad del electrolito y n con la porosidad de la capa electroactiva. En el cuarto término de la ecuación 7.14, P es la presión total, P_{O_2} es la presión parcial del oxígeno y a es una constante empírica.

Posteriormente se publicaron más modificaciones considerando específicamente el comportamiento del cátodo [33]. Aún con la información que se puede obtener con estas expresiones empíricas, es importante tener en cuenta que las curvas de polarización muestran el desempeño de la celda o stack como un todo pero no pueden proveer de información respecto a componentes específicos de la celda, para esto es necesario utilizar otras técnicas electroquímicas.

Espectroscopía de impedancia electroquímica. Esta técnica consiste en la imposición de una perturbación sinusoidal AC (de amplitud y frecuencia conocidas) de potencial o de corriente, a un sistema electroquímico con el fin de monitorear la amplitud y fase de la respuesta en función de la frecuencia. Esta perturbación se puede aplicar en un amplio rango de frecuencias con lo cual es posible estudiar diferentes procesos que ocurren en la celda en escalas de tiempo muy variadas y de este modo separar sus contribuciones. Por ejemplo, los procesos de difusión ocurren en segundos mientras que el proceso de transferencia de carga sucede en milisegundos.

En una celda electroquímica se conectan tres electrodos, el de referencia, el de trabajo y el contra-electrodo, en el caso de una celda de combustible la conexión es de dos electrodos, referencia y contra-electrodo al ánodo y el de trabajo al cátodo. De este modo si en el ánodo se tiene solamente hidrógeno, se puede tomar como un pseudo

electrodo de referencia, por lo que la impedancia que se mide corresponde mayoritariamente al cátodo [34], esto permite evaluar el sistema bajo diferentes condiciones de operación. Comúnmente la espectroscopía de impedancia electroquímica se utiliza para estudiar la RRO, los procesos de polarización por transporte o difusión, la resistencia óhmica del MEA, la resistencia a la transferencia de carga y para optimizar el MEA [35].

La interpretación de los espectros de impedancia es en sí una tarea complicada que normalmente se vale de el uso de circuitos eléctricos cuyo objetivo es modelar la respuesta experimental, se pretende para esto que elementos como resistencias, capacitores e inductores se puedan asociar a procesos específicos como los antes mencionados [36]. Por ejemplo, un resistor puede representar la resistencia del electrolito al transporte iónico o la resistencia de un conductor al transporte de electrones, los capacitores se asocian a procesos de carga como el de la doble capa electroquímica o a procesos de electrocristalización.

Resistencia en alta frecuencia (High Frequency Resistance): Es parte de la espectroscopía de impedancia y se utiliza para determinar resistencias internas u óhmicas en la celda de combustible. Se trata básicamente de la medición de la impedancia de la celda en una sola frecuencia, y dado que los procesos de difusión y de carga ocurren en escalas de tiempo mayores a los procesos de transferencia de electrones o iones, solo es posible detectar estos últimos.

Voltametría cíclica: Es la técnica más utilizada en el estudio de reacciones electroquímicas. Consiste en realizar un barrido de potencial desde un valor inicial hasta uno final obteniendo la correspondiente respuesta en intensidad de corriente. La velocidad de barrido y los potenciales límite (o rango de potencial) dependen del sistema a estudiar. La voltametría cíclica se utiliza además para la medición del área electroactiva (m^2/g de catalizador) de un electrocatalizador utilizando el sistema de tres electrodos para pruebas ex-situ. Es posible evaluar el área electroactiva de los electrodos de una celda de combustible, para ello es necesario purgar el lado catódico con nitrógeno y el lado anódico con hidrógeno, de este modo el ánodo actúa como pseudo-electrodo de referencia y el cátodo como electrodo de trabajo. El barrido de potencial se realiza primero en dirección anódica para oxidar el hidrógeno adsorbido (H_{ads}) y después en sentido catódico para reducir los protones a H_{ads} . El área

electroactiva se calcula en función de la carga asociada al proceso de adsorción de hidrógeno determinada por voltametría cíclica. Se ha determinado que la carga necesaria para reducir una monocapa de protones de un electrodo de platino es de 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, por lo que el área electroactiva en una celda de combustible se calcula mediante siguiente ecuación [37]:

$$A_{\text{electroactiva}} \left(\text{cm}^2 \text{ Pt} / \text{g Pt} \right) = \frac{\text{carga} \left(\mu\text{C}/\text{cm}^2 \right)}{\left(210 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \right) * \text{carga de electrocatalizador} \left(\text{g Pt}/\text{cm}^2 \right)} \quad (7.16)$$

La desventaja de esta técnica es que debido a que el electrocatalizador está soportado en carbón, este puede enmascarar los procesos de adsorción y desorción de hidrógeno, para evitar la oxidación del soporte, el límite anódico debe ser inferior a 1 V vs DHE (Dynamic Hydrogen Electrode) [33].

El interés en la determinación del área electroactiva en una celda de combustible radica en que debido al proceso de fabricación de los electrodos, no hay garantía de que todo el platino depositado esté disponible para la reacción electroquímica, es decir, que se encuentre en contacto con el soporte y el conductor iónico (zona de tres fases). Aunado a esto, como parte del proceso de degradación de la celda de combustible, las partículas de platino tienden a aglomerarse o a migrar hacia la membrana [38, 39], lo que se traduce en una disminución de área disponible para las RRO y ROH.

7.3.2 Metodología e instrumentación para la evaluación de la monocelda.

En este trabajo se comparó el desempeño de la celda diseñada con una celda comercial ElectroChem de 50 cm^2 de área geométrica, con placas de flujo de grafito con diseño de canales paralelos.

La evaluación consistió en curvas corriente-potencial cíclicas a 10 mV/s desde el potencial de circuito abierto hasta 0.2V. Se obtuvieron también espectros de impedancia (con el fin de monitorear o verificar los cambios en el estado de hidratación de la membrana) en un rango de frecuencia de 10kHz hasta 10 mHz con una perturbación de 10 mV al potencial de circuito abierto. Se realizaron pasos de potencial de 0.1 V desde potencial de circuito abierto hasta 0.2 V con el fin de comparar la respuesta de cada celda a los cambios en demanda de potencial. En este caso se utilizaron para ambos gases humidificadores por burbujeo improvisados con frascos

lavadores de gases (Humedad relativa 70%). Ambas celdas se evaluaron a temperatura ambiente (23 - 25 °C) y a 40 °C, con variación en el flujo de entrada de 0.05 slpm de H₂/0.05 slpm de O₂, 0.2 slpm de H₂/0.2 slpm de O₂ y 0.05 slpm de H₂/0.1slpm de O₂.

Para evaluar el desempeño de la celda en operación continua, se mantuvo en demanda de corriente constante (3 A) durante 200 horas en total. Durante todo el experimento se recolectó el agua producto de la reacción, esto se hizo tomando muestras cada 50 horas, se midió el volumen y determinó la concentración de iones fluoruro mediante un electrodo de ión selectivo. Al cumplir 100 horas de funcionamiento se retiró la carga y se realizó una curva corriente-potencial para comparar con el estado inicial. Se mantuvo el sistema en potencial de circuito abierto durante 13 horas, posterior a esto se evaluó el área electroactiva y se procedió a acondicionar la celda para funcionar durante 100 horas más. Durante esta evaluación la celda funcionó sin calentamiento externo, por lo que el potencial se monitoreó junto con la temperatura de la celda y la temperatura ambiente. Durante esta prueba solo el oxígeno se humidificó por burbujeo en un humidificador construido con PET utilizando el concepto de columna empacada (Humedad relativa > 90%).

A continuación se listan los equipos utilizados:

- Potenciostato Galvanostato AUTOLAB 302
- Booster AUTOLAB 20A
- MTS (Manual Test Station) 150 de ElectroChem, para control de flujo y presión de gases.
- Adquisitor de datos Agilent 34970A controlado con el programa Benchlink Datalogger 3.00.02
- Carga electrónica Agilent 6060B.
- Multímetro de doble display Fluke 45 controlado con el programa fluke 45 versión 1.71 de acoustical symmetry (www.acsymmetry.com) Consultada en octubre 2008
- pHmetro OAKTON® 11
- Electrodo CORNING® Fluoride combination 476135, con límites de detección de 0.02 ppm para concentración entre 1M – 10⁻⁶ M.

El arreglo experimental básico para la evaluación de la celda de combustible se muestra en la Figura 7.5. Al operar la celda a corriente constante durante varias horas, el Potenciostato Autolab PGSTAT 302, el Booster 20A y su respectiva computadora para control y adquisición de datos, son sustituidos por la carga electrónica Agilent 6060B y un multímetro de doble display Fluke 45 cuyos datos son colectados en una computadora mediante el programa Fluke 45 versión 1.71. Los datos de temperatura y flujo son colectados utilizando el adquisidor de datos Agilent 34970A controlado con el programa Benchlink Datalogger 3.00.02.

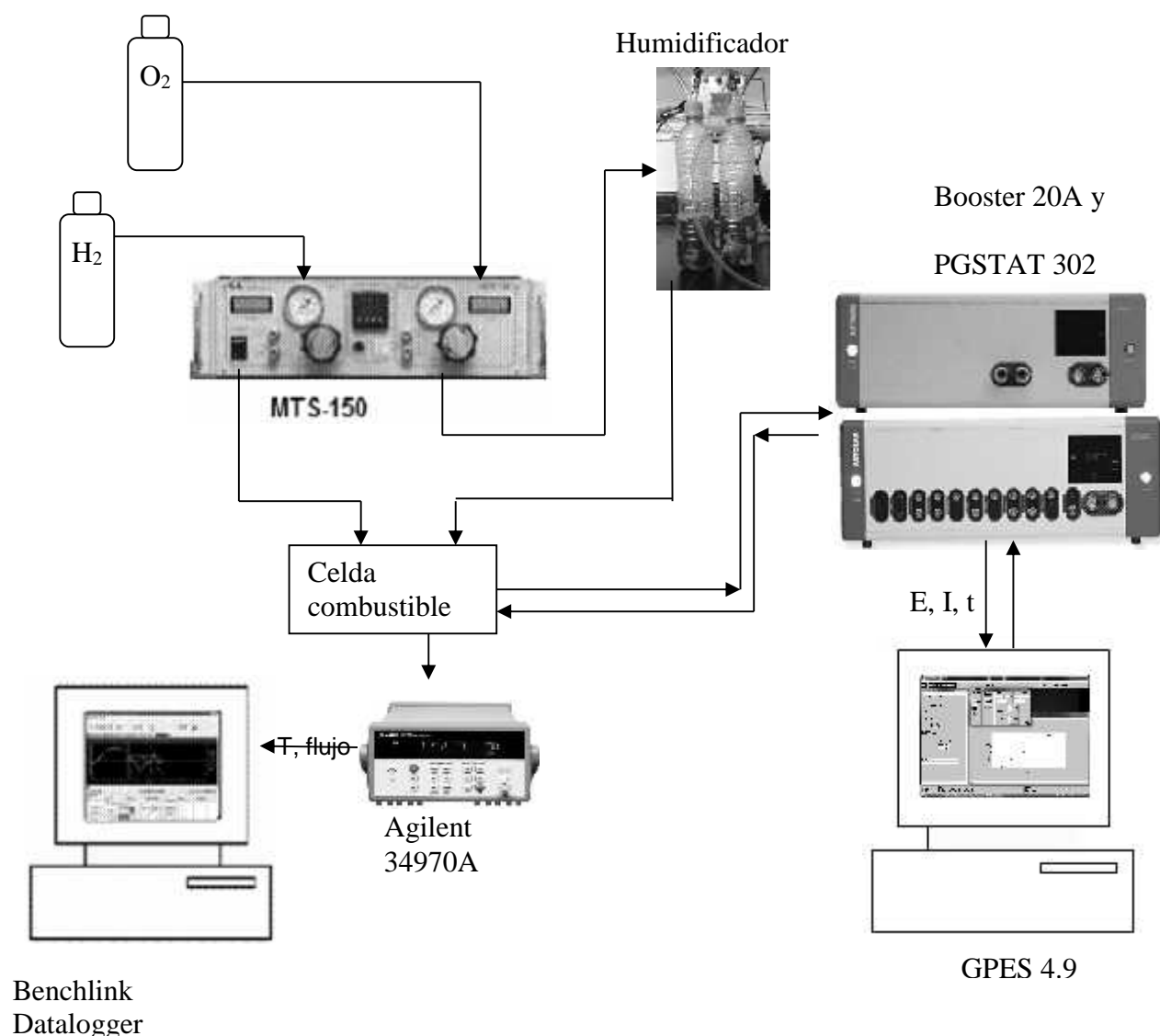


Figura 7.5. Diagrama de operación e instrumentación para evaluar celdas de combustible.

7.3.3 Caracterización estructural y análisis químico del ensamble membrana electrodo.

Concluidas las 200 horas de operación de la celda, se realizó un estudio superficial por SEM así como un análisis químico por EDX del ensamble membrana electrodo. Esto se hizo tanto para ánodo como para cátodo en busca de elementos ajenos al ensamble tales como hierro, níquel o cromo y cuya presencia podría deberse a la degradación de las placas de flujo metálicos.

La superficie se caracterizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), utilizando el equipo JEOL JSM-5400LV equipado con una microsonda EDAX JSM-5300 para el microanálisis por dispersión de energía (EDS).

7.4 REFERENCIAS

1. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, S. J. Rowen (2000) *J. App Electrochem.* 30:101.
2. Béla Leffler. STAINLESS: stainless steels and their properties.
3. Hans-Henning. *Pitting Corrosion, Capítulo 4 en Corrosion and Oxide Films Editado por M. Stratmann y G. S. Frankel.* Volumen 4 de *Encyclopedia of Electrochemistry Editada por A. J. Bard y M. Stratmann.* WILEY-VCH, Alemania, 2003, p. 308-343.
4. H. Tawfik, Y. Hung, D. Mahajan. *Metal bipolar plates for PEM fuel cell-A review.* *Journal of Power Sources* 163 (2007) 755-767.
5. L. E. Moron, J. Torres in "Molecular Structure of the Solid-Liquid Interface and Its Relationship to Electrodeposition 5", *ECS Transactions* 3, Eds R. Alkire, D. Kolb, Cancun, Mexico, Oct 29-Nov 3, 2006, p. 1-7.
6. Olaf. M. Magnussen. *Corrosion Protection by Inhibition, Capítulo 5 en Corrosion and Oxide Films Editado por M. Stratmann y G. S. Frankel.* Volumen 4 de *Encyclopedia of Electrochemistry Editada por A. J. Bard y M. Stratmann.* WILEY-VCH, Alemania, 2003, p. 435-459.
7. D. Marijan, M. Vukovic, P. Perlán and M. Milun, *Croatia Chemica Acta*, **72**, 737(1999).
8. M. Vukovic, *Corros. Sci.*, **37**, 111 (1995).
9. D. Marijan and M. Vukovic, *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 878 (1994).
10. D. Marijan and M. Vukovic, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 96 (1998).

11. D. A. Shores y G. A. Deluga. *Basic Materials Corrosion Issues, Capítulo 23 en Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*. Editado por W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm. Volumen 3. Wiley & Sons (2003).
12. M. R. Tarasevich, A. Sadkowsky, and E. Yeager. In "Comprehensive Treatise of Electrochemistry". Plenum Press, New York, U.S.A., 1983, p. 301-398.
13. A. Damjanovic. "Progress in the Studies of Oxygen Reduction during the Last Thirty Years. Electrochemistry in Transition From the 20th to the 21st Century". Plenum Press, New York, U. S. A., 1992.
14. Enrique Otero Huerta. "Corrosión y degradación de materiales". Colección: Química Básica. Editorial Síntesis, S. A. Primera reimpresión: septiembre 2001. Impreso en España. P. 366.
15. F. Barbir (2005) PEM Fuel Cells. Theory and Practice. Elsevier Academic Press, U. S. A.
16. J. Larminie y A. Dicks (2001) Fuel Cells Systems Explained. JOHN WILEY & SONS, LTD. Inglaterra
17. Nestor Perez. "Electrochemistry and corrosion science". Kluwer Academic Publishers. Boston 2004.
18. W. Stephen Tait. "An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists". Pais ODocs Publications. U. S. A. 1994.
19. C. T. Shaw. Using Computacional Fluid Dynamics. Prentice Hall, 1992.
20. COMSOL Multiphysics 3.4. Reference Guide.
21. COMSOL Multiphysics 3.4. Users Guide.
22. R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot. Transport Phenomena, 2nd ed. John Wiley & Sons Inc.
23. Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, John P. O'Connell. The properties of Gases and Liquids, 5th ed. McGraw Hill.
24. R. E. De La Rue, C. W. Tobias (1959) J. Electrochem Soc. 106:827.
25. R. Perry and D. Green (1997) Perry's Chemical Engineering Handbook, 7th ed. McGraw-Hill. U. S. A.
26. G. Hinds (2004) Performance and durability of PEM Fuel Cells: A Review. NPL Report DEPC-MPE 002, National Physics Laboratory. Inglaterra.
27. M. Mikkola (2001) Experimental Studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stacks. Tesis de maestría realizada en el Departamento de Ingeniería,

Física y Matemáticas de la Universidad de Tecnología de Helsinki. Disponible electrónicamente en: http://www.tkk.fi/Units/AES/studies/dis/mikkola_abs.htm

28. N. Yousfi-Steiner, Ph. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, A. Aslanides (2008) *J. Power Sources* 183:260.
29. Srinivasan S, Ticianelli EA, Derouin CR, Redondo A (1988). *J Power Sources* 22:359.
30. Srinivasan S, Velew OA, Parthasarathy A, Manko DJ, Appleby AJ (1991). *J Power Sources* 36:299.
31. Kim J, Lee SM, Srinivasan (1995) S. *J Electrochem Soc* 142:2670.
32. Lee JH, Lalk TR, Appleby AJ. (1998) *J Power Sources* 70:258.
33. Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Haijiang Wang, Mauricio Blanco, Jonathan J. Martin, JiuJun Zhang (2008). *Int. J. Hydrogen Energy* 33:1735.
34. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, S. Gottesfeld (1996). *J. Electrochem Soc.* 143:587.
35. Xiaozhi Yuan, Haijiang Wang, Jian Colin Sun, JiuJun Zhang (2007) *Int. J. Hydrogen Energy* 32:4365.
36. K. R. Cooper, V. Ramani, J. M. Fenton, H. R. Kunz (2005). *Experimental Methods and Data Analyses for Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Scribner Associates, Inc. U. S. A.
37. T. R. Ralph, G. A. Hards, J. E. Keating, S. A. Campbell, D. P. Wilkinson, M. David (1997) *J. Electrochem Soc* 144:3845.
38. W. Schittinger, A. Vahidi (2008) *J. Power Sources* 180:1.
39. E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet (2007). *J. Electrochem. Soc* 154:B96.

8 RESULTADOS

8.1 EVALUACIÓN DE MATERIALES PARA PLACAS DE FLUJO

8.1.1. Aceros inoxidables sin recubrimiento: Los aceros inoxidables deben su resistencia a la corrosión a la formación de una capa protectora formada por óxido de cromo, sin embargo, para ciertas formas de corrosión es necesaria la adición de otros elementos aleantes como níquel, molibdeno, nitrógeno, titanio, etc [1]. Con base en la revisión bibliográfica, se seleccionaron los aceros inoxidables austeníticos 316, 304, 321 y 310 para evaluar su posible aplicación en celda de combustible. El acero más representativo de este grupo es el 304, esta aleación tiene excelentes propiedades mecánicas y muy buena resistencia a la corrosión. La adición de molibdeno (SS316) mejora la resistencia a la corrosión por picaduras, mientras que la adición de titanio o niobio estabiliza la aleación disminuyendo el riesgo de corrosión intergranular [2]. Estos aceros pertenecen al grupo de los aceros austeníticos y se consideran prácticamente inmunes a la fragilización por hidrógeno, aunque pueden ser susceptibles a este ataque después de someterse a trabajo en frío para endurecerlos [3]. Esta propiedad es importante considerando que este material estará en contacto directo con H₂ en el lado anódico de la celda, y si bien el ataque ocurre por la difusión del átomo de hidrógeno en la red cristalina del material metálico, es factible que se den las condiciones para la formación del H si ocurre también corrosión por picaduras [4].

En la Tabla 8.1 se muestra la composición química de los aceros evaluados así como el número de resistencia a las picaduras (PREN) calculado el promedio de las composiciones mostradas en la tabla.

TABLA 8.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ACEROS EVALUADOS.											
	C(%)	Cr(%)	Ni(%)	Mn(%)	Si(%)	P(%)	S(%)	Mo(%)	Ti(%)	N(%)	PREN _{30xN}
316	<0.03	16-18.5	10-14	<2	<1	<0.045	<0.03	2-3		0.1	26
310	0.25	24-26	19-22	<	<1.5	<0.45	<0.3				25
321	<0.08	17-19	9-12	<2	<1	<0.045	<0.03		0.3-0.7	0.1	
304	<0.08	17.5-20	8-11	<2	<1	<0.045	<0.03			0.1	20

PREN (Pitting Resistance Equivalent Number): es una relación empírica utilizada

para predecir la resistencia de los aceros inoxidable austeníticos y duplex a las picaduras.

$$\text{PREN}_{xN} = \%Cr + 3.3(\%Mo + 0.5\%W) + x\%N \quad (8.1)$$

Donde $x = 16$ para aceros ferrítico-austeníticos (duplex) y $x = 30$ para aceros austeníticos. En función del valor del PREN se podría esperar que el acero inoxidable 310 fuese el más resistente en las condiciones de operación de la celda de combustible, seguido de los aceros 316 y 304.

En la Figura 8.1 se muestran las curvas potenciodinámicas de los cuatro aceros inoxidables en la disolución que simula el cátodo de la celda de combustible PEM y en ausencia de fluoruros a 25 °C. En general los potenciales de pasivación (E_{pp}) y de rompimiento (E_p) se encuentran en el rango de interés para celdas de combustible tipo PEM (Ver Figura 7.2). En estas condiciones el acero inoxidable 310 presenta una densidad de corriente pasiva inferior a los demás aceros, es decir, que en este material se forma la capa pasiva más fácilmente, a su vez esto se relaciona con su mayor contenido de cromo.

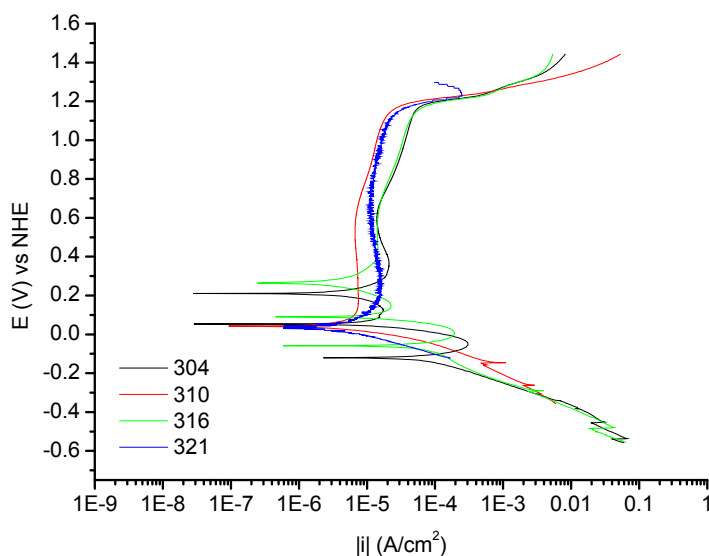


Figura 8.1 Curva potenciodinámica (1 mV/s) de aceros inoxidables 304, 310, 316 y 321, en H_2SO_4 0.5 M + O_2 , a 25 °C y en ausencia de fluoruros.

TABLA 8.2 DATOS CORRESPONDIENTES A LAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS DE LA FIG. 8.1.						
Material	E_{pp} (V)	E_p (V)	$E_p - E_{pp}$ (V)	I_p (A/cm^2)	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm^2)
304	0.34	1.1488	0.8088	2.072×10^{-5}	0.2104	4.1324×10^{-6}
310	0.119	1.1212	1.0022	7.367×10^{-6}	0.038	2.697×10^{-6}

316	0.3905	1.089	0.6985	$1.5 \cdot 4 \times 10^{-5}$	0.2637	3.173×10^{-6}
321	0.212	1.114	0.902	1.5×10^{-5}	0.03	5.38×10^{-6}

Al aumentar la temperatura se esperaría una disminución del rango pasivo ($E_p - E_{pp}$), de modo que el potencial E_{pp} se desplaza en sentido anódico mientras que el potencial de rompimiento (E_p) se desplaza en sentido catódico. En la Figura 8.2 se muestran las curvas potenciodinámicas obtenidas como respuesta a un incremento de 25 °C en la temperatura de la disolución (H_2SO_4 0.5 M + O_2). Pareciera que el único material que no es afectado por el incremento de temperatura es el acero inoxidable 316, pues tanto en el acero 304 y el 321 hay un desplazamiento positivo del potencial de corrosión, es decir, una disminución en la ventana pasiva. En el caso del acero 310 hay una transición activo-pasivo-activo (entre 0 y 200 mV) después del potencial de corrosión (0 mV), la diferencia entre esta aleación y las demás es un mayor contenido de cromo, níquel y carbono.

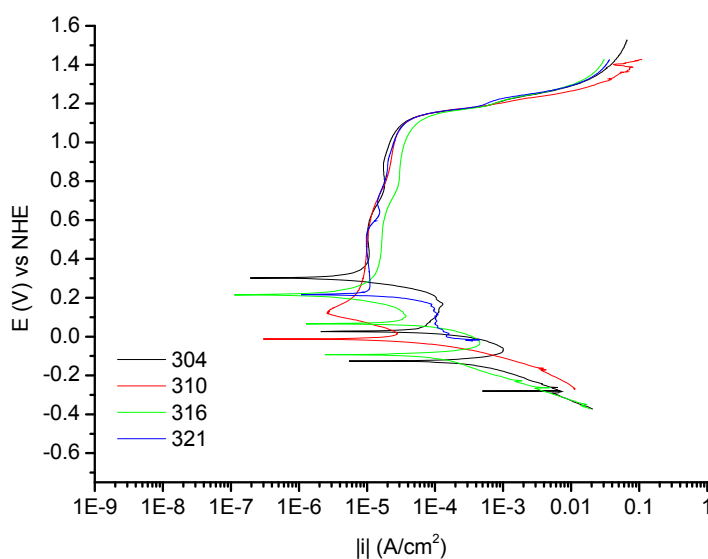


Figura 8.2 Curva potenciodinámica (1 mV/s) de aceros inoxidables 304, 310, 316 y 321, en H_2SO_4 0.5 M + O_2 , a 50 °C y en ausencia de fluoruros.

TABLA 8.3 DATOS CORRESPONDIENTES A LAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS DE LA FIG. 8.2.						
Material	E_{pp} (V)	E_p (V)	$E_p - E_{pp}$ (V)	I_p (A/cm²)	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm²)
304	0.3966	1.0873	0.6907	1.6×10^{-5}	0.3012	4.98×10^{-6}
310	0.34	1.066	0.726	1.3×10^{-5}	0.13	3×10^{-6}
316	0.3667	1.0535	0.6868	2.34×10^{-5}	0.2148	3.66×10^{-6}
321	0.2828	1.0607	0.7779	1.305×10^{-5}	0.2156	8×10^{-6}

En la Figura 8.3 se muestran las curvas potenciodinámicas obtenidas en la disolución que simula el cátodo de una celda de combustible PEM, en este caso se evalúa el comportamiento de los materiales en presencia de fluoruros. En este caso se esperaría un comportamiento similar al que se tiene por el incremento de temperatura, sin embargo, en esa concentración de fluoruros el efecto en la pasividad no es significativo. Al comparar los valores de E_p , E_{pp} y corriente pasiva obtenidos con y sin fluoruros en la disolución (Tablas 8.3 y 8.4), el rango pasivo es prácticamente el mismo.

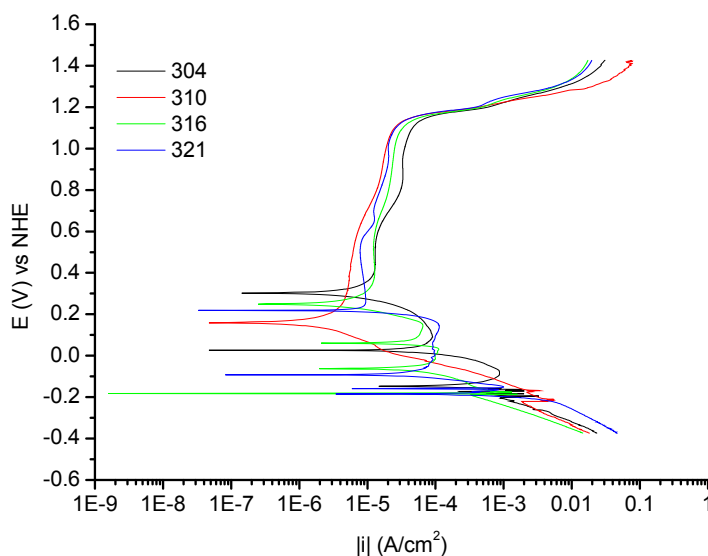


Figura 8.3 Curva potenciodinámica (1 mV/s) de aceros inoxidable 304, 310, 316 y 321, en H_2SO_4 0.5 M + O_2 , a 50 °C y en presencia de fluoruros.

TABLA 8.4 DATOS CORRESPONDIENTES A LAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS DE LA FIG. 8.3.						
Material	E_{pp} (V)	E_p (V)	$E_p - E_{pp}$ (V)	I_p (A/cm ²)	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)
304	0.445	1.093	0.648	$1.3-4 \times 10^{-5}$	0.3012	4.5248×10^{-6}
310	0.3	1.097	0.797	1×10^{-5}	0.1582	1.7×10^{-6}
316	0.3692	1.094	0.7248	1.5×10^{-5}	0.2487	4.4×10^{-6}
321	0.2744	1.038	0.7636	1.5×10^{-5}	0.2148	8×10^{-6}

El comportamiento en disolución que simula el lado anódico de la celda PEM se muestra en la Figura 8.4. En este caso el E_{pp} se desplaza en sentido catódico ampliándose el rango pasivo. Tanto en la disolución que simula el ánodo como la que simula el cátodo, la ventana de potencial es suficientemente amplia y los potenciales

de operación de la celda PEM se encuentran en la región pasiva, desafortunadamente la densidad de corriente pasiva de los cuatro materiales es superior al valor establecido por el Departamento de Energía de los Estados Unidos, como objetivo ($1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM.

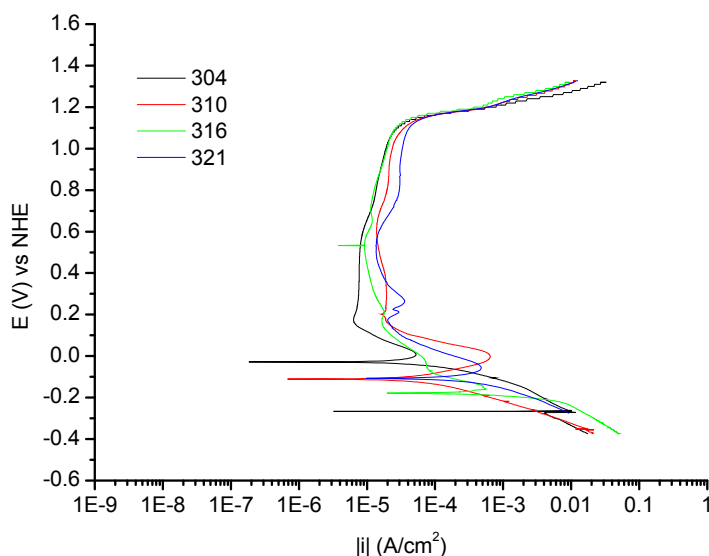


Figura 8.4 Curva potenciodinámica (1 mV/s) de aceros inoxidables 310, 316 y 321, en H_2SO_4 0.5 M + H_2 , a 50 °C y en presencia de fluoruros.

TABLA 8.5 DATOS CORRESPONDIENTES A LAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS DE LA FIG. 8.4.						
Material	E_{pp} (V)	E_p (V)	$E_p - E_{pp}$ (V)	I_p (A/cm^2)	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm^2)
304	0.0162	1.08	1.0638	1.017×10^{-5}	-0.0286	3.31×10^{-5}
310	-0.01	1.033	1.043	2×10^{-5}	-0.111	1.35×10^{-4}
316	-0.158	1.04	1.198	1.2×10^{-5}	-0.179	3.5×10^{-4}
321	-0.058	1.055	1.113	1.6×10^{-5}	-0.107	1.89×10^{-4}

En las Figuras 8.5 y 8.6 se muestran las curvas potencioestáticas en medio que simula el ánodo y el cátodo respectivamente, de una celda de combustible PEM. En la disolución que se burbujea con H_2 (medio que simula el ánodo) el electrodo se polarizó a 100 mV vs NHE, mientras que en la disolución que se burbujea con O_2 (medio que simula el cátodo) se polarizó a 800 mV vs NHE durante 5 horas, de este modo el potencial de celda PEM sería de 700 mV. En presencia de hidrógeno el primer material en estabilizarse es el acero inoxidable 310 seguido de los aceros 321, 304 y 316, curiosamente el inoxidable 321 es el único material que no presenta un cambio de

densidad de corriente positiva a negativa, este efecto es más notorio en los inoxidables 304 y 316 (fenómeno aún no explicado).

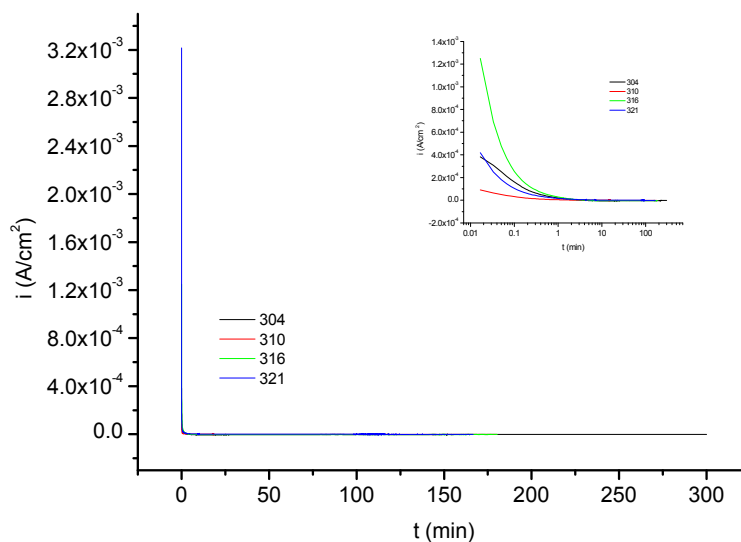


Figura 8.5. Curva potencioestática (100 mV vs NHE) de aceros inoxidables 310, 316 y 321, en H_2SO_4 0.5 M + H_2 , a 50 °C y en presencia de fluoruros.

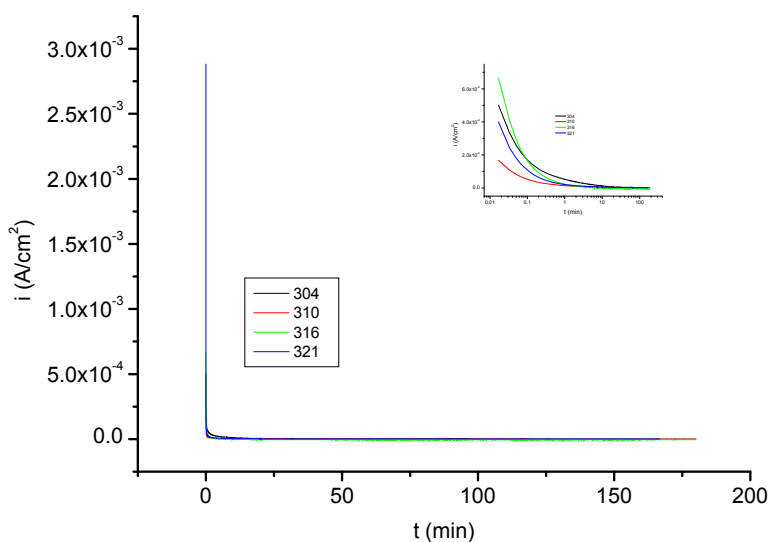


Figura 8.6. Curva potencioestática (800 mV vs NHE) de aceros inoxidables 310, 316 y 321, en H_2SO_4 0.5 M + O_2 , a 50 °C y en presencia de fluoruros.

En la disolución con oxígeno (Figura 8.6) los aceros inoxidables 310 y 321 tienen un comportamiento similar, ambos se estabilizan después de aproximadamente 15 minutos. Los inoxidables 304 y 316 también se comportan de manera similar

logrando estabilizarse aproximadamente a los 20 minutos, sin embargo, este último presenta de la misma transición de corriente positiva a negativa en valores muy similares, aunque en presencia de hidrógeno se estabiliza en un valor un poco mayor al cual logra en presencia de oxígeno. El acero inoxidable 310 tiene un mayor contenido de cromo respecto a los demás aceros evaluados, razón por la cual este material se protege más rápidamente con una capa pasiva. El acero inoxidable 321 difiere del 304 en que el primero contiene titanio en una proporción 5:1 respecto al carbono, de esta manera se espera mejorar las propiedades mecánicas del acero, así como su resistencia a la corrosión intergranular. En general en las curvas de polarización hay diferencia en la amplitud de la zona pasiva de aproximadamente 100 mV, no obstante en la prueba potencioestática en la disolución en que se burbujea oxígeno el titanio parece influenciar la estabilización de la capa pasiva.

Los resultados en curvas de polarización y potencioestáticas conducen a la conclusión, respecto a los materiales sin recubrimiento, de que el material con mejor desempeño en una celda de combustible sería el acero inoxidable 310 seguido del 321, las limitaciones en ambos casos serían la resistencia que la capa protectora tendría al contacto con el difusor de la celda PEM, y desde luego, los costos de ambas aleaciones.

Davies y Adcock [5, 6] evaluaron la resistencia de varios aceros inoxidables al contacto eléctrico con el difusor. Las pruebas se realizaron con celdas de combustible con placas de flujo del acero en estudio y se midió además el espesor de la capa pasiva formada después de varias horas. Wang [7] evaluó varios aceros inoxidables en condiciones simuladas de celda de combustible y al igual que Davies concluyó que aquellos aceros con mayor contenido de cromo desarrollan una capa de menor espesor y por tanto la resistencia interfacial, es decir, en el contacto con el difusor del MEA es también menor. En este sentido, de los aceros inoxidables evaluados en este trabajo esperaríamos un mejor desempeño con una celda construida con platos de acero 310, seguido del 316, 304 y 321.

8.1.2. Acero inoxidable 304 nitrurado: Se preparó un nitruro de titanio bajo el proceso, ya en práctica, de la compañía Oerlikon de México. Este material es altamente resistente a la corrosión y su conductividad térmica es mayor que la del acero inoxidable (28.84W/mK). La superficie se preparó mediante limpieza a chorro de arena (sandblasting) y el depósito se realizó por bombardeo de iones (sputtering). En la

Figura 8.7 se compara el comportamiento potenciodinámico del sustrato (SS 304) con el material una vez recubierto. Tanto en la disolución que simula el ánodo como en la que simula el cátodo de la celda PEM, no se desarrolla una zona pasiva estable sobre el material nitrurado. A pesar de ello, la densidad de corriente pasiva del TiN/SS304 es inferior ($1-4 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) en ambos medios a la del sustrato, sin embargo, es aún mayor que el valor objetivo establecido por el DOE ($1 \mu\text{A/cm}^2$). La zona pasiva del TiN/SS304 es más estable en la disolución que simula el cátodo que en la que simula el ánodo, no obstante se desarrollan dos zonas de transición activa-pasiva a 400 mV y 1100 mV vs NHE, por tanto la conveniencia de uso de este material como plato de flujo en una celda PEM puede aún ser cuestionable.

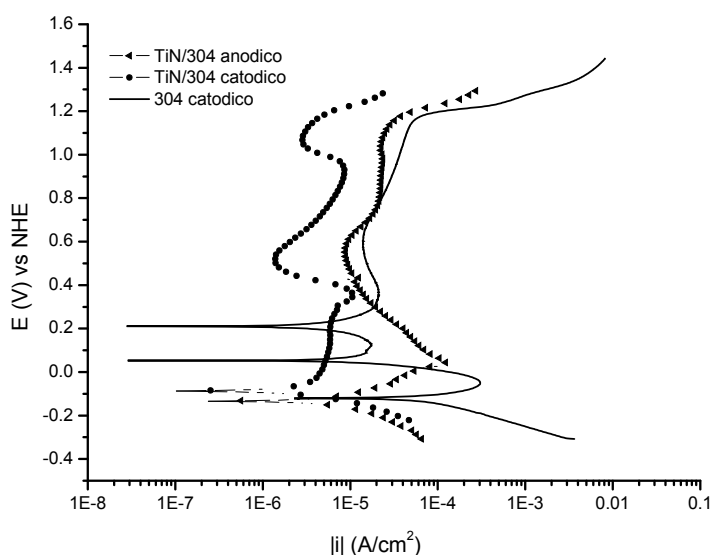


Figura 8.7. Curva potenciodinámica a 1 mV/s en H_2SO_4 0.5 M + H_2 (◄ medio que simula el ánodo de la celda PEM) y H_2SO_4 0.5 M + O_2 (● medio que simula el cátodo de la celda PEM).

TABLA 8.6 DATOS CORRESPONDIENTES A LAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS DE LA FIG. 8.7.						
Material	E_{pp} (V)	E_p (V)	$E_p - E_{pp}$ (V)	I_p (A/cm²)	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm²)
304_C	0.34	1.1488	0.8088	2.072×10^{-5}	0.2104	4.1324×10^{-6}
TiN/304_C	0.105	1.0742	0.9692	4×10^{-6}	-0.0854	1.85×10^{-6}
TiN/304_A	0.0389	1.0765	1.0376	1.75×10^{-5}	-0.1344	5.04×10^{-6}

La caracterización por SEM de este material antes y después de las pruebas electroquímicas revela la presencia de partículas de Al y Si, seguramente provenientes del proceso de limpieza efectuado por Oerlikon. Antes de las pruebas electroquímicas

(Figura 8.8) las imágenes de SEM evidencian picaduras que aumentan en número particularmente después de las pruebas en presencia de oxígeno (Figuras 8.9).

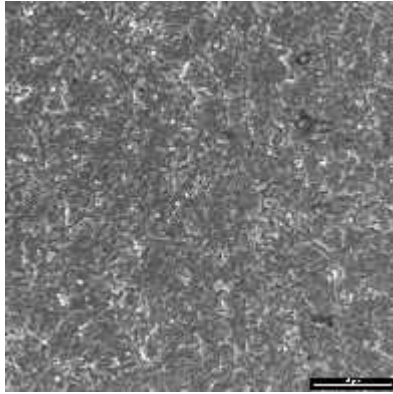


Figura 8.8. SEM 1000x electrodo (TiN/SS304) previo a experimentos.

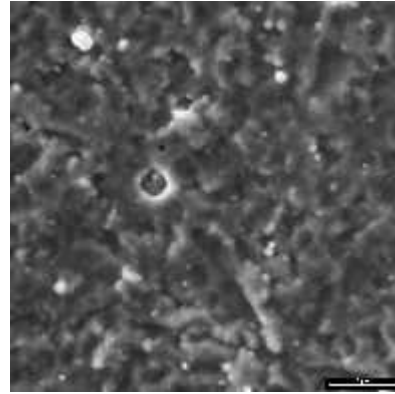


Figura 8.9. SEM 3500x electrodo sometido a medio anódico.

Chen [8] reporta espectros Raman de recubrimientos de TiN realizados con una relación de Ti-N variable. Chen explica que en muestras con bajo contenido de N las intensidades ópticas son menores debido a un reducido número de átomos de N vibrando. No hay evidencia de la formación de óxido de titanio durante el proceso de recubrimiento. El espectro obtenido del depósito realizado por Oerlikon para esta evaluación corresponde a un material con bajo contenido de nitrógeno. Por esta razón los picos de óxido de TiN no se definen bien (Figura 8.10). El bajo contenido de N indica un bajo espesor del recubrimiento, esto podría ser suficiente para herramientas de corte, proceso para el cual en Oerlikon se realiza el nitrurado, pero en las condiciones de celda de combustible podría no funcionar adecuadamente.

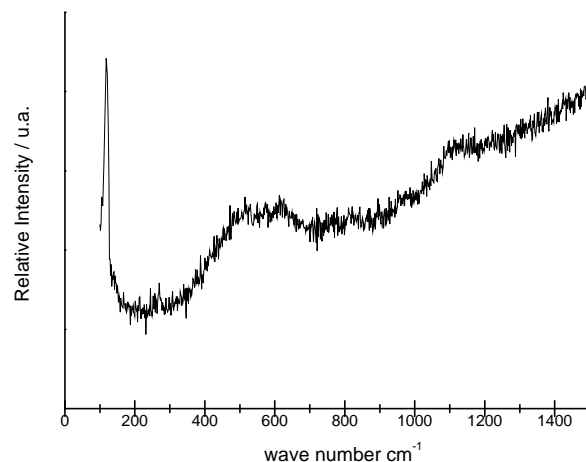


Figura 8.10. Espectro Raman de TiN/SS304 medido a temperatura ambiente. El pico observado a 109 cm^{-1} corresponde a una línea plasma del laser y no de la muestra. La

banda ancha observada 540 cm^{-1} , quizás se debe a modos de vibración ópticos (transverse optical, TO) de los cristales cúbicos de TiN [9].

8.1.3. Acero inoxidable con recubrimiento de Molibdeno: El interés por estudiar un recubrimiento de molibdeno parte del conocimiento de que los aceros con alto contenido de Cr, Mo y N son menos susceptibles de sufrir corrosión por picaduras.

En la capa pasiva de un acero inoxidable el molibdeno puede estar presente en cuatro estados de oxidación [10, 11], la mayoría de los estudios concuerdan en que el Mo^{4+} se encuentra al interior de la capa mientras que el Mo^{6+} se localiza en el exterior. Entre los compuestos de molibdeno, los molibdatos son inhibidores de la corrosión ya que afectan directamente el proceso de disolución metálica [10]. Olsson y Landolt [12] discuten como el molibdeno aparentemente incrementa la conductividad iónica de la película y disminuye su velocidad de crecimiento. Según Bojinov [13] el molibdeno acelera la disolución de hierro de las aleaciones en la región pasiva y la disolución de cromo en la región transpasiva. Esta información resulta importante al buscar la relación de cromo y molibdeno para la prevención de la corrosión localizada.

Guerfi [14] estudió el comportamiento electroquímico, la espectroscopía, estructura física y estabilidad de películas delgadas de MoO_3 . Las películas depositadas estaban constituidas por un óxido de molibdeno hidratado que aumentó en cristalinidad después de un tratamiento térmico. Pathan [15] consiguió depositar molibdeno en acero inoxidable. Las películas depositadas a partir de disoluciones de alta concentración resultaron altamente orientadas y correspondientes a MoO_3 , mientras que las obtenidas a partir de disoluciones de menor concentración resultaron amorfas.

Partiendo de un baño de molibdato de sodio y con el conocimiento de que el molibdeno es uno de los elementos aleantes más importantes en acero inoxidable. Se plateó recubrir un acero inoxidable 316, el cual tiene una buena resistencia a la corrosión en el medio de estudio, con una capa de óxido de molibdeno. Se espera por tanto que un recubrimiento rico en molibdeno resulte en una mejor resistencia a la corrosión del plato de flujo. En CIDETEQ se estudiaron los depósitos de óxidos de Molibdeno sobre acero al carbón, sin evaluar su resistencia a la corrosión en un medio ácido. El depósito de molibdeno fue realizado por L. Moron [16] a partir de un baño de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3 M, Na_2SO_4 1.5 M y $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.3 M a $\text{pH} = 7$.

El depósito se caracterizó por espectroscopía Raman utilizando un espectrómetro Yvon Horiba (T64000) con laser de excitación de 514 nm.

El diagrama de Pourbaix del molibdeno [17] indica que a pH 7, la especie estable en solución es HMoO_4 , sin embargo Murase, con base en espectros Raman [18] reporta que el MoO_4^{2-} es la especie de mayor concentración en esas condiciones. Murase [18] y Cruywagen [19] proponen la siguiente distribución de especies en un baño de citratos:

$$C_{\text{Mo(VI)}} = [\text{MoO}_4^{2-}] + 7[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}] + 7[\text{HMoO}_4^{5-}] + 7[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}] + 2[\text{H}_r(\text{MoO}_4)_2\text{cit}^{(7-r)-}] + [\text{H}_r\text{MoO}_4\text{cit}^{(5-r)-}] \quad (8.2)$$

Por tanto, el mecanismo del depósito es complicado debido a la variedad de especies que pueden intervenir.

En la Figura 8.11A se muestra el espectro Raman del molibdato de sodio, precursor de este recubrimiento en el cual el molibdeno se encuentra coordinado de forma tetraédrica. Se encontró que el molibdato produce su principal pico de vibración de tensión simétrica a 899 cm^{-1} , mientras que el pico a 843 cm^{-1} corresponde probablemente a un modo de vibración de tensión asimétrica Mo-O. El pico a 319 cm^{-1} corresponde a un modo de vibración fuera del plano del enlace y es comúnmente observado en molibdato de sodio sólido.

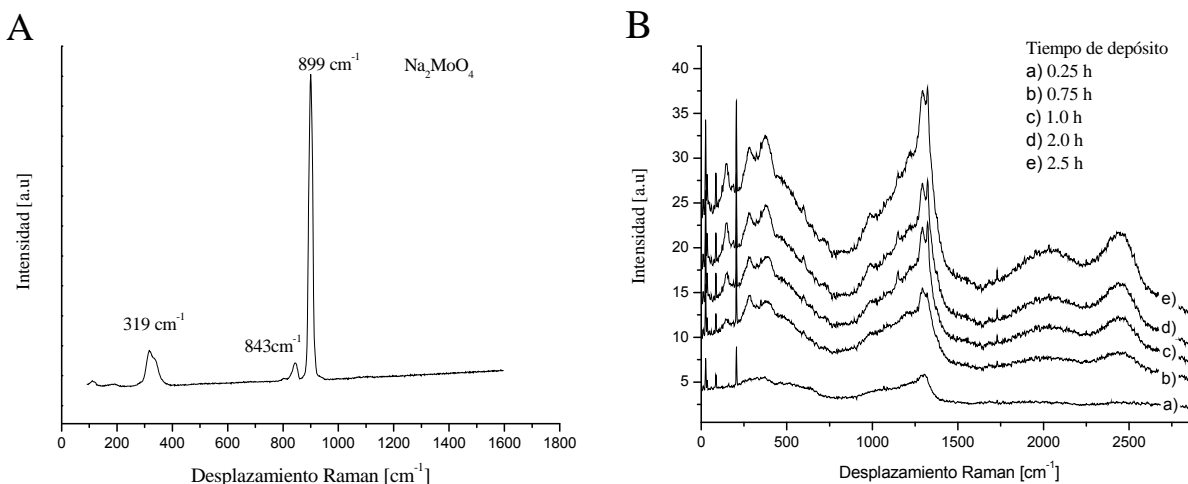
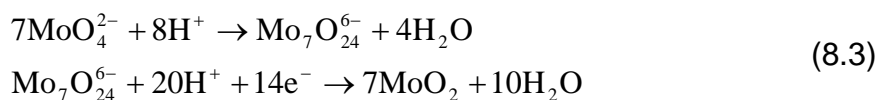


Figura 8.11. A) Espectro Raman de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. B) Espectros Raman de electrodepositos de Mo en acero al carbón a diferentes tiempos de depósito. La longitud de onda del laser es de 514 nm [20].

En la Figura 8.11B se muestran los espectros Raman del óxido de molibdeno depositado sobre acero al carbón. Se puede observar que la definición de las bandas de vibración se incrementa con el tiempo de depósito debido a un aumento de del espesor del recubrimiento. La comparación con los espectros de los depósitos sugiere que en estos el molibdeno no se encuentra coordinado en forma tetraédrica.

El espectro Raman de los recubrimientos muestra bandas en 200, 287, 354, 743, 854, 913, 930, 1336 y 1561 cm^{-1} . Estas bandas no corresponden a la fase cristalina de αMoO_3 [21] o amorfa MoO_3 [22]. Con base en las bandas observadas por Wang [23] en 756 y 348 cm^{-1} y sus respectivas intensidades de pico, el espectro observado indica que una fracción del depósito corresponde a MoO_2 . Bolzan [24] observó bandas a 207, 230, 347 y 364 cm^{-1} para MoO_2 puro, por tanto las bandas a 200, 287 y 354 pueden también asignarse a este óxido. Niu [25] asignó también al MoO_2 la banda a 730 cm^{-1} . Las bandas observadas a 854 cm^{-1} se pueden relacionar a la deshidratación del heptamolibdato $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, y las bandas para los recubrimientos hidratados se observaron a 913 y 930 cm^{-1} . Generalmente se considera que las películas de óxido de molibdeno se encuentran hidratadas en condiciones de temperatura ambiente [26].

Con base en los espectros Raman, se puede concluir que el depósito de molibdeno de las especies +6 consideradas en el balance de masa (ecuación 8.2) produce una mezcla de heptamolibdatos, hidratados o no, con MoO_2 . Esto difiere de lo observado por Pathan [15] quien reporta que el MoO_3 es resultado de un baño ácido. La existencia de formas hidratadas podría explicar la aparición del pico de agua en 1561 cm^{-1} , mientras que el pico a 1336 cm^{-1} no puede ser asignado por el momento. Con base en los resultados por Raman, la reacción de depósito podría ser la siguiente:



En cuanto a la resistencia de los recubrimientos a la corrosión en medio de celda de combustible tipo PEM, en la Figura 8.12 se muestra el desempeño, en medio que simula el cátodo de la celda PEM, de depósitos de molibdeno realizados en tiempos de 5 (electrodo A) y 15 minutos (electrodo B).

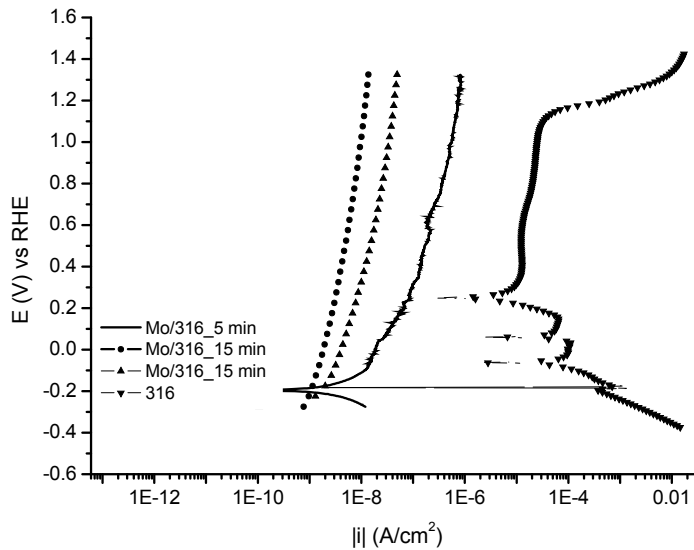


Figura 8.12. Curva potenciodinámica (1 mV/s) de acero inoxidable 316 con recubrimiento de molibdeno a 5 y 15 min., evaluados en H_2SO_4 0.5 M + O_2 en presencia de fluoruros.

La densidad de corriente pasiva de ambos electrodos es menor al valor objetivo propuesto por el DOE para materiales candidatos a utilizarse como platos de flujo en una celda PEM. La densidad de corriente medida está en el orden de 10^{-7} A/cm² para el electrodo A y 10^{-8} A/cm² para el electrodo B. La densidad corriente en el potencial de rompimiento (zona transpasiva) del electrodo sin recubrimiento es de 3.4×10^{-5} A/cm², mientras que la densidad de corriente en la zona pasiva es también del orden de 10^{-5} A/cm². En el caso del acero con el recubrimiento, la zona transpasiva no se presentó, por tanto, a primera impresión pudieran ser recubrimientos adecuados para usar en una celda de combustible, para confirmar la estabilidad del material se realizó la prueba potencioestática del electrodo B en medio catódico (Figura 8.13).

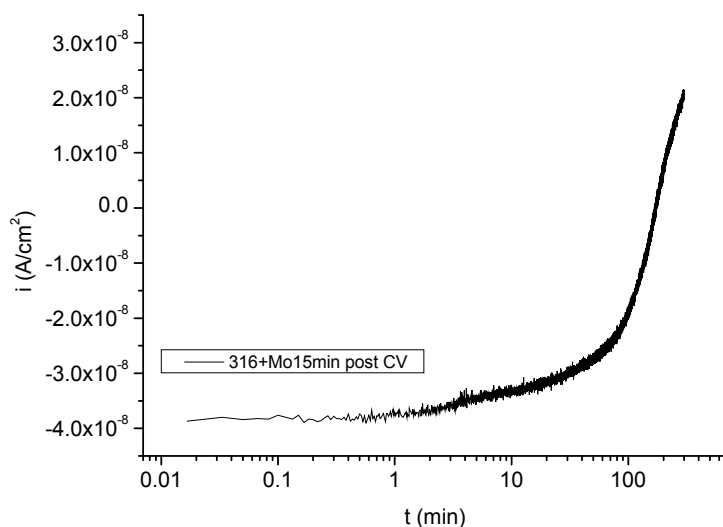


Figura 8.13. Polarización a 800 mV vs NHE en H₂SO₄ 0.5M + O₂ en presencia de fluoruros.

En este caso la densidad de corriente tiene un valor inicial de -3.87×10^{-8} A/cm² y permanece estable durante el primer minuto, posteriormente se incrementa rápidamente hasta alcanzar 2×10^{-8} A/cm² después de 5 horas. Este comportamiento es opuesto al observado en el acero sin recubrimiento, el cual se estabiliza en un densidad de corriente de 9×10^{-6} A/cm² en los primeros minutos de la prueba [27].

El comportamiento en la disolución que simula el lado anódico de la celda PEM no fue aceptable pues no se observa el comportamiento pasivo esperado y la densidad de corriente en la prueba a potencial constante alcanza un valor relativamente constante de -9.9×10^{-6} A/cm² después de 130 minutos. En la Figura 8.14 se muestra la curva de polarización y la prueba a potencial constante.

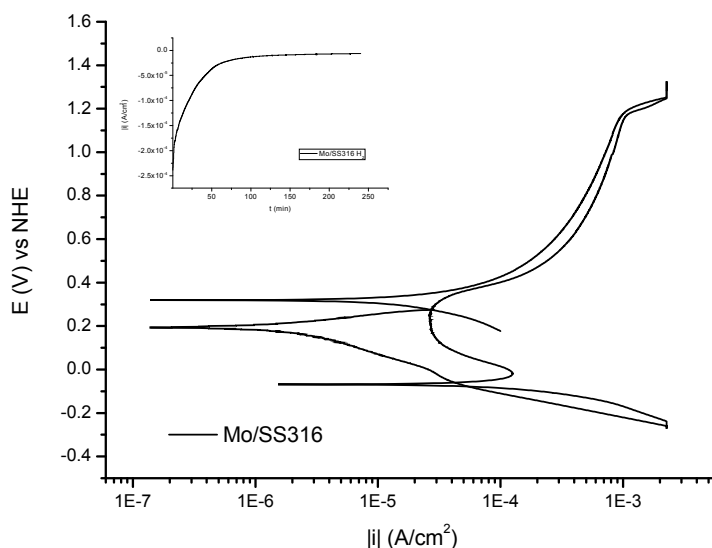


Figura 8.14. Curvas potenciodinámica (1 mV/s) y a potencial constante de acero inoxidable 316 con recubrimiento de molibdeno a 15 min., evaluado en H_2SO_4 0.5 M + H_2 en presencia de fluoruros.

Después de las pruebas potenciodinámicas los electrodos con recubrimiento se caracterizaron por SEM, EDS y mapeo (mapping). Los resultados de EDS muestran que el molibdeno se encuentra aún en la superficie después de las pruebas electroquímicas, cabe aclarar sin embargo, que el EDS es un análisis semicuantitativo y los resultados solo se pueden interpretar como cambios relativos de concentración de especies en la superficie del electrodo, como resultado de las pruebas electroquímicas (Figuras 8.15 y 8.16). Mediante SEM fue posible identificar cristales de Mo en la superficie, esto confirmado por el mapeo (Figura 8.17).

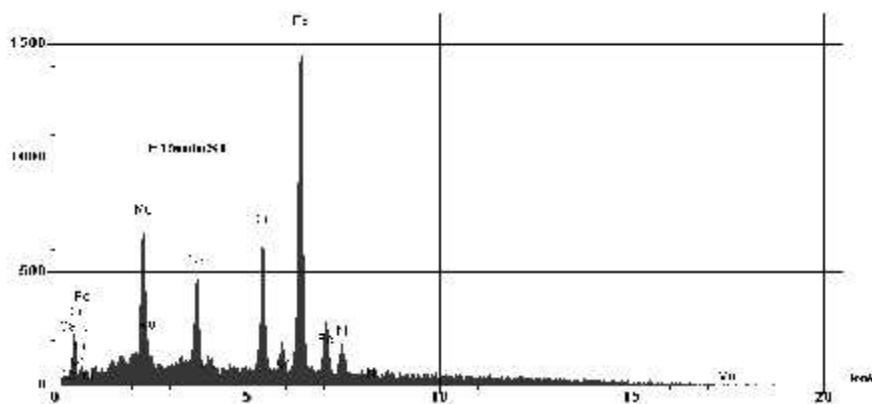


Figura 8.15. EDS depósito a 15 minutos.

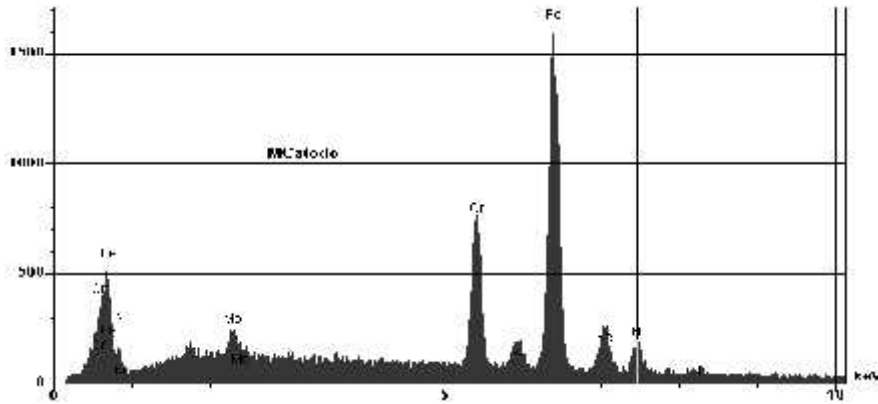


Figura 8.16. EDS depósito a 15 minutos, después de prueba potenciostática en medio catódico.

El mapeo de la superficie posterior a la curva potenciodinámica en medio catódico (Figura 8.17), muestra la presencia de pequeños cristales de molibdeno los cuales desaparecen después de las curvas potenciostáticas (Figura 8.18), desafortunadamente esto es indicativo de que el material no será estable en una celda de combustible PEM.

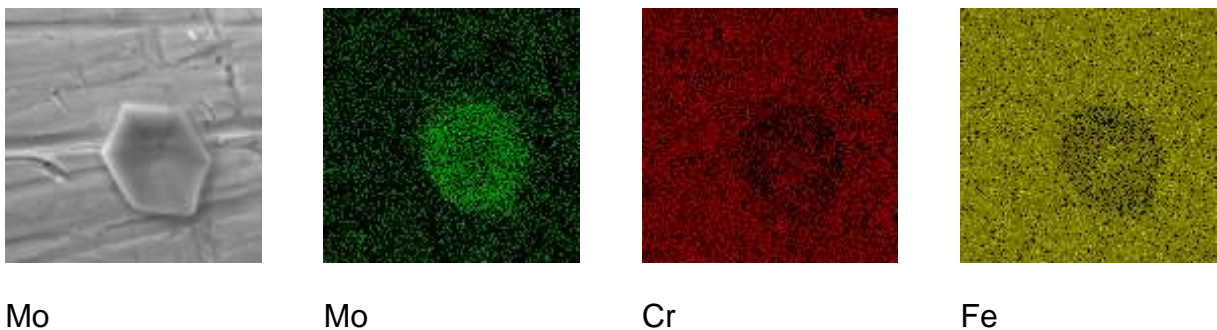


Figura 8.17. Imagen del SEM de un cristal de Mo. Mapeo de las concentraciones de Mo (en verde), Cr (en rojo) y Fe (en amarillo). La medición se realiza una vez depositado el Mo sobre el electrodo durante 15 min.

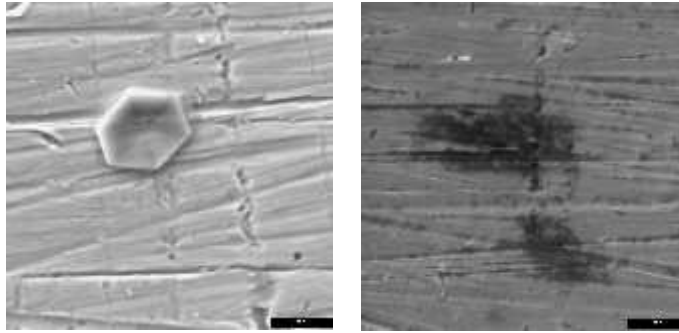


Figura 8.18. Imagen de SEM (3500X) del electrodo después de curva potenciodinámica (izquierda) y después de curva potencioestática (derecha).

De acuerdo al diagrama de Pourbaix [17] en medio ácido y a potenciales de 0.3 a 1 V aproximadamente la especie estable es el MoO_3 , no obstante Wikstrom [28] reporta que la especie presente en medio ácido es el MoO_2 . Aunado a esto, durante la experimentación bastó sumergir los electrodos en la disolución de H_2SO_4 0.5 M para observar claramente como parte del recubrimiento se disolvía. Por lo que es posible que aún si el proceso de depósito hubiese tenido como resultado ambos óxidos de molibdeno, al sumergir el electrodo solamente quedara el MoO_2 . Este óxido es insoluble en medio ácido y básico [29] y su resistividad es mayor que la del acero [30], por tanto, la presencia de este óxido explicaría el comportamiento observado en las curvas potenciodinámicas. En el potencial al cual se realizó la curva potencioestática (800 mV vs NHE) se tendría MoO_3 de acuerdo al diagrama de Pourbaix [17] y si en medio ácido esta especie no es estable, se explicaría la disminución de molibdeno al concluir la curva potencioestática. Si se diera el caso del crecimiento de estructuras de óxido de hierro cerca de las partículas de molibdeno se crearía además un estrés mecánico que las expulsaría de la superficie, esto puede ocurrir debido a que los óxidos de hierro tienen un alto volumen molar.

8.1.4. Acero inoxidable 304 modificado: Aunque la modificación de superficies metálicas con el fin de mejorar su resistencia a la corrosión no ha recibido mucha atención para aplicación en celdas de combustible, este método pudiera ser una opción interesante en la producción masiva de platos de flujo. Shuo-Jen Lee y colaboradores [31,32] plantearon un proceso de modificación superficial de acero inoxidable 316 con el fin de generar una película rica en óxido de cromo la cual mejora la resistencia a la corrosión y produce una superficie lisa facilitadora de la remoción del agua. M. Vukovic

y colaboradores [33-36] han estudiado la modificación superficial de aceros inoxidables 304 y 302, inconel-600 y níquel. Su proceso consiste en el crecimiento de un óxido hidratado mediante ciclos de potencial en una disolución alcalina. Los materiales modificados fueron evaluados en medio ácido y debido al proceso de disolución selectiva de hierro y cromo, la superficie permanece enriquecida en cromo. Se ha encontrado que en soluciones básicas, las aleaciones Fe-Cr desarrollan una capa pasiva más grande debido a que la solubilidad del Cr se incrementa y por tanto la fracción de hierro es mayor [12]. En medios ácidos, la polarización anódica de aleaciones Fe-Cr en la región de potencial pasivo conduce a la disolución selectiva de hierro y por consiguiente la capa pasiva resulta enriquecida en cromo. Los estudios de Vukovic y Lee [31-36] se basan en el modelo de percolación para la pasividad de los aceros, el cual implica que, después de la disolución selectiva de níquel y hierro, la superficie permanece enriquecida en cromo [37-40]. Este fenómeno es gobernado por la diferencia en los coeficientes de difusión del hierro y el cromo en la capa pasiva.

En este caso el procedimiento de modificación superficial de Vukovic se realizó tanto en acero inoxidable 316 como en el acero 304. En el primer caso no fue posible obtener una película estable, probablemente debido a su contenido de molibdeno el cual impide la disolución de los aleantes [40-41]. En acero inoxidable 304 los mejores resultados respecto al proceso de modificación superficial se obtuvieron a 60 mV/s burbujeando la disolución con oxígeno y a 50 mV/s burbujeando la disolución con nitrógeno.

En la Figura 8.19 se muestran los ciclos del 20 a 40 del procedimiento de modificación superficial del acero inoxidable 304. De acuerdo a estudios previos en hierro [42-44] los picos entre -0.8 V y -0.2 V vs NHE corresponden al proceso oxidación reducción Fe(II)/Fe(III), mientras que los picos entre 0.5 V y 0.7 V corresponden al proceso Ni(II)/Ni(III) [45-47]. Cerca de 0.5 V se observa la desaparición de un pico al aumentar el número de ciclos, este corresponde al proceso de oxidación del cromo.

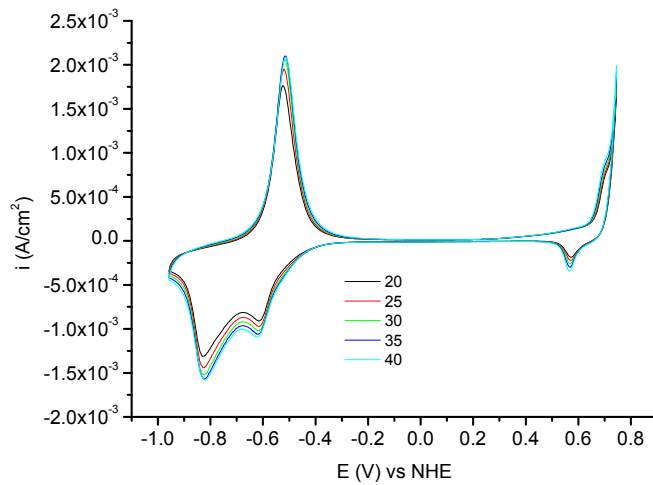


Figura 8.19. Ciclos de modificación superficial del acero inoxidable 304 en NaOH 1 M, la disolución se burbujeó con oxígeno.

Para comparar los electrodos modificados en condiciones simuladas de celda de combustible es necesario verificar que la superficie modificada es la misma cada vez. En la Figura 8.20 se muestra la respuesta en el ciclo final del acero inoxidable 304 en cada tratamiento de modificación superficial. Las curvas negra y roja corresponden a los electrodos modificados y que posteriormente se evaluaron en disolución que simula el ánodo de la celda de combustible PEM a 25 y 50 °C respectivamente, mientras que las curvas verde y azul corresponden a los electrodos que se evaluaron en disolución que simula el cátodo de la celda de combustible.

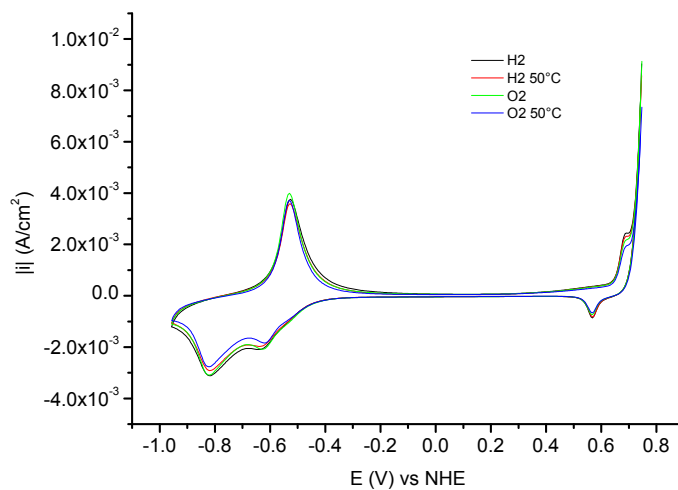


Figura 8.20. Ciclos de modificación superficial de acero inoxidable 304 en medio alcalino. Se muestran los ciclos finales para cada atmósfera.

El comportamiento del acero 304 modificado se comparó con los aceros 310 y 304 no modificados (Figura 8.21). En condiciones que simulan el cátodo de la celda de combustible PEM, el acero 304 modificado (ya sea en la disolución con nitrógeno o con oxígeno) se comporta prácticamente igual que el material no modificado.

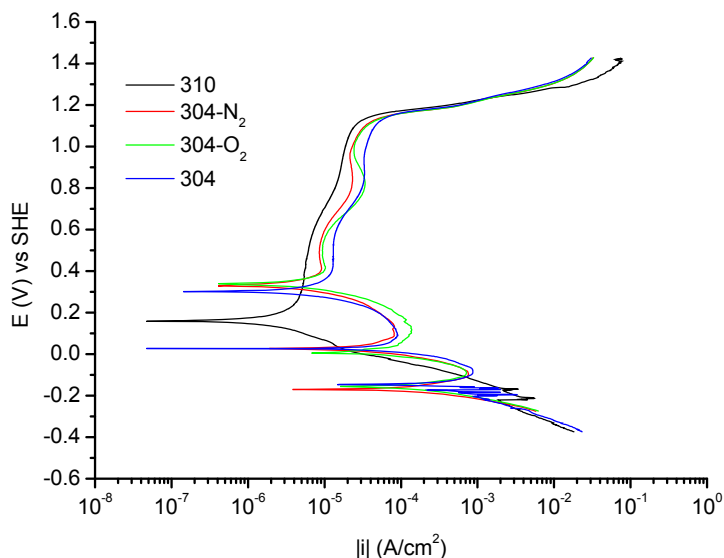


Figura 8.21. Curva potenciodinámica de materiales modificados y evaluados en medio que simula el cátodo de una celda PEM a 50°C.

*N₂ y O₂ se refieren al gas con el que se burbujeó la disolución en que se modificó la superficie.

TABLA 8.7 DATOS CORRESPONDIENTES A LAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS DE LA FIG. 8.21						
Material	E _{pp} (V)	E _p (V)	E _p -E _{pp} (V)	I _p (A/cm ²)	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)
304	0.3966	1.0873	0.6907	1.6x10 ⁻⁵	0.3012	4.98x10 ⁻⁶
304_O₂	0.4171	0.9985	0.5814	2x10 ⁻⁵	0.3393	5.2x10 ⁻⁶
304_N₂	0.4296	0.9927	0.5631	1.4x10 ⁻⁵	0.3298	4.5x10 ⁻⁶
310	0.34	1.066	0.726	1.3X10 ⁻⁵	0.13	3X10 ⁻⁶

En condiciones que simulan el ánodo de la celda PEM (Figura 8.22) el acero 304 modificado presenta una densidad de corriente pasiva menor y más estable que el material original, en cada caso la zona pasiva tiene el mismo rango de potencial pasivo que el acero inoxidable 310, sin embargo, ninguno de los materiales evaluados logra la densidad de corriente requerida para poder ser utilizado en la fabricación de platos de flujo.

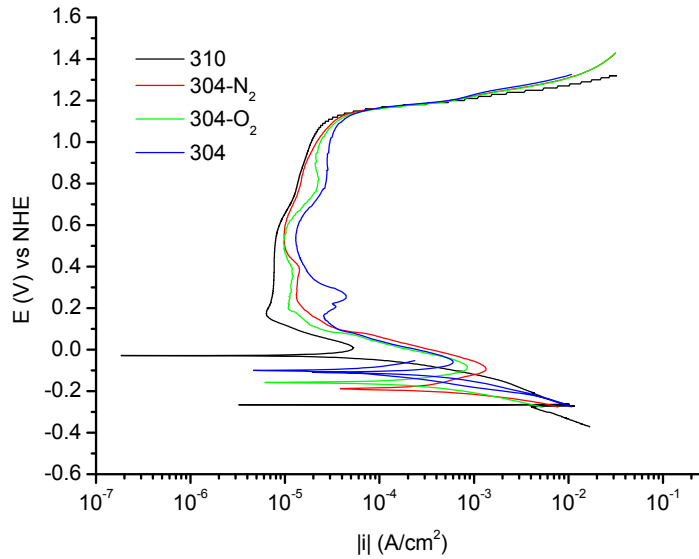


Figura 8.22. Curva potenciodinámica de materiales modificados y evaluados en medio que simula el ánodo de una celda PEM a 50°C.

*N₂ y O₂ se refieren al gas con el que se burbujeó la disolución en que se modificó la superficie.

TABLA 8.8 DATOS CORRESPONDIENTES A LAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS DE LA FIG. 8.22						
Material	E _{pp} (V)	E _p (V)	E _p -E _{pp} (V)	I _p (A/cm ²)	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)
304	0.0162	1.08	1.0638	1.017x10 ⁻⁵	-0.0286	3.31x10 ⁻⁵
304_O ₂	-0.0803	0.9634	1.0437	1.1x10 ⁻⁴	-0.1581	2.64x10 ⁻⁴
304_N ₂	-0.0902	0.9039	0.9941	1.41x10 ⁻⁵	-0.1876	6.6x10 ⁻⁴
310	-0.01	1.033	1.043	2x10 ⁻⁵	-0.111	1.35x10 ⁻⁴

El efecto de la temperatura también fue estudiado, tanto en medio anódico como en medio catódico, el electrodo modificado en atmosfera de oxígeno fue mas afectado por la temperatura que aquél modificado en N₂. En el primer caso la densidad de corriente pasiva aumenta de 10⁻⁶ a 10⁻⁵ A/cm² con un incremento de temperatura de 30 a 50 °C, probablemente relacionado con el espesor de la película de óxido.

La morfología de la superficie modificada fue examinada después de haber sido expuesta a la pruebas de corrosión. El análisis por EDS muestra la misma relación Fe/Cr para el material original y el modificado. Por otro lado, en las imágenes se SEM muestran cambios superficiales a pesar de que su desempeño electroquímico es similar al material original.

8.1.5. Conclusiones Preliminares:

La densidad de corriente pasiva se encuentra en el orden de 10^{-5} A/cm² para los cuatro aceros inoxidable sin recubrimiento, por lo que es necesario utilizar otros parámetros para compararlos. De acuerdo a la amplitud de la zona pasiva y la ubicación de los potenciales de pasivación (E_{pp}) y de rompimiento (E_p), se puede decir que de los cuatro materiales estudiados sin recubrimiento, el acero inoxidable 310 muestra un mejor desempeño, seguido del 321, 316 y finalmente el 304 para el cátodo de la celda PEM. Mientras que para el ánodo sería el 316 seguido del 321, 310 y 304. En vista de que no hay mucha diferencia en las densidades de corriente pasiva y que el rango de potencial del acero 310 para el lado del ánodo es suficientemente amplio y se encuentra en la zona de interés, se puede decir que este acero podría funcionar adecuadamente en celda de combustible PEM, desde luego siempre y cuando la capa pasiva que se forma en este material no afecte significativamente el desempeño de la celda por caída óhmica.

En cuanto a los recubrimientos, el TiN/SS304 podría tener aplicación en celdas de combustible si el proceso se mejorara eliminando las impurezas y aumentando el espesor del recubrimiento para evitar zonas expuestas que posteriormente serán susceptibles de corroerse.

Aunque como primera aproximación el procedimiento de modificación superficial no fue exitoso, resulta una opción interesante a explorar tal vez con el objetivo de disminuir la adherencia del agua, producto de la reacción catódica, a la superficie. Esto, aunado al diseño de los canales de flujo, podría evitar estancamientos que impidan el acceso de los gases reactivos a la zona electroactiva y propician la corrosión del material.

8.2 DISEÑO DE CANALES DE FLUJO

El proceso de diseño se inició estudiando algunas geometrías ya construidas, resolviendo la ecuación de flujo de Navier-Stokes, y proponiendo diseños alternativos. Se partió de diseños de canales de flujo para ensambles de 5 cm² de área geométrica.

$$\dots \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \boldsymbol{\gamma} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \dots \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{F} \quad (7.4)$$
$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

Las condiciones del aire a 25 °C son:

- $\rho = 1.205 \text{ kg/m}^3$
- $\eta = 1.820755 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
- $P_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$
- $dP = (2.5 \times 10^{-4}) \cdot P_0$
- $P_{\text{entrada}} = P_0 + dP$
- $P_{\text{salida}} = P_0$.

En este caso se establece una caída de presión para obtener los perfiles de velocidad. En un canal de flujo con caída de presión alta es más sencillo remover el agua que se condensa, no obstante, es preferible que tanto el canal de flujo como el stack tengan una caída de presión baja, debido a que el uso de compresores para la alimentación de los gases reactivos afectará negativamente al balance energético global.

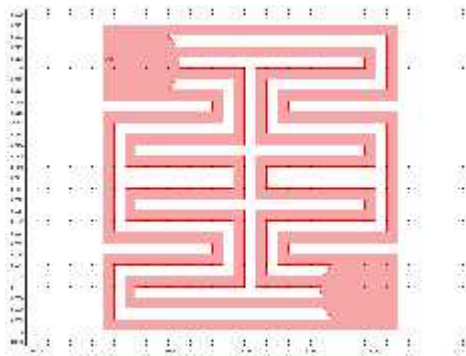
Si bien el incrementar el ancho de canal significa una mayor área de contacto del gas con el difusor y menor caída de presión, también significa un menor soporte mecánico para el ensamble, lo que puede ocasionar que este se deforme por efecto de la compresión de cierre del stack.

En la Tabla 8.9 se presentan los datos del área total, el área calculada de contacto directo con el gas (A_{cg}) y el área de soporte para el ensamble (A_{cd}), es decir, donde el difusor tiene contacto físico, así como el ancho de canal y espacio entre canales.

TABLA 8.9. DATOS DE DISEÑOS EVALUADOS MEDIANTE LA ECUACIÓN DE NAVIER-STOKES.

	Flujo dividido 4C	Flujo dividido 6C	Serpentín doble sección circular	Serpentín doble sección cuadrada	Serpentín sencillo
A_{total} (cm ²)	4.7182	6.76	6.069	6.7392	6.43
A_{cg} (cm ²)	2.69 (57.08%)	3.723 (55.07%)	3.667 (60.42%)	3.8206 (56.59%)	3.55 (55.19%)
A_{cd} (cm ²)	2.02	3.037	2.40	2.9185	2.88
Ancho de canal (cm)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Espacio entre canales (cm)	0.064	0.064	0.064	0.064	0.064

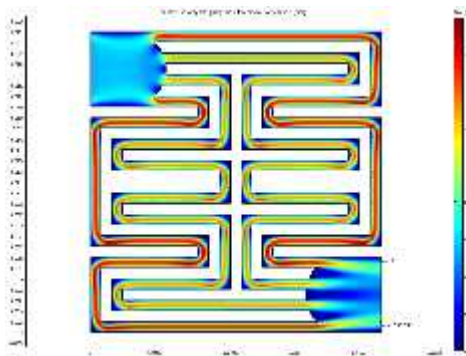
8.2.1 DISEÑO DE CANALES DE FLUJO DIVIDIDOS 4C.



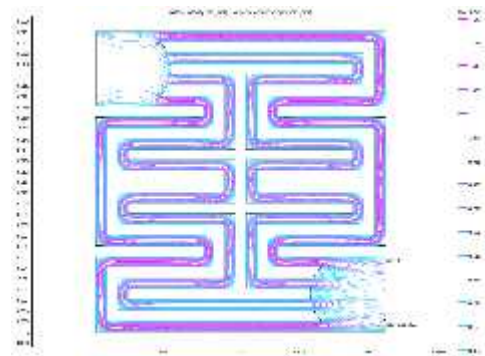
Geometría.



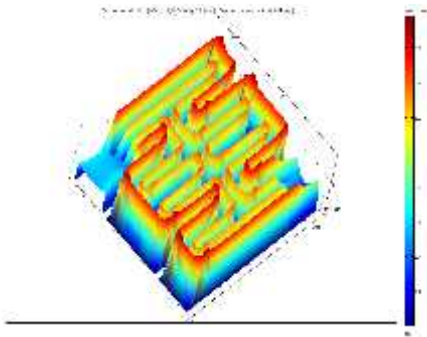
Presión.



Distribución de velocidad.



Líneas de contorno de velocidad.



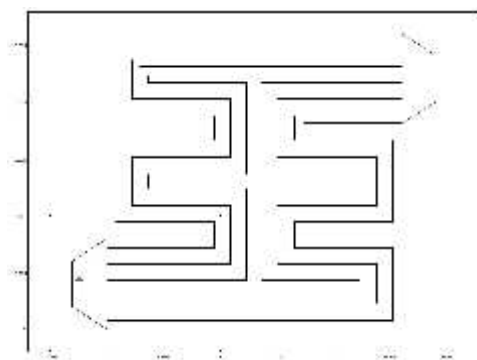
Distribución de velocidad.

En este diseño el flujo se distribuye primordialmente al exterior alcanzando una velocidad de 1.78 - 1.51 m/s en el centro de los canales exteriores (medido sobre el eje x), mientras que en los canales centrales la velocidad promedio es de 1.3 m/s (casi 19% de diferencia). Sobre el eje y la velocidad es relativamente constante.

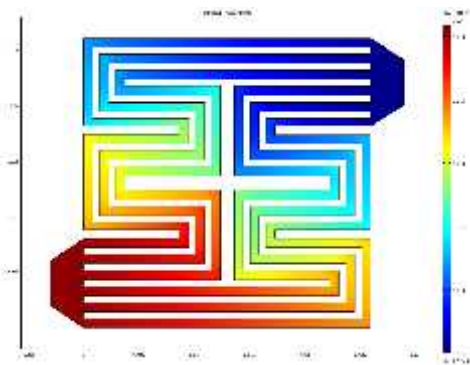
Al diseñar los canales de una placa de flujo se busca que la distribución sea uniforme de modo que no existan donde el gas no llegue con la velocidad que se consume o sea bloqueado por estancamiento del agua producto de la reacción.

Al diseñar los canales de una placa de flujo se busca que la distribución sea uniforme de modo que no existan donde el gas no llegue con la velocidad que se consume o sea bloqueado por estancamiento del agua producto de la reacción.

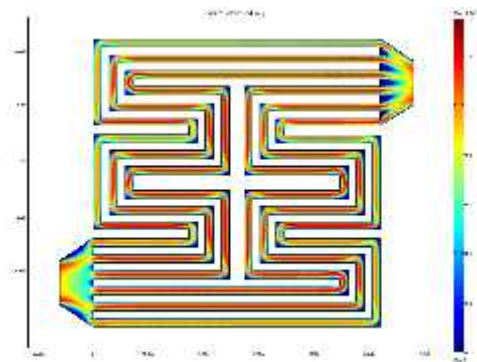
8.2.2 CANALES DE FLUJO DIVIDIDO 6C



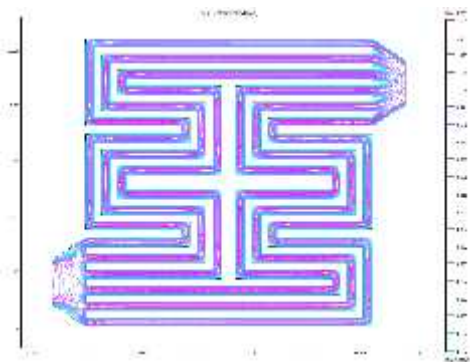
Geometría.



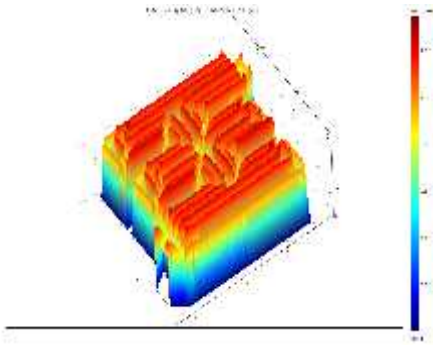
Presión.



Distribución de velocidad.



Líneas de contorno de velocidad.



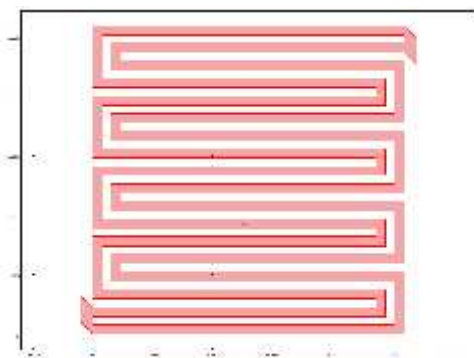
Distribución de velocidad.

Este diseño es una variación del anterior, donde al incrementar el número de canales aumenta el flujo hacia la zona central. De este modo la velocidad promedio de los canales centrales es de 1.2 m/s mientras que en los externos es de 1 m/s, casi 17 % menor que en el centro. El diseño 4C tiene un área de contacto con el gas ligeramente mayor que el 6C sin embargo la distribución de los gases en este último es más eficiente, lo cual se ha

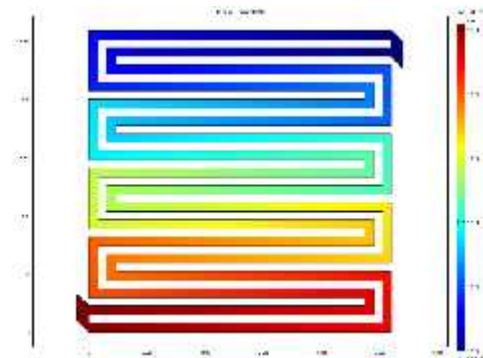
comprobado experimentalmente mediante curvas corriente-potencial. En ambos casos hay puntos muertos y de desaceleración debido a las secciones rectangulares, estos puntos son además regiones de acumulación de agua condensada y de susceptibilidad a la corrosión, por tanto, en las siguientes propuestas deben ser eliminados.

Longitud aproximada de los canales: 8 cm (perímetro 0.15904 m).

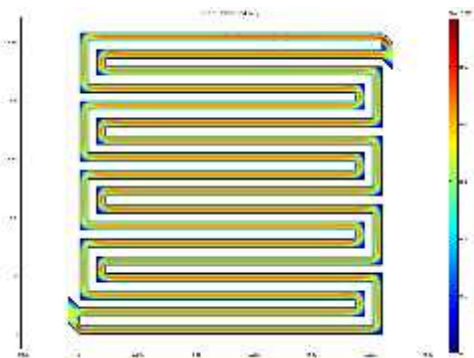
8.2.3 DISEÑO DE CANALES SERPENTÍN DOBLE SECCION RECTANGULAR



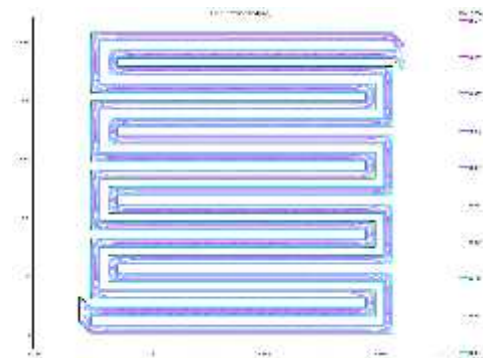
Geometría.



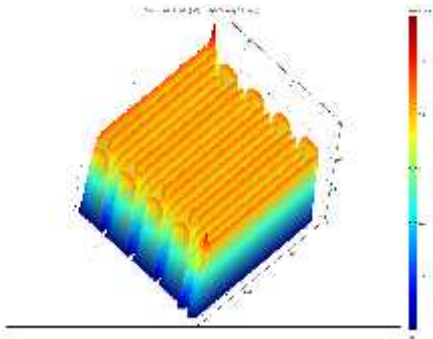
Presión.



Distribución de velocidad.



Líneas de contorno de velocidad.



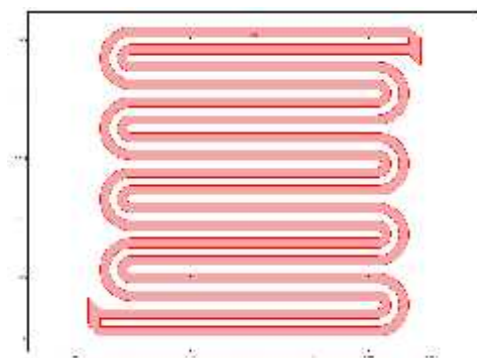
Distribución de velocidad.

En este diseño de serpentin doble de sección rectangular, la velocidad promedio es de 0.44 m/s, pero cae hasta 0.4 m/s (medida en dirección y) por efecto de cambio de dirección y sin considerar efectos de fricción propios de cada material de construcción. En este caso la longitud promedio de los canales es de 24 cm (perímetro de canal 0.48048 m), por esta razón la velocidad promedio en el sistema menos de 1/3 de los casos anteriores. Para comprobar el efecto del diseño rectangular, se modifica cambiando a sección circular.

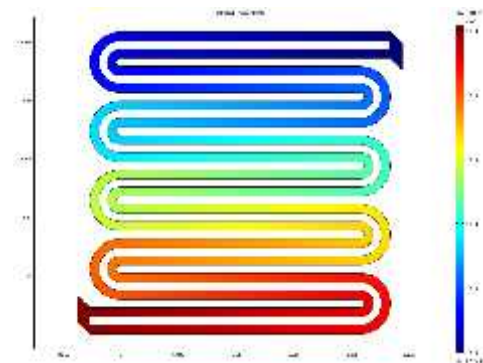
En este caso se pierde velocidad del gas pero se mejora la distribución.

En este caso se pierde velocidad del gas pero se mejora la distribución.

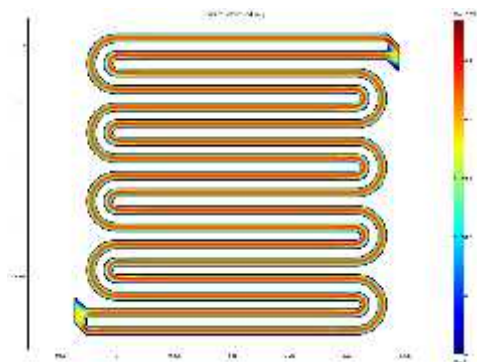
8.2.4 DISEÑO DE CANALES SERPENTÍN DOBLE SECCION CIRCULAR



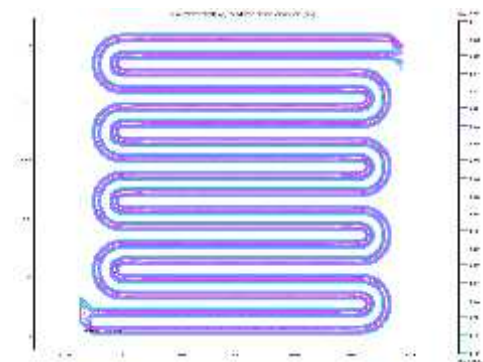
Geometría.



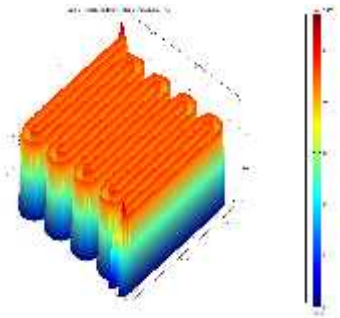
Presión.



Distribución de velocidad.



Líneas de contorno de velocidad.

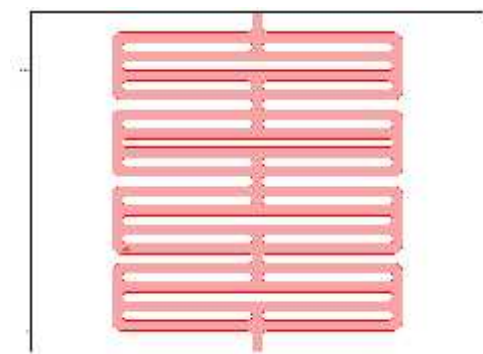


Distribución de velocidad.

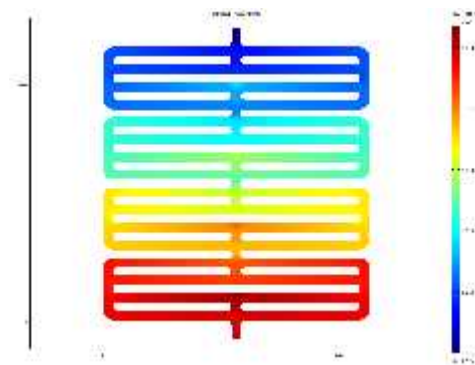
En este diseño de serpentín doble de sección circular, la velocidad promedio es de 0.47 m/s y se mantiene aún con los cambios de dirección pues las pérdidas por fricción debido a la geometría son menores que en el diseño de sección rectangular. En este caso la longitud promedio de los canales es de 23 cm (perímetro de canal 0.460123 m).

Teniendo en cuenta las fortalezas y debilidades de estos diseños, se buscó proponer un diseño en el cual el flujo sea uniforme como en el diseño en serpentín pero sin canales extremadamente largos los cuales al bloquearse con el agua condensada, afectan de manera considerable al desempeño de la celda. El diseño inició con la idea de redistribuir el flujo constantemente en toda la geometría, tal como funcionan los deflectores o redistribuidores. A continuación se muestra la evolución del diseño partiendo de un área geométrica de electrodo de 5 cm².

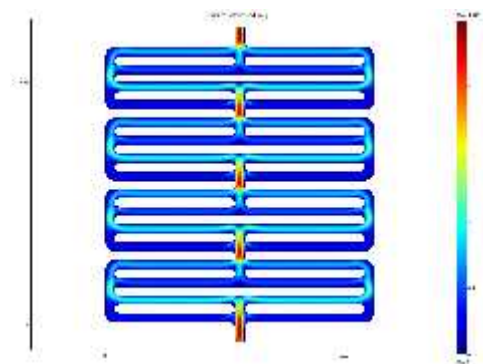
8.2.5 EVOLUCIÓN DE PROPUESTA DE DISEÑO.



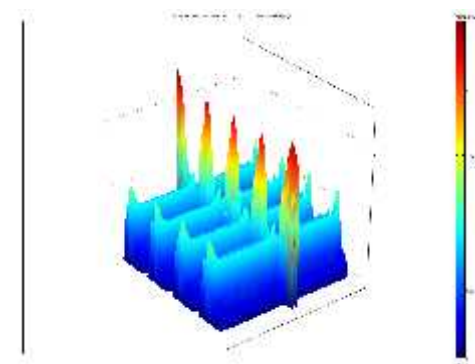
Geometría.



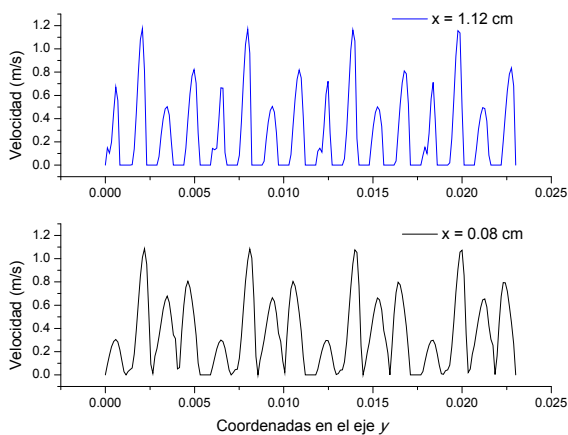
Presión.



Distribución de velocidad.



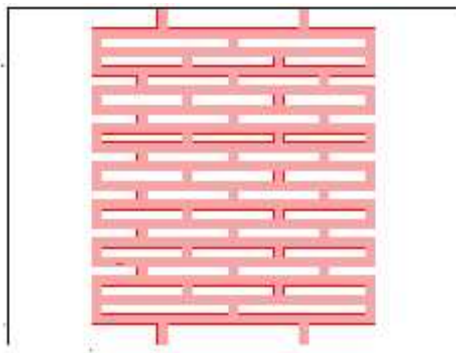
Distribución de velocidad.



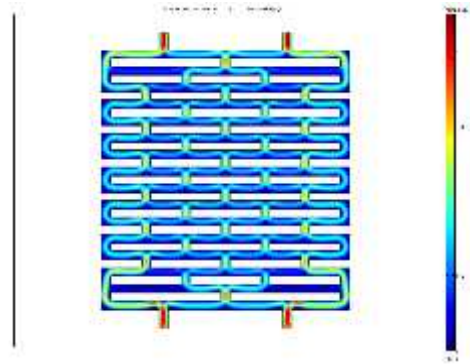
Velocidad sobre el eje y

En este caso el fluido adquiere mayor velocidad en los canales de mayor longitud y en los canales de alimentación (centro), esto resulta en una diferencia de velocidad mayor al 50% entre los canales centrales y los laterales. De igual forma sobre el eje y la velocidad fluctúa entre 1.1 y 0.3 m/s ($x = 0.08$ cm) y 1.175-0.5 m/s ($x = 1.12$ cm) al aproximarse al centro. Sería de esperarse que un diseño así no lograra una distribución uniforme del reactivo, tanto por zonas bloqueadas con agua como por zonas donde el reactivo no logra llegar con la rapidez necesaria para satisfacer la demanda energética.

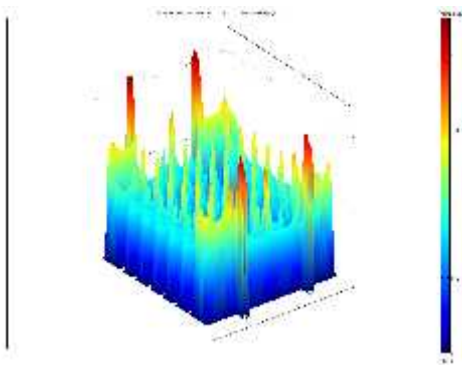
El siguiente paso fue incrementar el número de elementos o bloques de redistribución.



Geometría.

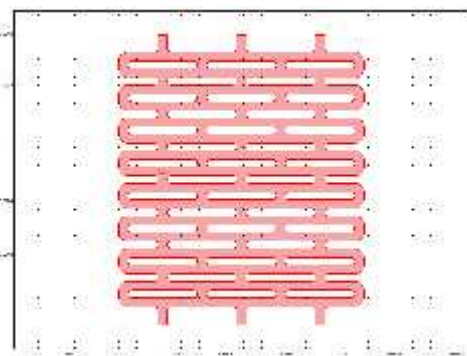


Distribución de velocidad.

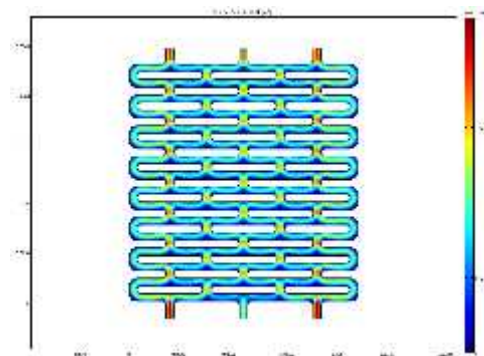


Distribución de velocidad.

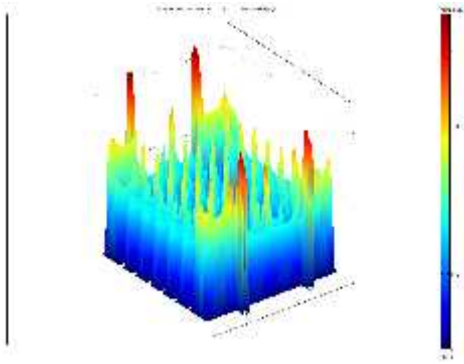
En este caso la velocidad está entre 0.65 y 0.8 m/s en el centro y 1.4 y 0.65 en los laterales, esto se observa claramente en las imágenes de distribución de velocidad, es evidente además la conveniencia de modificar los canales inmediatos a la entrada y salida de los gases.



Geometría.

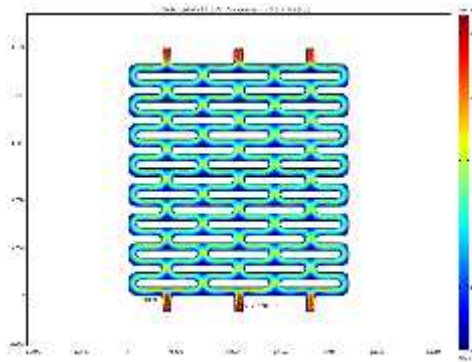


Distribución de velocidad.

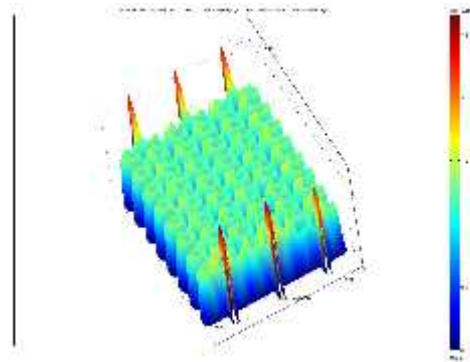


Distribución de velocidad.

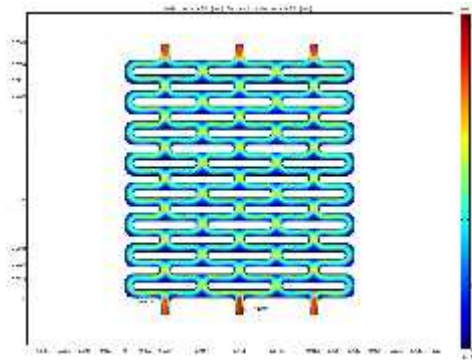
En este caso la velocidad está entre 1.2 y 1.5 m/s en el centro y 1 m/s en los laterales. En este diseño la distribución es más uniforme que en los dos anteriores, por lo que las modificaciones siguientes consistieron en estudiar el efecto del espacio entre los bloques de distribución, tomando como valores de prueba 0.08 cm, 0.1 cm y 0.11cm.



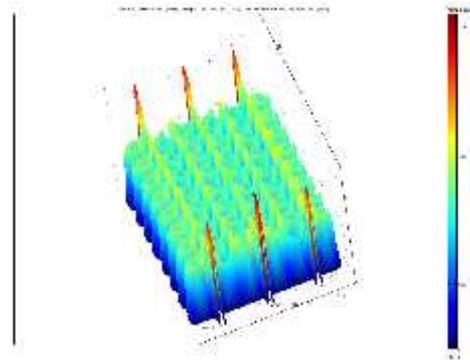
Espacio entre bloques = 0.11 cm.



Distribución de velocidad.



Espacio entre bloques = 0.1 cm.



Distribución de velocidad.

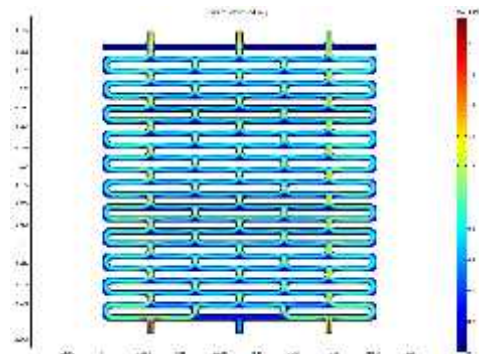
Entre estos dos últimos hay poca diferencia (0.5 m/s), sin embargo elegimos un espacio entre bloques de 0.1 cm por proporcionar mayor aceleración al centro. Este diseño tiene un 62.35% de área de flujo hacia el difusor.

Para una celda de 5 cm² de área de ensamble las dimensiones de este diseño serían: canales de 0.08 cm (1/32") de ancho, bloques de 0.068 cm de ancho con espacio de 0.1 cm entre ellos.

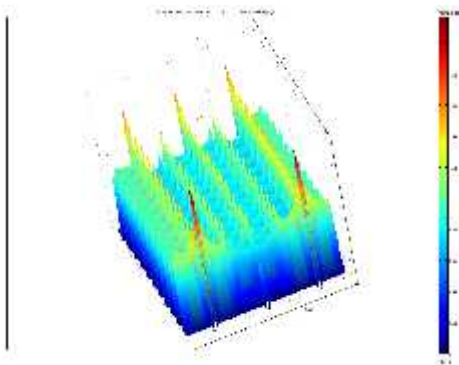
Fue necesario redimensionar el ancho del bloque y el espacio entre ellos para un ensamble de 50 cm². A continuación se muestra la evolución del diseño estableciendo el ancho del canal en 0.15875 cm (1/16”).



Geometría

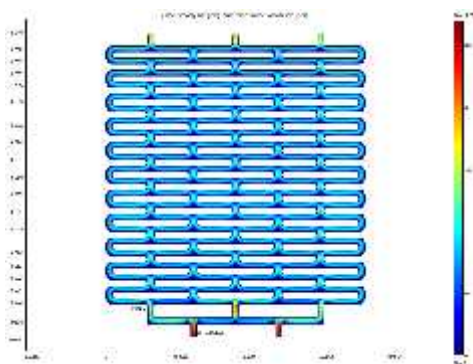


Distribución de velocidad.

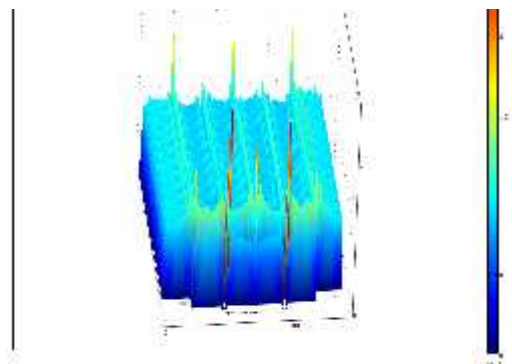


Distribución de velocidad.

Es evidente en este caso que es necesario aumentar el ancho del canal o redimensionar los bloques de distribución. Se optó por la segunda opción teniendo en consideración que el método que de manufactura está limitado (debido a las herramientas) a dimensiones específicas.



Distribución de velocidad.



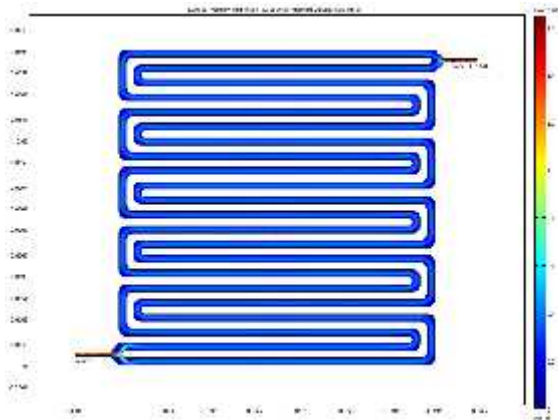
Distribución de velocidad.

Las dimensiones del diseño final fueron: ancho del canal de 1/16”, bloques de 0.17 cm de ancho con espacio entre ellos 0.17 cm. Con estas dimensiones se tiene un 53.94% de área de flujo frente al difusor.

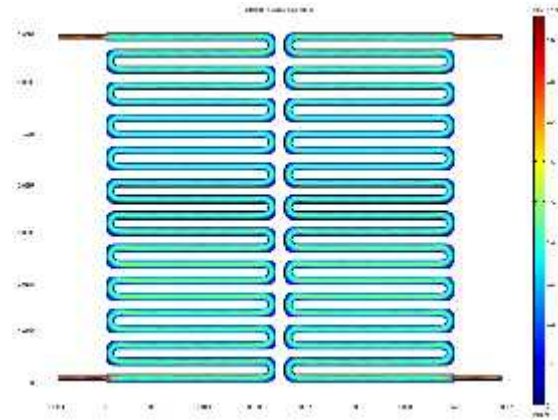
Este diseño cuenta con tres canales principales de alimentación hacia toda la geometría, la alimentación hacia el sistema constará de dos canales de modo que se asegure la distribución del gas hacia los tres canales internos.

Para el otro plato de flujo se comparó la respuesta de un serpentín doble con una y dos entradas y salidas, con flujo en una misma dirección o divididos al centro, las dimensiones de los canales son también las mismas.

A continuación se muestran los resultados de la evaluación bajo las mismas condiciones que los anteriores diseños.



Distribución de velocidad.



Distribución de velocidad.

La velocidad del primer diseño está entre 0.35 y 0.4 m/s, mientras que en el segundo está entre 0.45 y 0.5 m/s. Con esta información se puede creer que ambos se desempeñarán de forma similar. Para obtener más información respecto a los tres diseños se procedió a evaluarlos con respecto a la reacción catódica en la celda PEM. En este caso se consideró un sistema multicomponente y de composición variable a causa del consumo de O_2 y H_2 y la generación de agua y calor. En la sección 3.5.2 se describe el sistema de ecuaciones.

8.2.6 ACOPLAMIENTO DE ECUACIONES DE TRANSPORTE Y REACCIÓN

Inicialmente se intentó resolver el conjunto de ecuaciones en la geometría completa, desafortunadamente la cantidad de elementos generados para ello requirió una potencia de cómputo superior de la que se disponía en ese momento, por tanto elegimos resolver el problema en una sección de la geometría, aplicando las mismas condiciones límite para las tres geometrías.

En los canales de flujo se resuelven las ecuaciones de Navier-Stokes (Ecuación 7.4) y Maxwell Stefan (Ecuación 7.5) considerando los coeficientes de difusión calculados mediante la ecuación de Fuller, Schettler y Giddings (Ecuación 7.6). Sobre la zona que simula el difusor se resuelve la ecuación de Maxwell-Stefan utilizando los coeficientes de difusividad efectiva (Ecuación 7.7), es decir, considerando las restricciones geométricas del medio poroso.

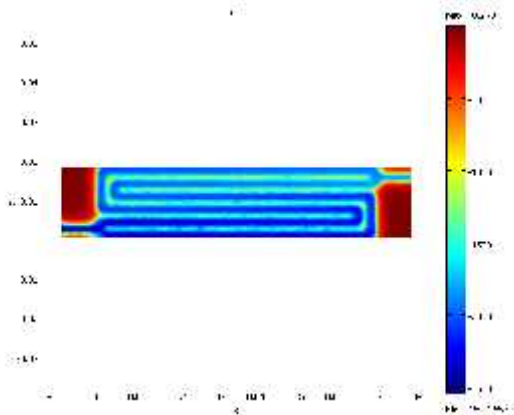
Sobre la capa catalítica se resuelve la ecuación de Tafel (Ecuación 7.9) y se calcula la fracción másica de oxígeno consumido y agua generada (Ecuaciones 7.10 y 7.11) correspondiente a la densidad de corriente producida.

Navier-Stokes	$\dots \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{y} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \dots \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{F} \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$
Maxwell-Stefan	$\nabla \cdot \left[- \dots \check{S}_i \sum_{j=1}^N D_{ij} \frac{M}{M_j} \left(\nabla \check{S}_j + \check{S}_j \frac{\nabla M}{M} \right) + \dots \check{S}_i \mathbf{u} \right] = 0$
Coeficientes de difusión binarios (Fuller, Schettler y Giddings)	$D_{ij} = k \frac{T^{1.75}}{p(v_i^{1/3} + v_j^{1/3})^2} \left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]^{1/2}$
Difusividad efectiva	$D_{ij}^{eff} = D_{ij} v^r$
Tafel	$i_c = -S_a u i_0 \frac{\check{S}_{O_2}}{\check{S}_{O_2,0}} \exp\left(\frac{yF}{2RT}\right)$
Flujo másico O ₂	$\mathbf{n}_{O_2} \cdot \mathbf{n} = M_{O_2} \frac{i_c}{4F}$
Flujo másico H ₂ O	$\mathbf{n}_{H_2O} \cdot \mathbf{n} = -M_{H_2O} \frac{i_c}{F} \left(\frac{1}{2} + t_{H_2O} \right)$

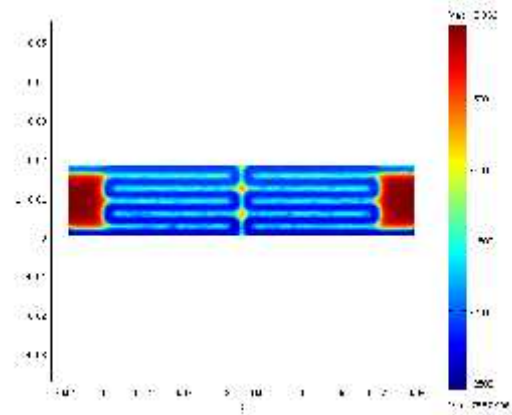
En la Figura 8.23 se muestra la distribución de densidad de corriente y las correspondientes distribuciones de fracción másica de oxígeno (consumo) y de agua (generación), para dos diseños de cambio de flujo en serpentin.

De acuerdo a los resultados del modelo la densidad de corriente es más uniforme en el serpentin de doble entrada, pues en el de una sola entrada, la densidad de corriente es de 150 mA/cm² en el último tercio ($i_{prom} = 167 \text{ mA/cm}^2$), mientras que en el de doble entrada es de 250 mA/cm² ($i_{prom} = 178 \text{ mA/cm}^2$). Al comparar las fracciones de oxígeno y agua pareciera que en el diseño de una sola entrada la densidad de

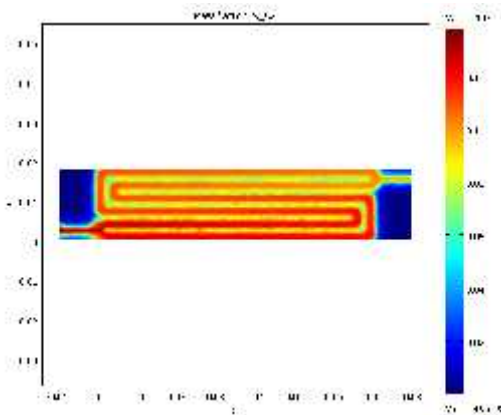
corriente producida es mayor, no obstante, pudiera también asociarse a un mayor consumo de oxígeno en los primeros dos canales paralelos.



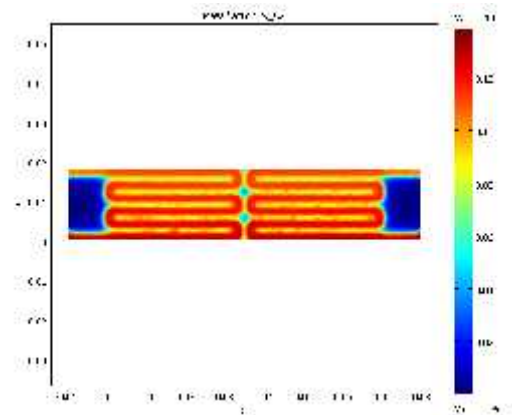
Densidad de corriente (A/m^2)



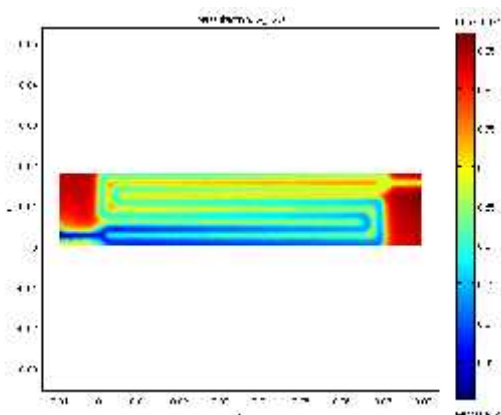
Densidad de corriente (A/m^2)



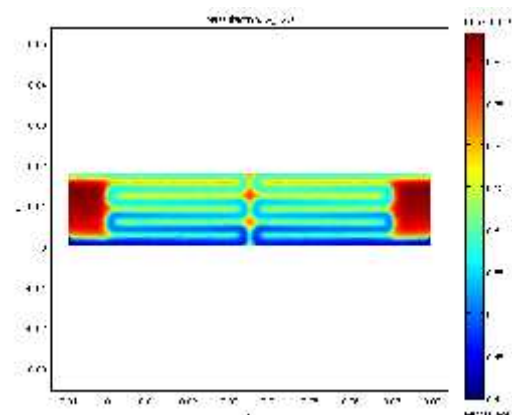
Fracción másica (W_{O_2})



Fracción másica (W_{O_2})



Fracción másica (W_{H_2O})



Fracción másica (W_{H_2O})

Figura 8.23 Distribuciones de densidad de corriente y fracción másica de oxígeno y agua.

En el diseño de bloques de distribución la densidad de corriente se encuentra entre 220 y 250 mA/cm² y es inferior en las zonas donde se localizan los bloques debido a que el oxígeno no se encuentra en contacto directo con el difusor. La fracción de agua presente alcanza los valores de las otras geometrías cerca del final de la zona estudiada. Los resultados del modelo se muestran en la Figura 8.24

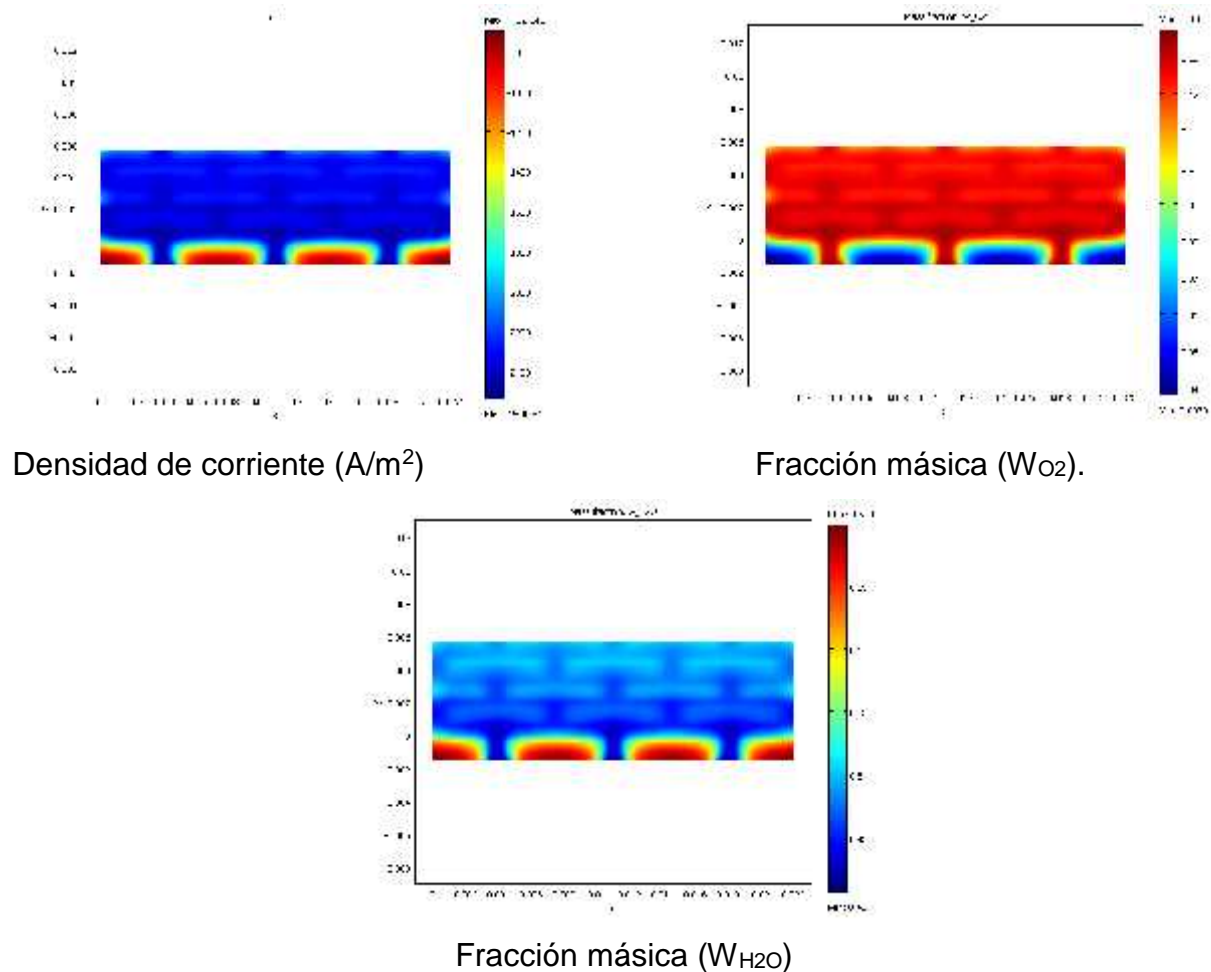


Figura 8.24 Distribuciones de densidad de corriente y fracción másica de oxígeno y agua, del diseño de placa de flujo con bloques de distribución.

Debido a que la reacción de reducción de oxígeno es la que cinéticamente controla el desempeño de la celda, y que por tanto es conveniente que el agua producto de la reacción no se acumule en el sistema, de modo que se convierta en una barrera de difusión para el oxígeno, se decidió utilizar el diseño de placa con bloques de distribución para el cátodo y la de serpentín de doble entrada para el ánodo.

8.2.7 CONCLUSIONES PRELIMINARES:

Con estos resultados se obtuvo un diseño de placa de flujo para el cátodo con canales de 1.5875 mm (1/16") de ancho y 1 mm de profundidad, espacio entre ellos de 1.67 mm y un espacio entre bloques que permita una distribución de velocidad lo más uniforme posible en dirección longitudinal y transversal.

Las placas de flujo deben tener como mínimo 3 mm de espesor en el caso de placas bipolares, mientras que las placas de apriete serán de 6.35 mm (1/4") y las placas colectoras de 1 mm de espesor. Las perforaciones o barrenos de alimentación se han dimensionado para conectores Festo Racor rápido tipo QSM-M5-4 (4 para cátodo y 4 para ánodo). Las perforaciones o barrenos para apriete son de 7/32" para tornillo de 3/16". Se requerirán además cuatro conectores Festo Racor rápido en Y tipo QSMY-4-100. Se muestran los diseños en la Figura 8.23.

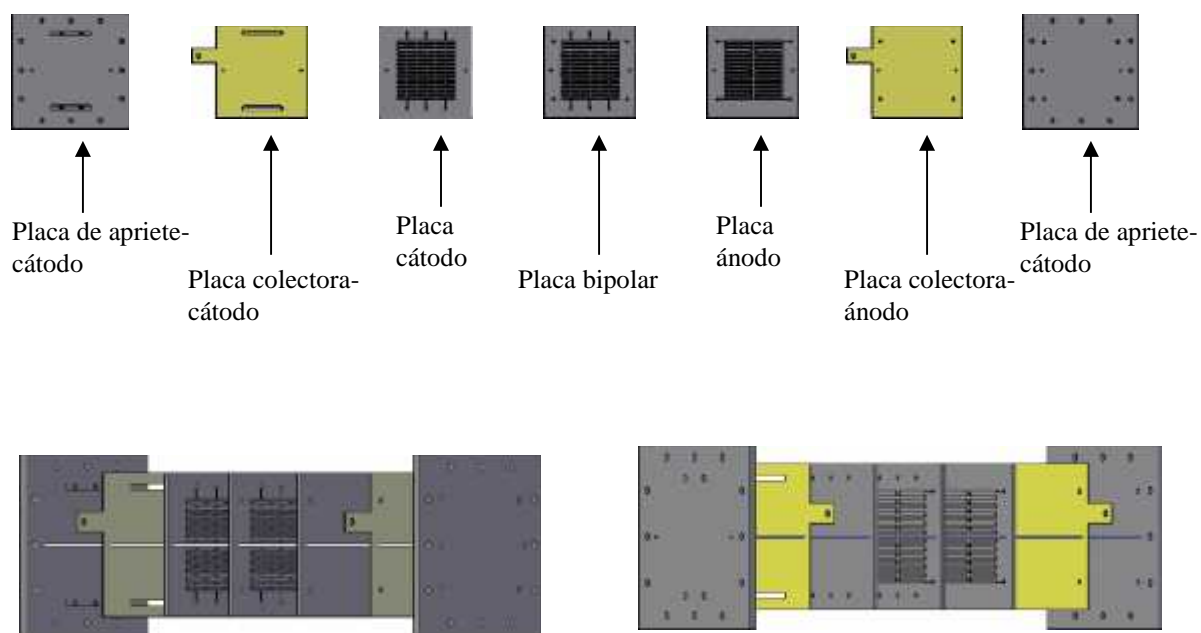


Figura 8.25. Celda de combustible diseñada.

8.3 EVALUACIÓN DE LA CELDA CONSTRUIDA

El conjunto de pruebas aplicadas a las monocelda de combustible consistió demandar pulsos de potencial a la celda desde 0.9 hasta 0.2 V con decrementos de 0.1 V durante cada 60 seg. Este procedimiento se realizó para evaluar el comportamiento dinámico de cada celda en distintas condiciones de flujo, ya que se

espera la celda en cuestión tenga la capacidad de estabilizarse rápidamente en respuesta a la variación de la demanda de energía. Posterior a esto se midió la resistencia por la respuesta de alta frecuencia (HFR) y se realizó una curva corriente-potencial a 10 mV/s. A continuación se muestran los resultados para cada celda.

8.3.1 EVALUACIÓN DE UNA MONOCELDA COMERCIAL.

La monocelda estudiada es parte del apilamiento de celdas (stack) de la celda combustible provista por ElectroChem y que corresponde al modelo EFC50-CST. Sus platos de flujo son de grafito con canales paralelos diseñados para un área de electrodo de 50 cm². Se utilizó un ensamble membrana electrodo comercial (FC50-MEA de ElectroChem) constituido por membrana Nafion 115 con carga de 1 mg de Pt/cm² al 20% en peso en relación al Vulcan XC72R, y difusores de papel Toray®. Los empaques de esta celda son de silicón, sin embargo, en vista de que no contamos con este material para la celda construida en esta investigación, se cortaron empaques para ambas celdas a partir de una lámina de teflón marca GORE-TEX GR. El material de construcción de las placas de apriete es aluminio. El porcentaje de área calculada de contacto directo con el gas (A_{cg}) de este diseño es del 66.9 %, por tanto el área de contacto eléctrico (A_{cd}) de 33.1%.



Figura 8.26. Celda comercial ElectroChem, plato de flujo y MEA.

En la Figura 8.27, se muestra la respuesta de la celda a los cambios de potencial. La celda de combustible comercial a temperatura ambiente y a 40 °C presenta una mayor densidad de corriente con la relación de flujos mayor, esto pudiera atribuirse a que el diseño de canales paralelos tiende a inundarse por su baja capacidad de drenado del agua producto de la reacción [48], por tanto, un flujo alto ayuda no solo a mantener el suministro de gases reactivos sino a impedir la acumulación de agua. Por otro lado, la corriente máxima generada por la celda evaluada a temperatura ambiente, no difiere mucho entre el flujo más bajo y el más alto, sin embargo, a partir de 0.7 V (valor cercano a 1 A) es notorio que la celda

produce mayor corriente con flujos de 0.2 slpm. Es de esperarse que la corriente aumente con la temperatura siempre y cuando esta no supere la temperatura de estabilidad química de la membrana. Los valores de corriente límite para diferentes relaciones de alimentación y temperatura se muestran en la tabla bajo la Figura 8.27.

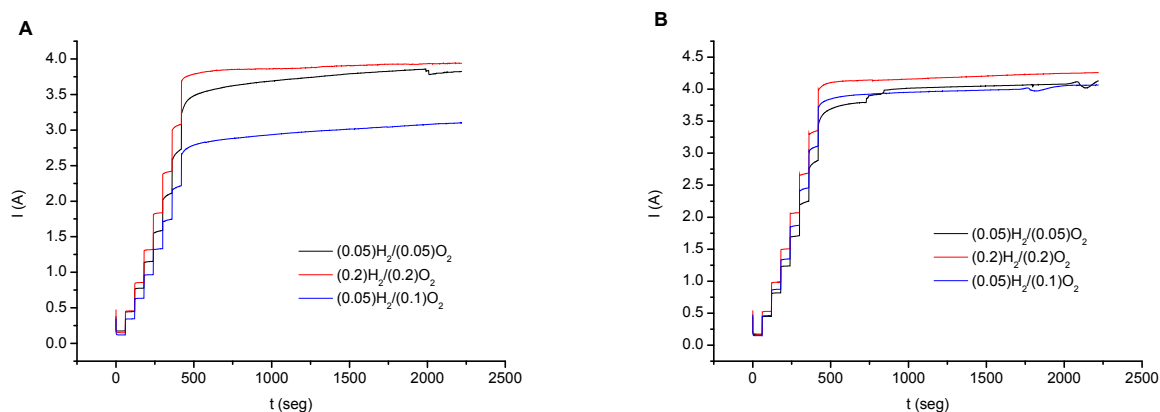


Figura 8.27 Escalones de potencial a diferentes flujos. A) Temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C.

Relación de flujo H ₂ /O ₂ (slpm)	I _{max} (A) a Temperatura ambiente.	I _{max} (A) a 40 °C.
0.05/0.1	3.10	4.06
0.2/0.2	3.93	4.25
0.05/0.05	3.82	4.13

Durante la prueba a temperatura ambiente se monitoreo la temperatura de la celda mediante seis termopares ubicados a cada lado de las placas de apriete, dos en la parte superior de las placas y dos en la parte inferior de dicha placa (Figura 8.28). El termopar para medir la temperatura ambiente se ubicó a aproximadamente 20 cm de distancia de la celda.

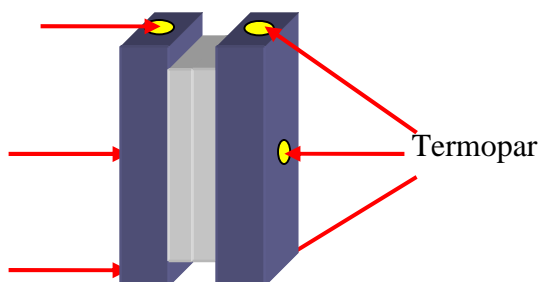


Figura 8.28. Ubicación de los termopares en la celda de combustible.

El cambio de temperatura durante la prueba a temperatura ambiente se muestra en la Figura 8.29. En el caso de flujos más bajos el incremento fue de 3.6 °C aproximadamente, mientras que a flujo más alto (y corriente más alta) fue de 3.5 °C y en la prueba de menor corriente producida el incremento fue de 2.1 °C. El calor generado depende no solo de la corriente producida sino del número de celdas, en este caso al tratarse de una monocelda, el incremento de temperatura no es tan elevado como para requerir de sistemas auxiliares para la dispersión del calor, tal como ocurre en sistemas grandes (mayor área o stacks).

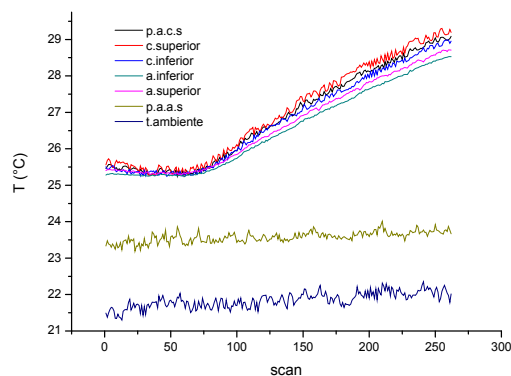


Figura 8.29. Incremento de la temperatura de la celda durante la prueba de escalones de potencial.

Antes de realizar las curvas de polarización se midió la resistencia del sistema mediante HFR para después comparar con los valores que resulten del ajuste de las curvas corriente-potencial a la ecuación de Srinivasan (Ecuación 7.13). La resistencia del sistema está asociada al contacto del difusor con el plato de flujo y al estado de hidratación de la membrana. En el primer caso se puede disminuir la resistencia aumentando el torque aplicado en el cierre de la celda, no obstante, debido a la fragilidad del difusor existe el riesgo de disminuir considerablemente el tamaño de los poros, lo cual repercute negativamente en el transporte de los gases hacia el sitio de reacción y del agua hacia los canales [48]. Durante la experimentación se mantuvo un mismo torque, por lo que la variación en la resistencia se atribuye a los cambios en el estado de hidratación de la membrana.

$$E = E_0 - b \log i - Ri \quad (7.13)$$

$$E_0 = E_r + b \log i_0 \quad (7.14)$$

En la Figura 8.30 se observa que en las pruebas a temperatura ambiente, la corriente límite aumenta con el flujo hasta casi 4 A a 0.2 V, mientras que en la celda a 40 °C el comportamiento es similar para los tres flujos. En ambos casos se presenta histéresis positiva, es decir, que el agua producida a alta densidad de corriente disminuye la resistencia al transporte iónico en la membrana. Al realizar el ajuste de la Ecuación (7.13) por el paquete de computación Polymath, encontramos que en las curvas de regreso (de 0.2 V a potencial de circuito abierto) el ajuste no es suficientemente bueno cerca del potencial de circuito abierto, sin embargo al promediar los valores de las curvas en sentido descendente y ascendente, la tendencia respecto a la resistencia (parte media de la curva) es la esperada de acuerdo al comportamiento descrito en las curvas corriente-potencial. Los resultados del ajuste se muestran en la Figura 8.31.

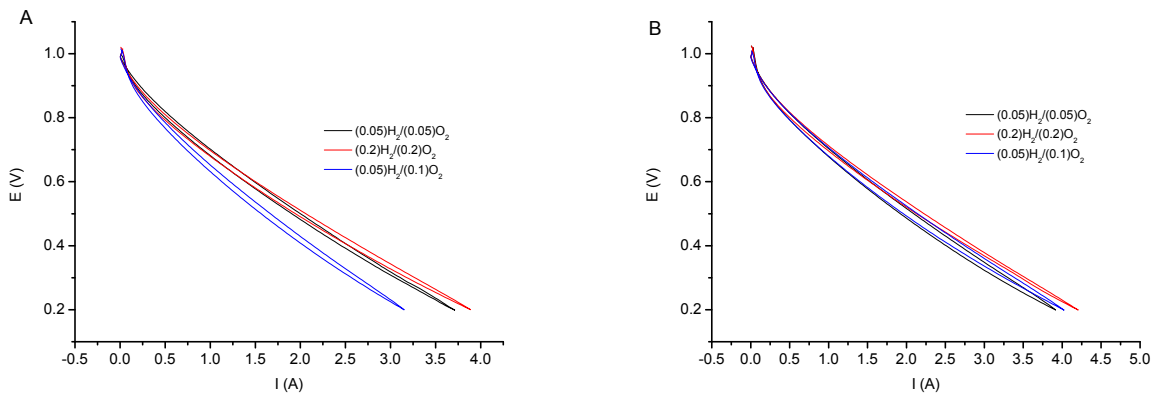


Figura 8.30. Curvas corriente-potencial a diferentes flujos A) temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C

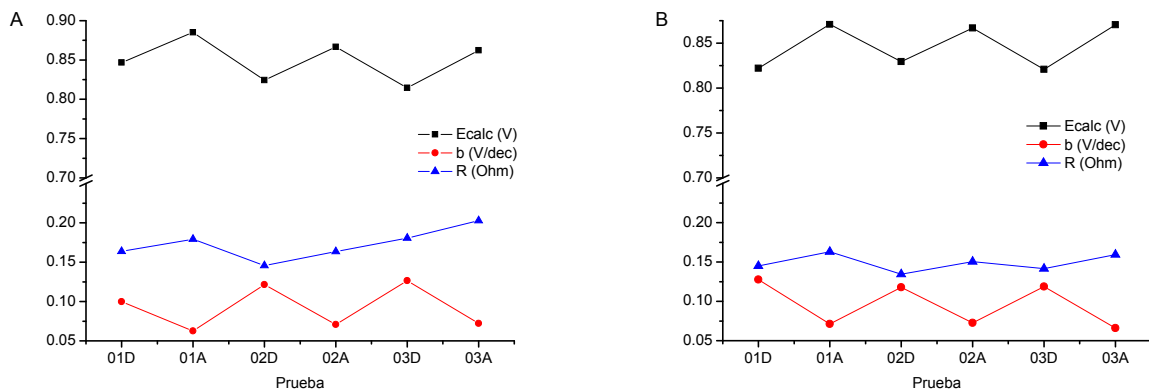


Figura 8.31. Resultados de ajuste por Polymath a la ecuación de Srinivasan.A) temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C

* En ambos gráficos en el eje x el número en la leyenda corresponde a las relaciones de flujo (01 se refiere a 0.05/0.05, 02 a 0.2/0.2 y 03 a 0.05/0.1), las letras al sentido del barrido de potencial D = descendente, A = ascendente.

En la Figura 8.32 se muestra la comparación entre los resultados obtenidos con la ecuación (7.13) de Srinivasan y los medidos por HFR los valores no coinciden, no obstante, la tendencia es la misma tanto a temperatura ambiente como a 40 °C. Con esta información podríamos decir que para este tipo de celda es adecuado un flujo relativamente alto que disminuya la probabilidad de degradación del desempeño de la celda por acumulación de agua.

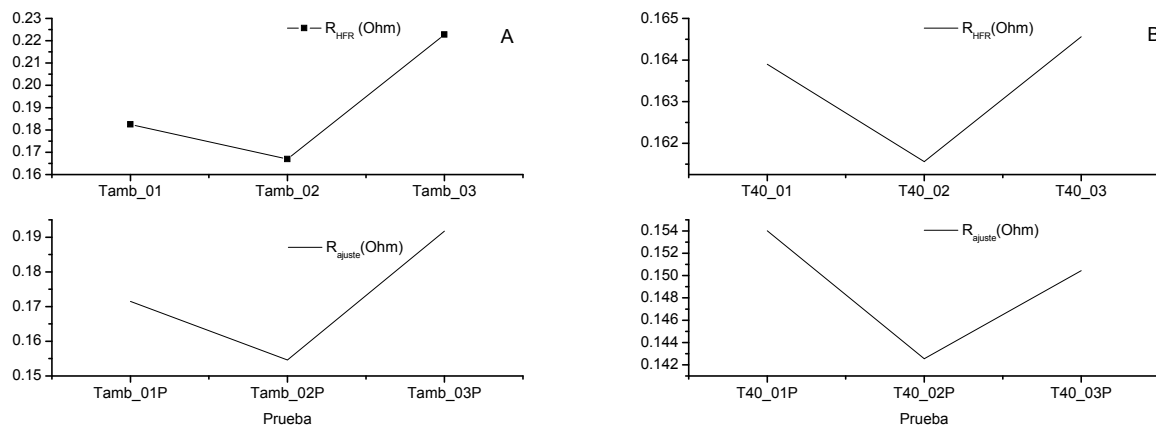


Figura 8.32. Resistencia medida por HFR vs calculada de la ecuación de Srinivasan. A) Temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C

* En ambos gráficos en el eje x el número en la leyenda corresponde a las relaciones de flujo (01 se refiere a 0.05/0.05, 02 a 0.2/0.2 y 03 a 0.05/0.1), "P" se refiere al promedio de los valores obtenidos para las curvas en sentido descendente y ascendente.

En la Figura 8.33 se muestran la potencia máxima y su correspondiente corriente obtenidas en cada condición de prueba, determinadas a partir de los gráficos de potencia, corriente y potencial. Con esta información se determinó la eficiencia del sistema cuando este opera a un 80% de su potencia máxima (Figura 8.34).

La eficiencia se puede calcular en función del HHV (Higher Heating Value) del hidrógeno, es decir, $\Delta H = 286 \text{ kJ/mol}$, o en función del LHV (Lower Heating Value), para el cual $\Delta H = 241 \text{ kJ/mol}$. La diferencia entre un valor y otro es el calor producto de la condensación del agua. Ambas referencias son correctas pero es necesario indicar la que se utiliza.

$$\text{Eficiencia}_{(LHV)} = \frac{V}{1.254V} \quad (8.5)$$

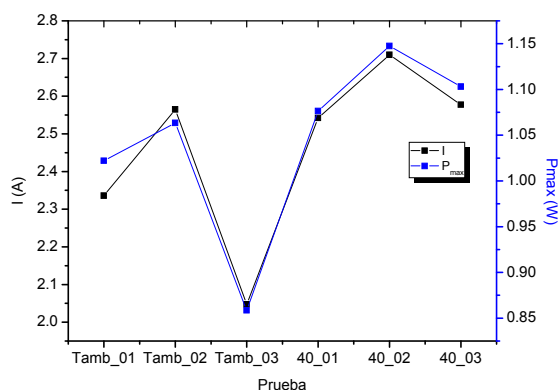


Figura 8.33. Potencia máxima y corriente correspondiente.

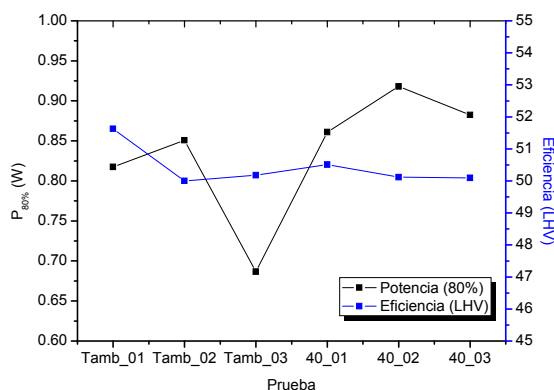


Figura 8.34. Eficiencia a un 80% de la potencia máxima.

* En ambos gráficos en el eje x el número en la leyenda corresponde a las relaciones de flujo (01 se refiere a 0.05/0.05, 02 a 0.2/0.2 y 03 a 0.05/0.1), "Tamb" se refiere a las pruebas a temperatura ambiente, "40" se refiere a la temperatura de la celda.

Los datos obtenidos muestran que la mayor eficiencia se tiene con el flujo más alto y con la celda a temperatura de 40°C, mientras que en general la eficiencia se mantiene en 50% a un 80% de la potencia máxima.

8.3.2 EVALUACION DE LA MONOCELDA DISEÑADA EN ESTA INVESTIGACIÓN.

Se utilizó un ensamble membrana electrodo comercial (FC50-MEA de ElectroChem) de 50 cm² de área geométrica, constituido por membrana Nafion 115 con carga de 1 mg de Pt/cm² al 20% en peso en relación al Vulcan XC72R, y difusores de papel Toray®. Empaques de lámina de teflón GORE-TEX GR. Los platos de flujo de esta celda fueron de acero inoxidable 316 de 3 mm de espesor debido a su disposición comercial. Las placas de apriete fueron de aluminio. El porcentaje de área calculada de contacto directo con el gas (A_{cg}) de este diseño es del 53.94%.



Figura 8.35 Celda construida con el material y diseño seleccionados.

En la Figura 8.36 se muestra la respuesta de la celda construida a los cambios de potencial. Con la celda en operación a temperatura ambiente el comportamiento es semejante en las tres condiciones de flujo y se alcanza prácticamente el mismo valor de corriente límite, aunque en la relación de flujo más bajo la corriente producida es en general inferior. Con esta celda se logra generar mayor corriente que con la celda comercial debido a la mejor utilización del ensamble membrana electrodo, es decir, que aunque ambas celdas utilizan un MEA de iguales dimensiones y carga de platino, y a pesar de que el área destinada al flujo de los gases en la celda comercial es casi 13% superior al de la celda diseñada en este trabajo (considerando solo el cátodo), en esta última el diseño permite el flujo de oxígeno sobre mayor área del MEA, mientras que en el diseño de canales paralelos el gas fluye mayormente por los extremos del área destinada al flujo. En ambos casos al aumentar el flujo se aumenta la velocidad del fluido en los canales, con lo que no solo el tiempo de residencia disminuye sino que a mayor temperatura es posible que el agua producto de la reacción sea arrastrada en exceso por la corriente de gas. La celda diseñada en este trabajo tiene mayor capacidad para desalojar el agua y por tanto no requiere un flujo de gas elevado. La corriente límite de esta monocelda puede llegar a tener un valor de hasta 8.75 A, si la relación de alimentación es H₂ 0.05 slpm / O₂ 0.05 slpm.

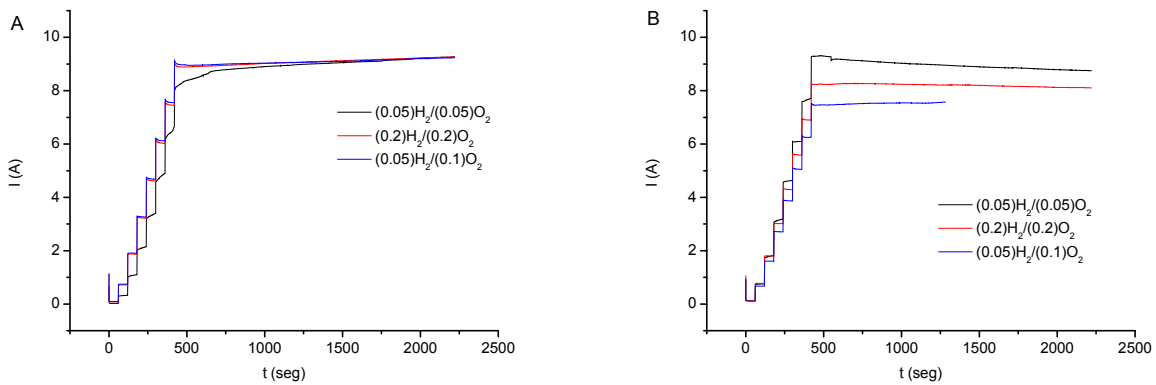


Figura 8.36 Escalones de potencial a diferentes flujos. A) Temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C.

Relación de flujo H ₂ /O ₂ (slpm)	I _{max} (A) a Temperatura ambiente.	I _{max} (A) a 40 °C.
0.05/0.1	9.23	7.57
0.2/0.2	9.26	8.10
0.05/0.05	9.26	8.75

La temperatura de la celda se monitoreó utilizando la distribución de termopares mostrada en la Figura 8.28. En la prueba con flujos de 0.05 slpm, la temperatura de la celda se incrementó de 23 hasta 29.5 °C aproximadamente. En pruebas con flujos de 0.2 slpm la temperatura cambió de 27 °C a 32.5 °C y en pruebas con flujos de 0.05 y 0.1 slpm la temperatura inicial fue de 29.5 y alcanzó aproximadamente 35 °C al finalizar. Estos aumentos de temperatura son mayores a los observados en la celda comercial de grafito y se considera que esta diferencia radica en la conductividad térmica de cada material y el área expuesta o disponible para enfriamiento. Si consideramos que el área expuesta de los platos de grafito es tres veces mayor que el área de los platos de acero inoxidable, y que la conductividad térmica del grafito POCO® es de 95 W/mK mientras que la del acero inoxidable es 15 W/mK, es de esperarse que nuestra celda disperse menos el calor generado. En ambos casos las placas de apriete fueron de aluminio eléctricamente aislado de los platos colectores de corriente. Cabe mencionar que el aluminio tiene muy buena conductividad térmica (223 W/mK) y podría en ambos casos disipar mejor el calor si estos llegaran a calentarse.

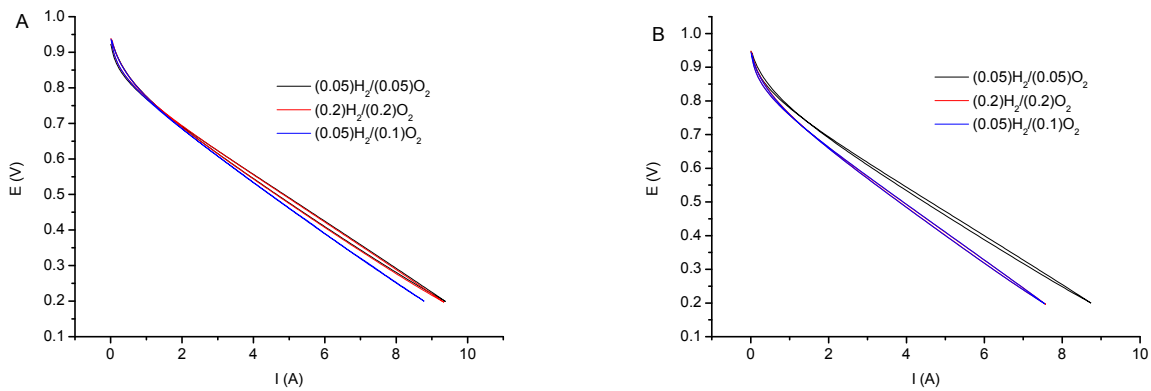


Figura 8.37 Curvas corriente-potencial a diferentes flujos. A) Temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C

En la Figura 8.37, las curvas corriente-potencial muestran que al operar esta celda a temperatura ambiente es más eficiente con la relación de flujos altos, mientras que al operar a 40 °C es posible tener un buen desempeño con la relación de flujos 0.05/0.05. En esta celda las curvas corriente-potencial tanto a temperatura ambiente como a 40 °C, presentan histéresis negativa, es decir, que el agua generada a alta densidad de corriente es suficiente para hidratar rápidamente el sistema, cabe recordar que en esta celda la producción de corriente es mayor que en la celda comercial y por consecuencia también la producción de agua es mayor. El ajuste de las curvas a la ecuación (7.13) de Srinivasan se muestra en la Figura 8.38. El promedio de los valores calculados resulta con la tendencia esperada de acuerdo al comportamiento descrito en las curvas. En la Figura 8.39 se muestran los valores de resistencia medidos por HFR y los que resultan del ajuste a la Ecuación 7.13, presentan la misma tendencia y son muy cercanos. La explicación respecto a la diferencia entre la resistencia de esta celda y la de grafito radica en la mayor conductividad eléctrica del acero inoxidable (680 S/cm del grafito POCO® y 14,000 S/cm del acero inoxidable). La diferencia entre estos valores de resistencia de ambos métodos, se puede atribuir a que con el método de Srinivasan se calcula la resistencia en función de la densidad de corriente, mientras que con el método HFR se midió la resistencia a potencial de circuito abierto, es decir, sin dependencia de la corriente producida.

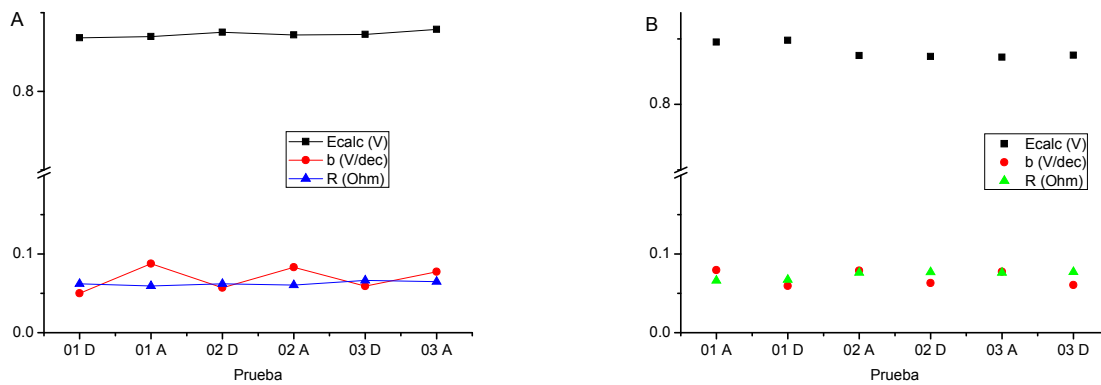


Figura 8.38. Resultados de ajuste por Polymath a la ecuación de Srinivasan.A) temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C

* En ambos gráficos en el eje x el número en la leyenda corresponde a las relaciones de flujo (01 se refiere a 0.05/0.05, 02 a 0.2/0.2 y 03 a 0.05/0.1), las letras al sentido del barrido de potencial D = descendente, A = ascendente.

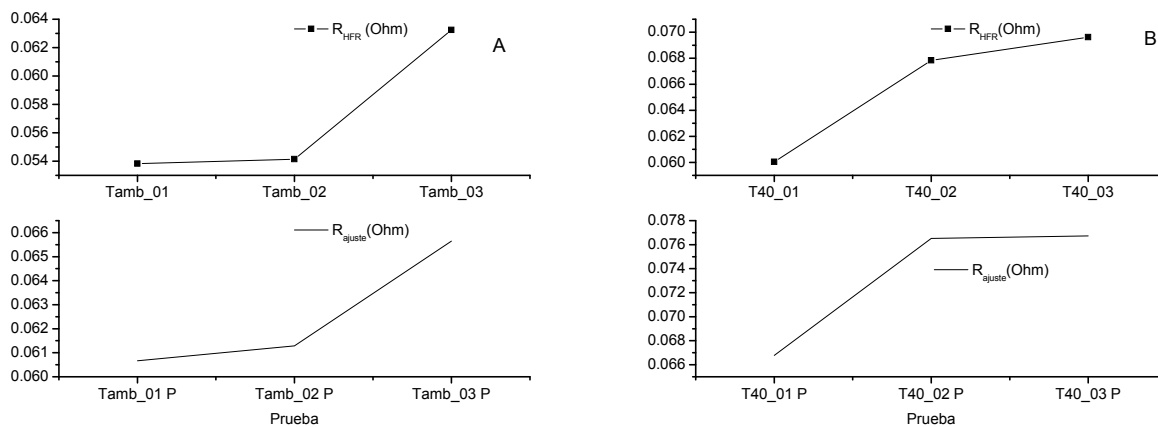


Figura 8.39. Resistencia medida por HFR vs calculada de la ecuación de Srinivasan. A) temperatura ambiente (23-25 °C), B) 40 °C

* En ambos gráficos en el eje x el número en la leyenda corresponde a las relaciones de flujo (01 se refiere a 0.05/0.05, 02 a 0.2/0.2 y 03 a 0.05/0.1), "P" se refiere al promedio de los valores obtenidos para las curvas en sentido descendente y ascendente.

Se observa un incremento en la resistencia medida y calculada (Figura 8.39) al aumentar la temperatura, esto es lo esperado de acuerdo a las curvas corriente potencial (Figura 8.34) en la que el mejor desempeño de esta celda en función de las

condiciones de evaluación, se da a temperatura ambiente y flujos altos, esto concuerda con el comportamiento observado durante los escalones de potencial (Figura 8.36).

Aunque la potencia máxima tiende a disminuir con el aumento de la temperatura y el flujo (Figura 8.40), la eficiencia (LHV) se mantiene alrededor de 45% a un 80% de la potencia máxima (Figura 8.41). La celda comercial presenta ligeramente una mayor eficiencia (LHV), sin embargo, la corriente global de esta celda es inferior a la producida con la celda diseñada en este trabajo, es decir, que esta última es más eficiente en relación a la cantidad de reactivo suministrado y consumido.

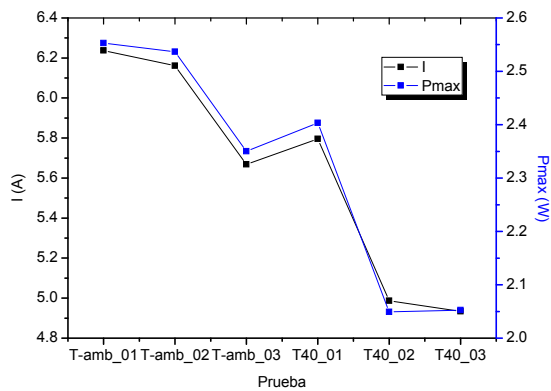


Figura 8.40. Potencia máxima y corriente correspondiente.

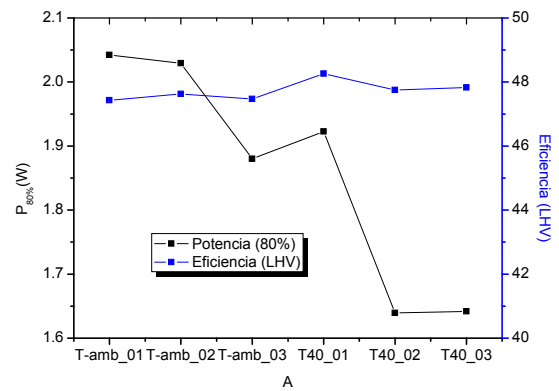


Figura 8.41. Eficiencia a un 80% de la potencia máxima.

* En ambos gráficos en el eje x el número en la leyenda corresponde a las relaciones de flujo (01 se refiere a 0.05/0.05, 02 a 0.2/0.2 y 03 a 0.05/0.1), “Tamb” se refiere a las pruebas a temperatura ambiente, “40” se refiere a la temperatura de la celda.

Como se mencionó en el Capítulo 3, Sección 3.3.1, en canales de sección transversal cuadrada es más difícil que se formen gotas de agua suficientemente grandes para bloquear el flujo. Como puede verse, en la Figura 8.42, las imágenes de un molde de la sección transversal de los canales de la celda de acero inoxidable, resultó de forma circular, esto es debido al método de maquinado mecánico. En cambio los canales de la celda de grafito son cuadrados, aún así el diseño de los canales de la primera facilita la remoción del condensado.



Ánodo



Cátodo

Figura 8.42. Molde de silicona de los canales de flujo maquinados

Al comparar el desempeño de ambas celdas se puede concluir que:

- La celda con platos de grafito y canales paralelos funciona mejor con flujos altos tanto a temperatura ambiente como a 40°C. Esto es debido a que en este diseño el gas fluye de manera preferencial por los canales inmediatos a la entrada y salida de los gases, por lo que el flujo en los canales centrales es muy bajo [49] y por consecuencia, para poder drenar el agua formada [50] es necesario utilizar flujos o presiones elevados (Figura 8.43).

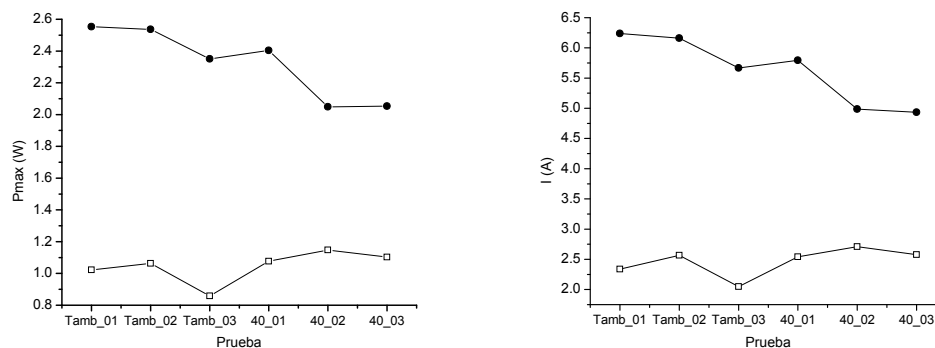


Figura 8.43. Gráficos comparativos de potencia máxima y corriente correspondientes a la celda comercial (□) y a la celda construida en esta investigación (●).

* En ambos gráficos en el eje x el número en la leyenda corresponde a las relaciones de flujo (01 se refiere a 0.05/0.05, 02 a 0.2/0.2 y 03 a 0.05/0.1), "Tamb" se refiere a las pruebas a temperatura ambiente, "40" se refiere a la temperatura de la celda.

- La celda de platos de flujo de acero inoxidable, con los diseños de canal propuestos, opera mejor a un flujo bajo cuando la temperatura es alta, y a flujo alto cuando la temperatura es baja (Figura 8.43). Considerando la ubicación de los termopares

utilizados para monitorear la temperatura de la celda, es probable que al interior de la celda la temperatura sea mayor, debido a una menor conductividad térmica del acero en comparación con el grafito y menor área expuesta para disipar el calor generado, de este modo puede suceder que al emplearse un flujo elevado este arrastre consigo más humedad de la que la celda está generando y por tanto disminuya su desempeño y aumente la resistencia al transporte iónico.

- A pesar de que para la celda comercial y la diseñada en este trabajo se utilizaron MEAs comerciales de igual área geométrica, membrana y carga de platino, la densidad de corriente generada por la celda con platos de acero inoxidable es mayor, debido a que tiene una mejor capacidad para distribuir los gases sobre el área reactiva y para evacuar el condensado.

8.3.3 EVALUACIÓN DE LA MONOCELDA A CORRIENTE CONSTANTE

Esta prueba consistió en someter la celda de platos de acero inoxidable a operación a corriente constante (3A) durante varias horas. En este caso solamente se humidificó el oxígeno y no se calentó la celda pero se monitoreó la temperatura durante toda la prueba. Se realizó el experimento a 3A porque de acuerdo a los datos experimentales, alrededor de ese valor la celda operaría a una potencia de entre 75 – 80% de su potencia máxima (Figura 8.44).

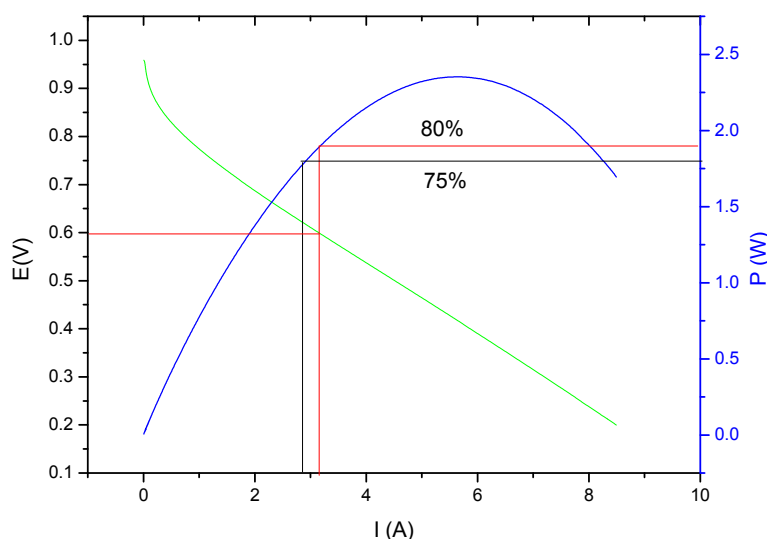


Figura 8.44. Potencia, potencial y corriente

Antes de realizar las curvas corriente-potencial de la celda, se polarizó desde 0.9 hasta 0.2 V, alcanzando una corriente límite de 6.38 A a 0.2 V. Para asegurarnos de que el sistema se encontraba ya estable, se polarizó a 0.2 V durante 400 segundos. Posterior a esto se realizaron varias curvas corriente-potencial para conocer el comportamiento inicial de la celda.

En la Figura 8.45, se muestran las curvas corriente-potencial realizadas antes y después de la polarización a corriente constante. La curva inicial (Pre-100) muestra histéresis negativa, este fenómeno se ve acentuado al finalizar las primeras 100 horas de operación (Post-100), de hecho, es muy notoria en la curva la región de polarización por transporte de masa. Al aumentar el flujo de oxígeno y desalojar el agua acumulada en el cátodo, esta tercer región de la curva desaparece, sin embargo aún la histéresis es negativa (Post-100*), lo que muestra que en esas condiciones de operación el sistema se verá afectado por inundación. En las curvas de polarización iniciales se tiene una corriente límite de 6.9 A a 0.2V, mientras que al final es de 7.2 A en el mismo potencial.

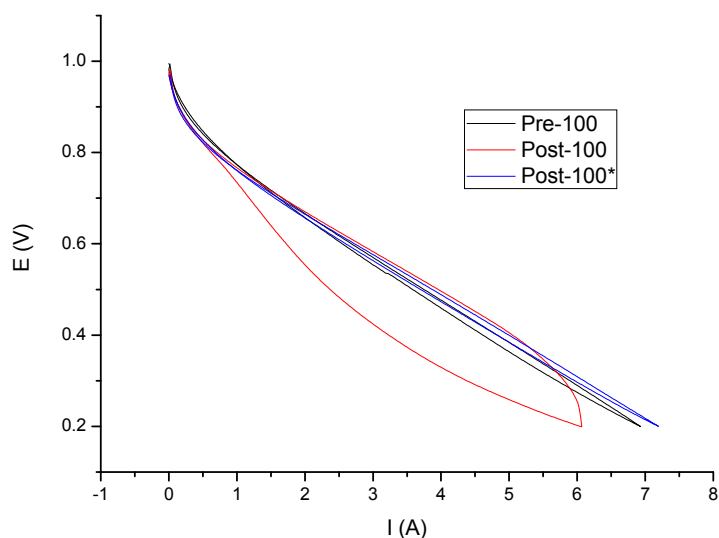


Figura 8.45. Curvas corriente-potencial antes y después de cada prueba (las * indican que se aumentó el flujo al sistema para evacuar el agua que pudiese haberse quedado estancada)

Inicialmente el flujo de ambos gases era de 0.05 slpm, sin embargo, durante las primeras 20 horas el flujo de oxígeno comenzó a fluctuar y descender, por tanto el potencial también disminuyó como consecuencia de acumulación de agua en los

canales, esto se comprobó al aumentar el flujo de oxígeno hasta 0.1 slpm y comenzar a desalojar el agua, tras lo cual el potencial se estabilizó de modo que las fluctuaciones siguientes son causadas solamente por los cambios de temperatura (Figura 8.46). Este efecto es más evidente durante las segundas cien horas de operación. En la Figura 8.47 se muestra el comportamiento de la temperatura de la celda durante las primeras 100 horas de operación, en general el potencial se mantiene cercano a 0.6 V a una temperatura de entre 24 y 29 °C.

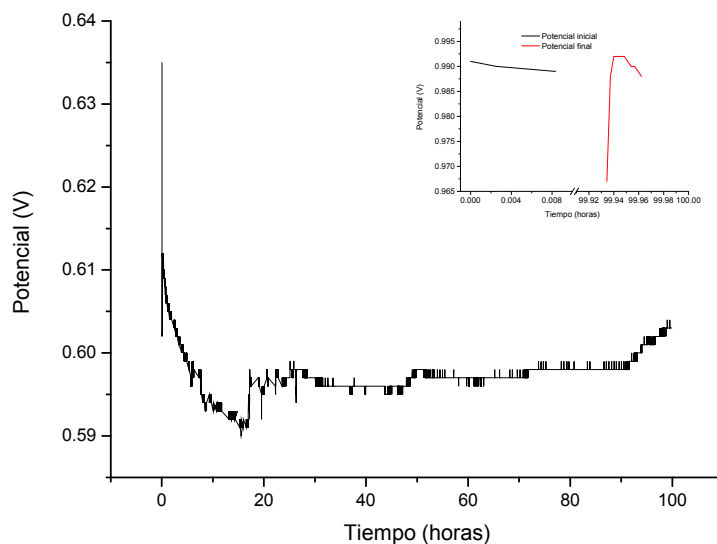


Figura 8.46. Potencial durante las primeras 100 horas de operación.

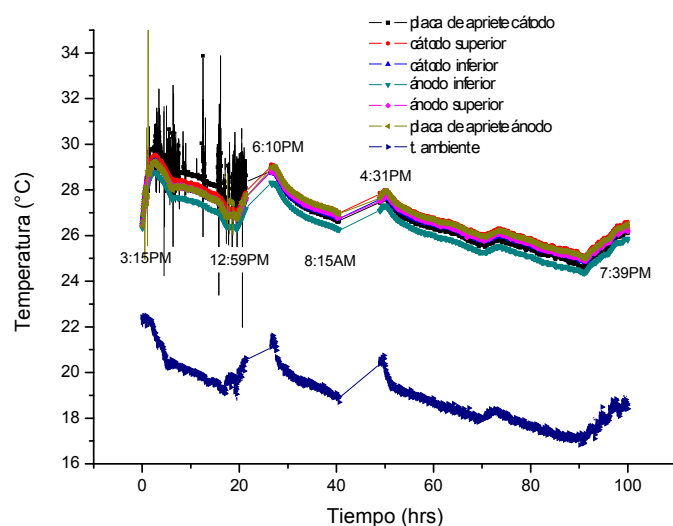


Figura 8.47. Temperatura de la celda y temperatura ambiente durante las primeras 100 horas de operación.

Las curvas corriente-potencial realizadas antes y después de operar la celda a corriente constante durante las últimas 100 horas se muestran en la Figura 8.48. En este caso la curva inicial (Pre-200) presenta también histéresis negativa aún cuando el flujo de oxígeno se incrementó hasta 0.08 slpm. De igual forma las curvas realizadas al concluir las últimas 100 horas (Post-200) y después de aumentar el flujo para desalojar el agua producto de la reacción (Post-200*), presentan histéresis negativa. A pesar de esto, el sistema no sufrió por acumulación de agua puesto que el flujo era suficiente evitar este proceso. La corriente límite al inicio (Pre-200) es de 6.54 A a 0.2 V y al final es de 7.46 A (Post-200).

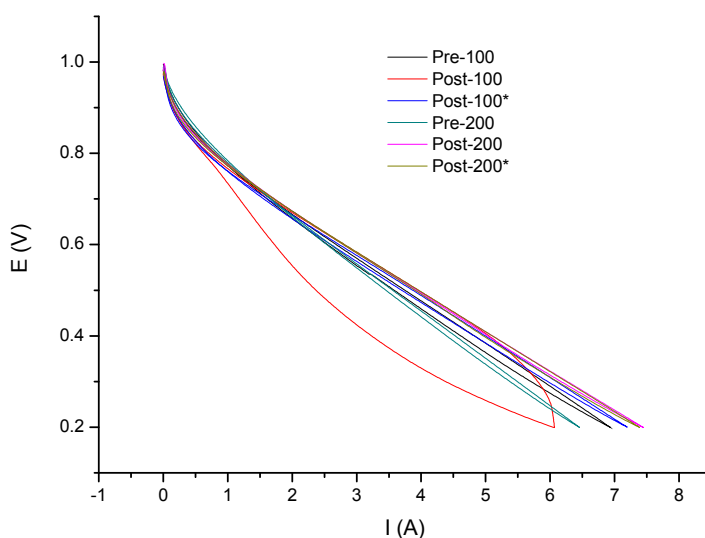


Figura 8.48. Curvas corriente-potencial antes y después de cada prueba (las * indican que se aumentó el flujo al sistema para evacuar el agua que pudiese haberse quedado estancada)

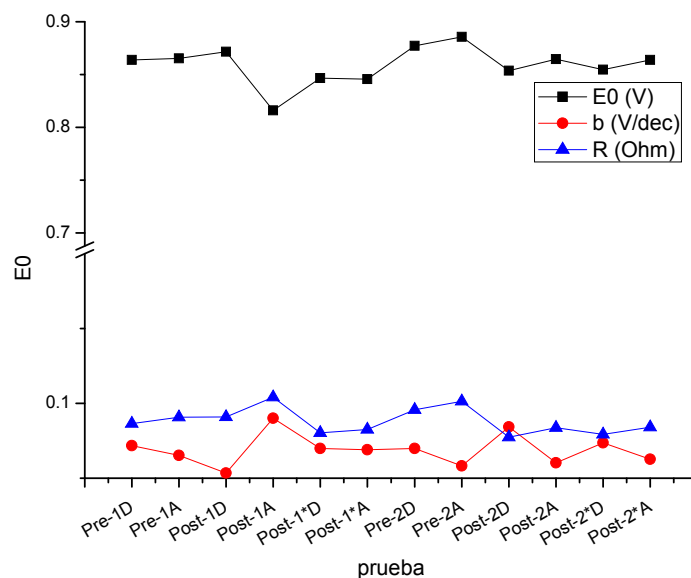


Figura 8.49. Ajuste a la ecuación de Srinivasan.

*Pre se refiere a antes de las pruebas a corriente constante, 1 y 2 se refiere a 100 y 200 horas, D = de potencial a circuito abierto a 0.2 V, A = 0.2 V a potencial a circuito abierto.

Los valores de resistencia obtenidos por HFR inmediatamente al terminar las curvas corriente-potencial posteriores a la polarización a 3 A, son de 0.06622 Ohm para las primeras 100 horas y 0.07062 Ohm al finalizar 200 horas. Estos valores difieren, aunque no considerablemente, de los obtenidos mediante el ajuste a la ecuación (7.13) de Srinivasan. En general los ajustes son buenos, excepto para la curva correspondiente al final de las primeras 100 horas puesto que se tiene ya un proceso de polarización por transporte de masa, el cual no es considerado en el ajuste.

Al comenzar las segundas 100 horas de operación, a la misma intensidad de corriente, el flujo de oxígeno se establece en 0.08 slpm. En la Figura 8.50 se muestra el gráfico correspondiente a los flujos de ambos gases donde la fluctuación se puede atribuir a la variación en el consumo el cual es afectado por la temperatura ambiente.

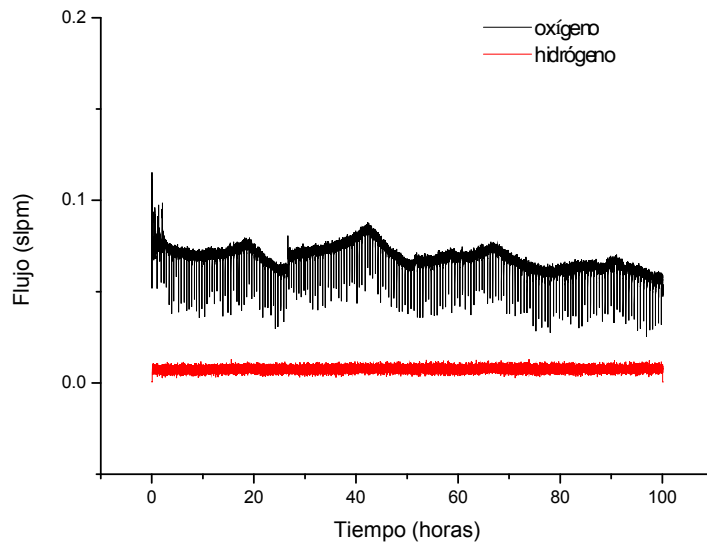


Figura 8.50. Flujo de oxígeno e hidrógeno.

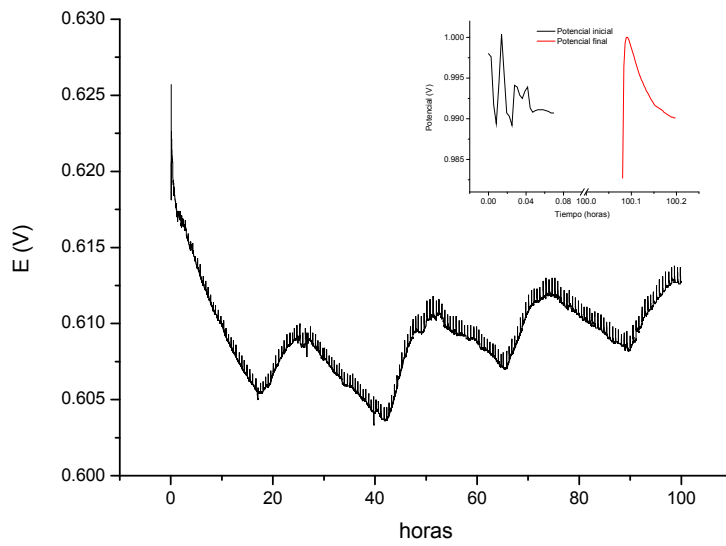


Figura 8.51. Potencial durante las últimas 100 horas de operación.

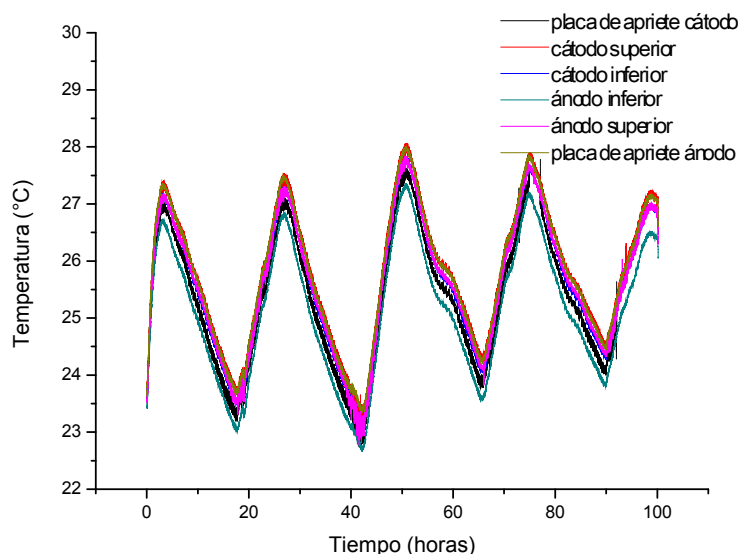


Figura 8.52. Temperatura durante las primeras 100 horas de operación (los mínimos corresponden a la noche y mañana y los máximos al medio día y tarde.)

Como se puede observar al comparar los gráficos de potencial (Figura 8.51) y temperatura, los máximos y mínimos coinciden en el tiempo, lo que demuestra que en estas condiciones no existe estancamiento en la celda y por tanto los cambios en el potencial corresponden a los cambios en la temperatura (Figura 8.52). El potencial se mantiene entre 0.61 y 0.613 V durante el día (temperaturas más altas) y 0.603 y 0.608 V durante la noche (temperaturas más bajas).

Es común durante los ciclos de potencial que el área electroactiva disminuya debido a la aglomeración de las partículas de platino o a la migración de estas hacia la membrana, este fenómeno es acentuado cuando la celda se encuentra con exceso de humedad [51]. En operación a corriente constante S. J. Cleghorn [52] reporta la disminución del área electroactiva en mediciones realizadas cada 500 horas por voltametría cíclica. Como se mencionó en el Capítulo siete, Sección 7.3.1, la voltametría cíclica es útil para evaluar el área electroactiva de los electrodos de una celda combustible. En la Figura 8.53 se muestra un ejemplo de las voltametrías obtenidas y la zona en la cual se calcula la carga asociada al proceso de adsorción de hidrógeno.

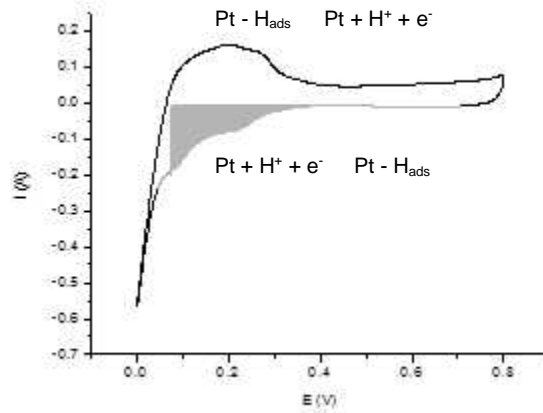


Figura 8.53 Voltametría cíclica del MEA en la celda de acero inoxidable.

Los valores obtenidos con ayuda de la Ecuación 7.16 son 20.95 m² Pt/gPt y 23.2 m²Pt/gPt, antes y después de las últimas 100 horas de operación.

$$A_{\text{electroactiva}} \left(\text{cm}^2 \text{Pt} / \text{g Pt} \right) = \frac{\text{carga} \left(\mu\text{C}/\text{cm}^2 \right)}{\left(210 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \right) * \text{carga de electrocatalizador} \left(\text{g Pt}/\text{cm}^2 \right)} \quad (7.16)$$

En este caso se observa un incremento del área electroactiva, esto se puede asociar a un efecto de activación del platino o a degradación del Nafion que se utiliza en el depósito de la capa catalítica [53]. Como efecto de la degradación del Nafion es común encontrar fluoruros en el agua que sale de la celda y normalmente se encuentra en concentraciones de p.p.m. (partes por millón). Durante esta prueba se colectó el agua cada 50 horas y se midió la concentración de iones fluor mediante la técnica de electrodo ion selectivo. Se hizo una curva de calibración desde 0.1 p.p.m. hasta 1000 p.p.m. y se determinó una mayor concentración de fluoruro en las primeras 50 horas para ambos bloques de 100 horas.

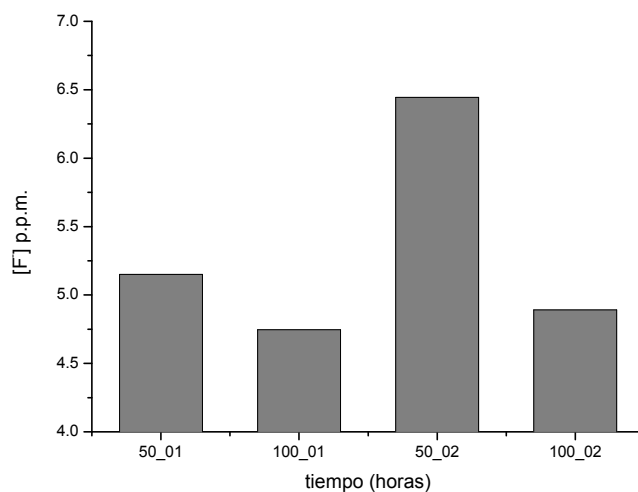
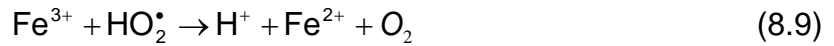


Figura 8.54. Concentración de $[F^-]$ en agua producida por la celda medida cada 50 horas.

Los resultados en la Figura 8.54 muestran valores superiores a los comúnmente reportados (2 ppm), sin embargo, es importante tener en consideración que el Nafion que se estaría degradando no necesariamente es el de la membrana, puesto que la capa electrocatalítica se deposita también con Nafion. Si fuese este último el que se está degradando, explicaría la razón del aumento en el área electroactiva calculada por la Ecuación 7.16, así como el mejor desempeño de la celda después de 200 horas de operación.

Se ha reportado degradación de la membrana cuando la celda se mantiene en potencial de circuito abierto, debido a la difusión de O_2 hacia el ánodo y la posterior formación de H_2O_2 durante la RRO [54,55]. Este fenómeno se ha reportado también sobre el platino que ha migrado al interior de la membrana [56-58], esto ocurre debido a que el carbón que soporta al platino también es susceptible de corrosión, por tanto, al quedar el platino sin soporte tiende a migrar en función del potencial existente en la celda [59]. La resistencia mecánica del Nafion se ve disminuida por ataque del peróxido de hidrógeno generado durante la RRO [60] y aunado a esto, la reacción del peróxido con cationes como Fe^{2+} y Cu^{2+} acelerará la degradación de la membrana debido a la formación de los radicales peróxido que atacarán a los grupos terminales del Nafion.

El mecanismo propuesto es el siguiente [61]:



Se ha propuesto que la degradación del Nafion ocurre por ataque de los radicales generados durante la RRO a los grupos terminales (-CF₂COOH) que se generan durante el proceso de manufactura de la membrana [62].

Independientemente de donde provengan los fluoruros, su presencia implica mayor posibilidad de que las placas de flujo sufran corrosión por picaduras, puesto que los halogenuros tienden a romper la capa pasiva que protege al acero. En este caso, como muestran los resultados de la evaluación de distintos materiales en ambiente simulado de celda de combustible, aunque el acero inoxidable 316 tiene una densidad de corriente pasiva superior al objetivo propuesto por el DOE, la región de potencial donde el material se encuentra protegido por la capa pasiva, es suficientemente amplia y se encuentra en los potenciales necesarios. Si la capa pasiva se disuelve debido a las características del medio al que se encuentra expuesto, sería de esperarse encontrar hierro en el MEA. Para verificar esto se realizó un mapeo de la superficie de ambos lados del MEA por SEM y EDS.

En general se observa una superficie bastante uniforme (Figuras 8.55 y 8.58) con algunas fracturas de la capa catalítica ocasionadas probablemente al manipular la muestra para realizar el estudio superficial (Figuras 8.56, 8.57, 8.59- 8.61). Se encontraron también algunas regiones en las que pareciera que la superficie se quemó por acumulación de calor en una sola región.

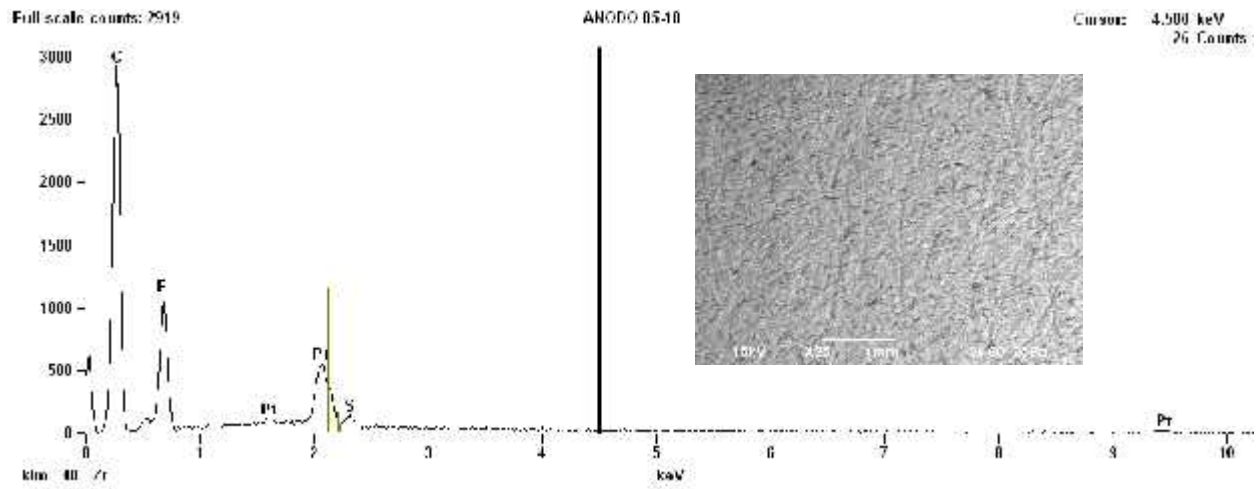


Figura 8.55. Ejemplo de las características superficiales generales del lado anódico

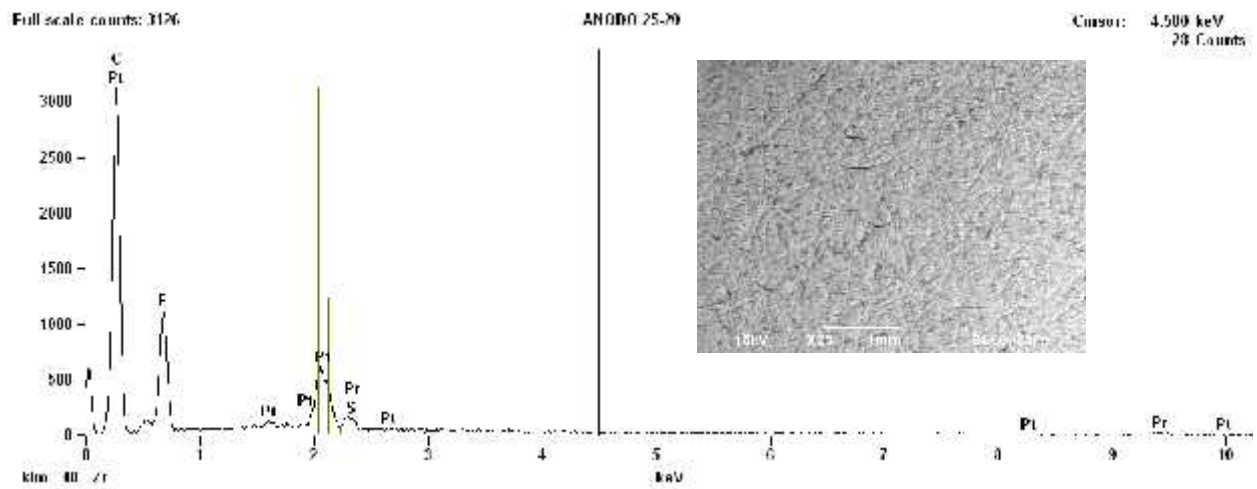


Figura 8.56. Anodo, sección con microfracturas de la capa catalítica.

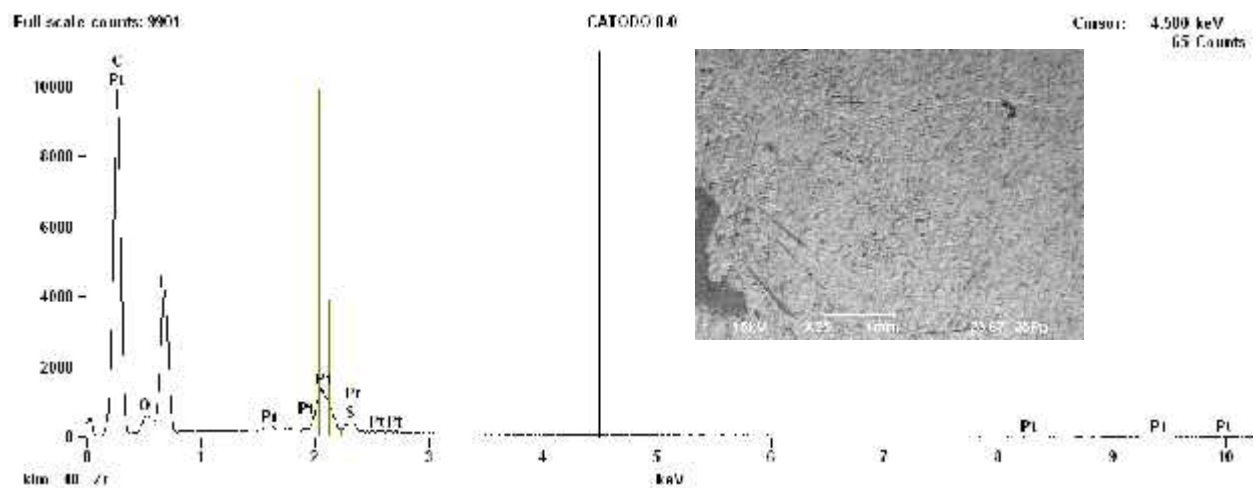


Figura 8.57. Cátodo, la región oscura presenta mayor contenido de fluor.

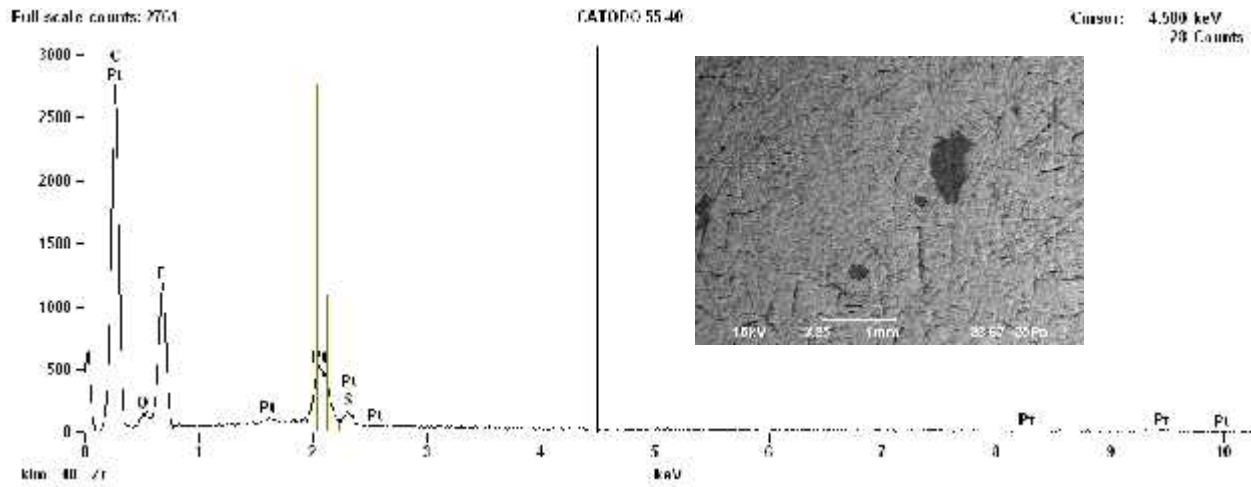


Figura 8.61. Cátodo, región con microfracturas y desprendimiento de la capa electrocatalítica (mayor concentración de fluor).

En aquellas regiones que diferían de lo comúnmente encontrado se realizaron análisis en diferentes puntos. Por ejemplo, en la Figura 8.62 se muestra una imagen correspondiente al lado anódico en la cuál las zonas oscuras corresponden a una mayor proporción de carbono. En la imagen del lado derecho (cátodo) la zona oscura corresponde a una mayor proporción de fluor, es decir, que la capa electrocatalítica se ha desprendido dejando al descubierto la membrana.

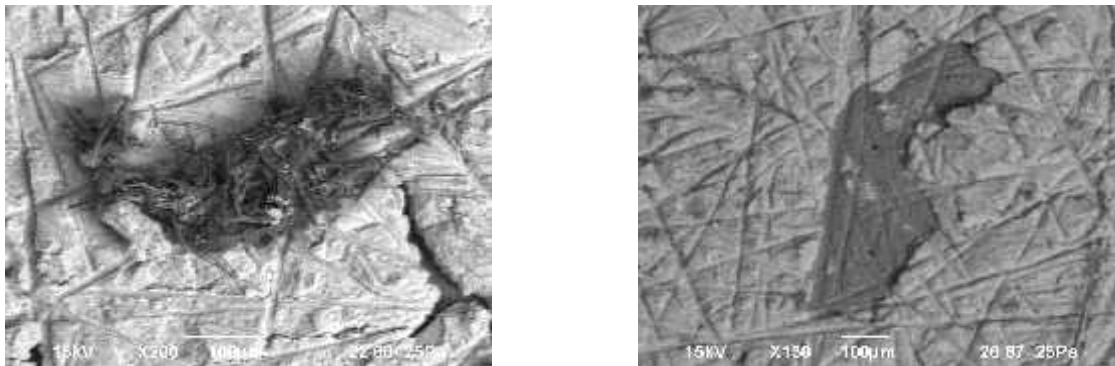
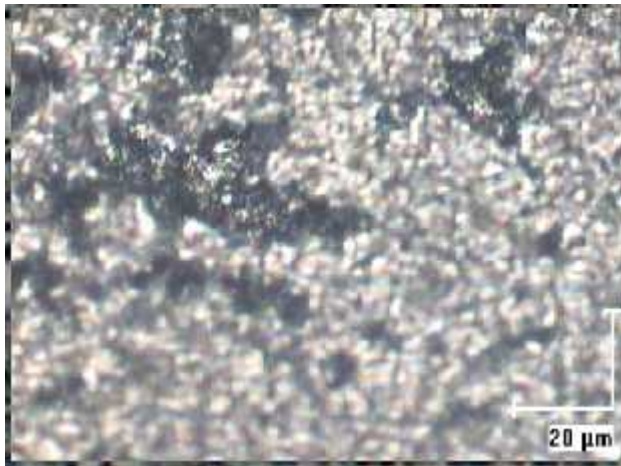


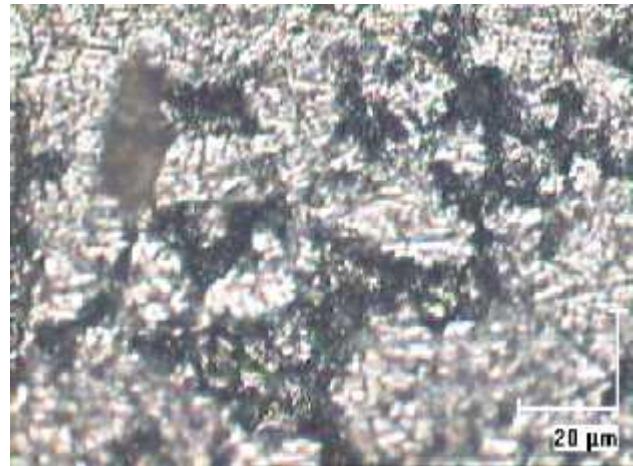
Figura 8.62. Ánodo (izquierda), Cátodo (derecha)

Durante los análisis por EDS no fue clara la presencia de hierro, suponemos que se encontraba en una concentración inferior a lo detectable por la técnica, por tanto, es factible que de haber operado la celda durante varias centenas de horas más hubiese sido posible detectar este elemento.

En cuanto a los platos de flujo, debido a sus dimensiones no fue posible realizar la caracterización superficial sin cortar las placas, por lo que solo se presentan imágenes obtenidas con microscopio óptico.



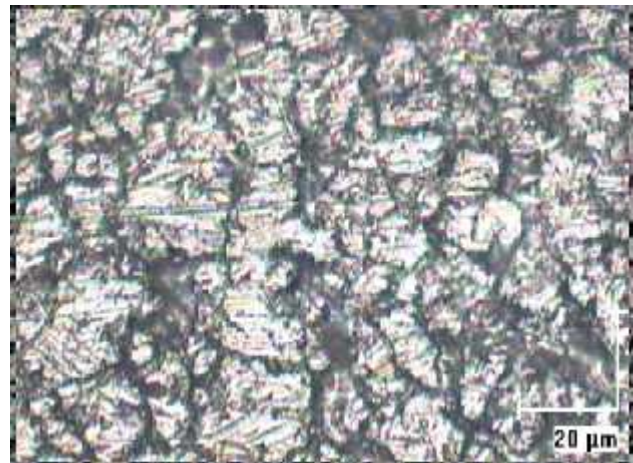
Cátodo: Contacto con el empaque



Cátodo: Contacto con el MEA



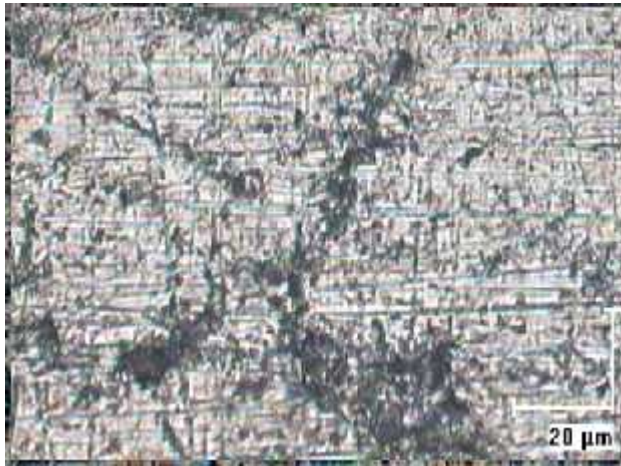
Canal del cátodo



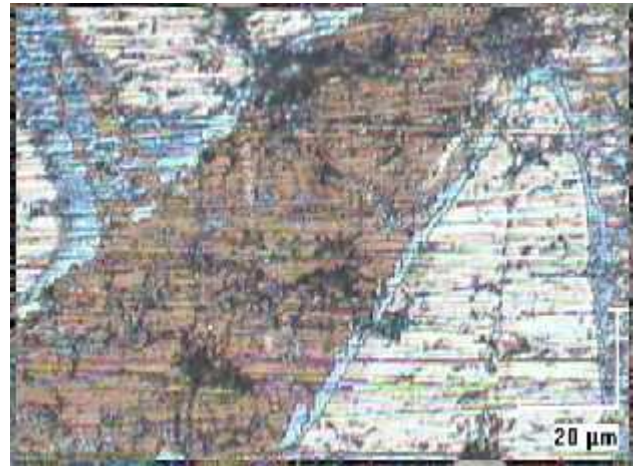
Reverso de la placa de acero inoxidable

Figura 8.63. Microfotografías del plato de flujo del cátodo.

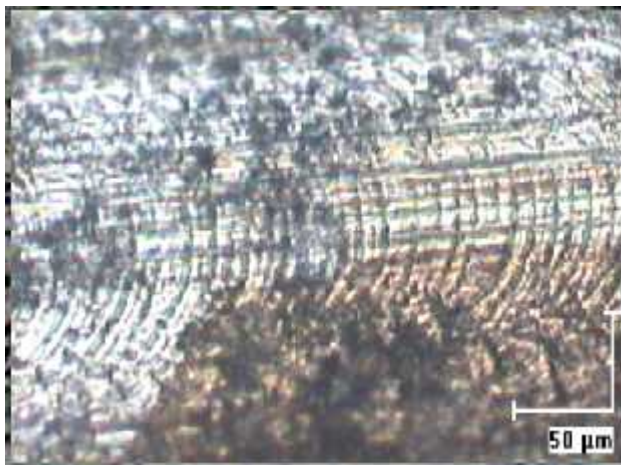
Como puede observarse en las imágenes tanto del reverso de la placa como del canal del cátodo (Figura 8.63), hay defectos superficiales que podrían ser susceptibles de corrosión por picaduras. Desafortunadamente la técnica de maquinado no permite obtener una superficie más homogénea, y el someter el material a un tratamiento mecánico para conseguir tal superficie incrementaría los costos de fabricación. En el ánodo se encontraron zonas de coloración azul (Figura 8.64), no identificadas químicamente, pero que nos permiten considerar una mayor corrosión en este caso.



Ánodo: Contacto con el empaque



Ánodo: Contacto con el MEA



Canal del ánodo

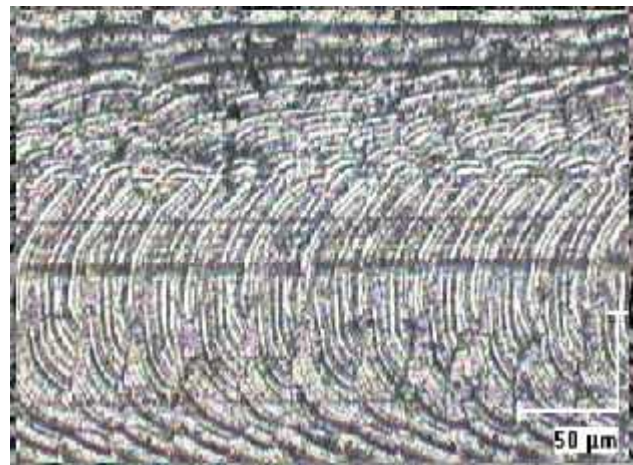


Figura 8.64. Microfotografías del plato de flujo del ánodo.

8.4 REFERENCIAS

1. Einar Bardal (2003) Corrosion and Protection. Springer. U. S. A.
2. C. P. Dillon (1995) Corrosion Resistance of Stainless Steels. Marcel Dekker, Inc. New York. U. S. A.
3. Bruce Pound. *Hydrogen Ingress during Corrosion, Capítulo 2 en Corrosion and Oxide Films Editado por M. Stratmann y G. S. Frankel.* Volumen 4 de *Encyclopedia of Electrochemistry Editada por A. J. Bard y M. Stratmann.* WILEY-VCH, Alemania, 2003, p. 108-155.

4. Enrique Otero Huerta. "Corrosión y degradación de materiales". Colección: Química Básica. Editorial Síntesis, S. A. Primera reimpression: septiembre 2001. Impreso en España. P. 366.
5. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin y S. J. Rowen. (2000) *J. Applied Electrochem.* 30:101.
6. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin y S. J. Rowen. (2000) *J. Power Sources.* 86:237.
7. H. Wang, M. A. Sweikart, J. A. Turner. (2003) *J. Power Sources.* 115:243.
8. C. C. Chen, N. T. Liang, W. S. Tse, I. Y. Chen, J. G. Duh (1994), *Chinese Journal of Physics*, 32:205.
9. S. Rivas, F. Manriquez, L. G. Arriaga, G. Orozco. (2007), *ECS Transactions*, 11 (1) 1479-1489.
10. C. R. Clayton, I. Olefjord (2002), in "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", Edited by P. Marcus and J. Oudar, Marcel Dekker, Inc, USA, 2002.
11. N. Boucherit, A. H-L. Goff (1982), *Faraday Discuss*, 94:137.
12. C.-O.A. Olsson and D. Landolt (2001) *J. Electrochem Soc*, 148:B438.
13. M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario, G. Sundholm (2001) *Electrochim Acta* 46:1339.
14. A. Guerfi, R. W. Paynter, Le. H. Dao (1995) *J. Electrochem Soc* 142:3457.
15. H. M. Pathan, S-K. Min, K. -D. Jung, O-S. Joo (2006) *Electrochem. Commun* 8:273.
16. L. E. Moron, J. Torres in "Molecular Structure of the Solid-Liquid Interface and Its Relationship to Electrodeposition 5", *ECS Transactions* 3, Eds R. Alkire, D. Kolb, Cancun, Mexico, Oct 29-Nov 3, 2006, p. 1-7.
17. M. Pourbaix, in "Lectures on Electrochemical Corrosion" 3ed. NACE International, Houston, 1995.
18. K. Murase, H. Ando, E. Matsubara, T. Hirato. Y. Awakura (2000). *J. Electrochem. Soc.* 147:2210.
19. J. J. Cruywagen (1980). *Inorg. Chem*, 19:552.
20. S. V. Rivas, M. R. Belmonte, J. T. Pérez-Quiroz, M. A. Cortes, L. E. Morón, J. Torres y G. Orozco (2008). *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 11:81.
21. M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl (2002), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4:812.
22. S.-H. Lee, M. J. Seong, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, S. K. Deb (2002) *Solid State Ionics* 147:129.

23. K. Wang, Y-S. Li, P. He (1998) *Electrochim Acta*, 43:2459.
24. A. A. Bolzan, B. J. Kenned, C. J. Howard (1995) *Austr. J. Chem.* 48:1473.
25. Z-J. Niu, S-B. Yao, S-M. Zhou (1998) *J. Electroanal. Chem.* 455:205.
26. P. A. Spevack, N. S. McIntyre (1998) *J. Phys. Chem.* 97:11020.
27. S. Rivas, F. Manriquez, L. G. Arriaga and G. Orozco, in "Proton Exchange Membrane Fuel Cells 7" *ECS Transactions* 11, Eds T. Fuller, H. Gasteiger, S. Cleghorn, V. Ramani, T. Zhao, T. Nguyen, A. Haug, C. Bock, C. Lamy, K. Ota. Washington DC, USA, 7-12 Oct, 2007, p. 1479-1489.
28. L. L. Wikstrom y K. Nobe. (1969) *J. Electrochem. Soc.* 116:525.
29. H. Remy, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Vol. II, 12/13 ed. Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig, Leipzig, 1973:221.
30. D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight, J. L. Gillson. (1969), *Inorg. Chem.* 8:841.
31. Shuo-Jen Lee, Ching-Han Huang, Jian-Jang Lai, Yu-Pang (2004). *J. Power Sources* 131:162.
32. Shuo-Jen Lee, Jian-Jang Lai, Ching-Han Huang (2005). *J. Power Sources* 145:362.
33. D. Marijan, M. Vukovic, P. Perlan, M. Milun (1999), *Croatia Chemica Acta*, 72:737.
34. M. Vukovic (1995), *Corros. Sci.*, 37:111.
35. D. Marijan, M. Vukovic (1994), *J. Appl. Electrochem.*, 24:878.
36. D. Marijan, M. Vukovic (1998), *J. Appl. Electrochem.*, 28:96.
37. K. Sieradzki, R. C. Newman (1986), *J. Electrochem. Soc.*, 133:1979.
38. R. C. Newman, Foong Tuck Meng, K. Sieradzki (1988), *Corros. Sci.*, 28:523.
39. S. Quian, R. C. Newman, R. A. Cottis, K. Sieradzki (1990), *J. Electrochem. Soc.*, 137:435.
40. P. Marcus (1998), *Electrochim. Acta* 43:109.
41. S. Haupt, H. -H. Strehblow (1995), *Corros. Sci.* 37:43.
42. L. D. Burke and O. J. Murphy (1980), *J. Electroanal. Chem.* 109:379.
43. L. D. Burke and M. E. G. Lyons (1986), *J. Electroanal. Chem.* 198:347.
44. O. A. Albani, J. O. Zerbino, J. R. Vilche, and A. J. Arvia (1986), *Electrochim. Acta* 31:1403.
45. L. D. Burke and D. P. Whelan (1980), *J. Electroanal. Chem.* 109:385.
46. L. D. Burke and T. A. M. Twomey (1984), *J. Electroanal. Chem.* 162:101.

47. A. Visintin, A. C. Chialvo, W. E. Triaca, and A. J. Arvia (1987), *J. Electroanal. Chem.* 225:227.
48. Woo-kum Lee, Chien-Hsien Ho, J. W. Van Zee, M. Murthy (1999). *J. Power Sources* 84:45.
49. A. Lozano, L. Valiño, F. Barreras, R. Mustata (2008) *J. Power Sources* 179:711.
50. Pollegri A, Spaziante PM. US Patent No. 4,197,178, 1980.
51. W. Schmittinger y A. Vahidi. (2008) *J. Power Sources* 180:1
52. S. J. Cleghorn, D. K. Mayfield, D. A. Moore, J. C. Moore, G. Rusch, T. W. Sherman, N. T. Sisofo y U. Beuscher. (2006) *J. Power Sources.* 158:446.
53. M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, K. A. Friedrich. (2007) *Electrochim Acta* 52:2328.
54. Sang-Yeop Lee, EunAe Cho, Jin-Hwa Lee, Hyung-Juhn Kim, Tae-Hoon Lim, In-Hwan Oh y J- Won. (2007) *J. Electrochem. Soc.* 154:B194.
55. P. J. Ferreira, G. J. de la O, Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha y H. A. Gasteiger (2005). *J. Electrochem. Soc.* 152:A2256
56. A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto y K. Shinohara. (2007) *J. Electrochem. Soc.* 154:B757.
57. E. Guilminot. A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard y M. Chatenet (2007) *J. Electrochem. Soc.* 154:B96.
58. V. Mittal. H. R. Kunz y J. M. Fenton (2005) *The Electrochemical Society Meeting Abstracts. Abstract 1192.* Los Angeles, CA. Oct-16-21.
59. G. Hinds (2004) Performance and durability of PEM Fuel Cells: A Review. NPL Report DEPC-MPE 002, National Physics Laboratory. Inglaterra.
60. J. Qiao, M. Saito, K. Hayamizu y T. Okada. (2006) *J. Electrochem. Soc.* 153:A967.
61. M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka. Z. Ogumi. (2006) *Electrochim. Acta* 51:5746.
62. D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, M. E. Tisack. (2004) *J. Power Sources* 131:41.

9 CONCLUSIONES

EVALUACIÓN DE MATERIALES PARA PLATOS DE FLUJO

- Los resultados en curvas de polarización y potencioestáticas conducen a la conclusión, respecto a los materiales sin recubrimiento, de que el material con mejor desempeño en una celda de combustible sería el acero inoxidable 310 seguido del 321. No obstante, considerando el efecto negativo que tendría un material que desarrolla una capa pasiva con alta resistencia al contacto eléctrico con el difusor del MEA, esperaríamos un mejor desempeño con una celda construida con platos de acero inoxidable 310, seguido del 316, 304 y 321.
- El espesor del recubrimiento de nitruro de titanio obtenido mediante el proceso comercial es muy bajo para aplicación en platos de flujo de una celda de combustible. En la bibliografía se ha demostrado que los materiales nitrurados tienen posibilidades (debido a su conductividad térmica, eléctrica y resistencia a la corrosión) de funcionar apropiadamente como recubrimientos para platos de flujo siempre y cuando se obtenga un recubrimiento sin defectos superficiales.
- Debido a la inestabilidad de los óxidos de molibdeno en medio ácido, no es factible utilizar este tipo de recubrimiento para platos de flujo de una celda PEM.
- La modificación superficial es una aproximación poco estudiada en el área de materiales para platos de celdas de combustible. Aunque en por el método empleado en este trabajo no fue posible obtener la superficie enriquecida con cromo que se buscaba. Esta opción no se debe aún de descartar, puesto que por modificación superficial se podrían obtener superficies menos rugosas, lo cual ayudaría en el proceso de remoción de agua de los canales de flujo.
- Los platos de flujo de la celda diseñada se construyeron con placa de acero inoxidable 316 de 3 mm de espesor, esto debido a que comercialmente es tan disponible como el inoxidable 304 pero presenta una mejor resistencia a la corrosión. Sin embargo, de acuerdo a los resultados de las pruebas potencioestáticas sería más conveniente utilizar acero inoxidable 310, aunque la inversión inicial fuese mayor esta se compensaría con un mayor tiempo de servicio de este acero.

DISEÑO DE CANALES DE FLUJO

- El proceso de diseño de canales de flujo comenzó con el estudio del comportamiento de un fluido en diseños conocidos y ya construidos. Esto permitió identificar las debilidades de cada uno y desarrollar una propuesta de diseño, la cual fue evolucionando hasta el diseño final.
- De acuerdo con los resultados de la solución de la ecuación de Navier-Stokes se esperaba que una celda de combustible construida con el diseño propuesto tuviera un mejor desempeño que la celda comercial.
- Aunque no fue posible modelar la celda completa, la solución de las ecuaciones de Navier-Stokes, acoplada a la ecuación Stefan-Maxwell y Tafel, en una sección de la geometría permitió elegir de entre tres diseños cuál habría de utilizarse para el lado catódico.
- Aunque en este estudio no se realizó el modelado de los canales de flujo considerando el material de construcción de las placas de flujo, el desempeño de la celda se verá también afectado por las propiedades físicas del material en cuestión.

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL

- El desempeño de la celda construida con el diseño propuesto duplicó al de la celda comercial. Esto debido a una mejor capacidad para la distribución tanto de reactivos como de subproductos. Si el electrocatalizador está distribuido sobre todo el MEA de forma homogénea, la distribución uniforme de los reactivos sobre toda el área electroactiva disminuye la posibilidad de puntos en los cuales la reacción ocurre preferencialmente, con la correspondiente concentración de calor en esa región.
- La degradación del ensamble membrana electrodo está muy influenciada por el manejo de humedad en la celda, de ahí que sea conveniente mantener un balance entre ánodo y cátodo. La evaluación a corriente constante del diseño propuesto, mostró que bajo condiciones de bajo flujo es posible evitar el estancamiento de agua en el cátodo, mientras que el diseño comercial requiere flujos mucho más altos de lo que puede (por su mala distribución de reactivos) consumir en la generación de energía, con el fin de desalojar el agua condensada.

- Aunque que los placas de flujo de la celda que se construyó en este trabajo son de acero inoxidable, la capacidad del diseño propuesto para evitar estancamiento de agua resulta muy conveniente, pues de este modo se disminuye la probabilidad de contaminación del ensamble membrana electrodo por lixiviación de contaminantes iónicos provenientes de los platos de flujo o de los elementos externos a la celda.
- Aunque la cantidad de iones fluoruro medidos es un poco superior a la reportada, esto no necesariamente significa que sea el nafion de la membrana el que se degrada, ya que podría tratarse el nafion contenido en la capa electrocatalítica. Aunado a esto, se tiene un aumento en el área electrocatalítica medida por voltametría cíclica, así como un incremento en el desempeño de la celda, esto indica que hay una mayor cantidad de platino disponible para la reacción, cuya superficie pudo quedar descubierta por la degradación del nafion de la capa electrocatalítica.
- Los estudios por EDS del MEA no revelaron la presencia de hierro, esto no necesariamente significa que los platos de flujo no se corroen, pero su concentración es tan baja que no pudo detectarse.

El diseño de placas de flujo construido y evaluado en este trabajo permitió una mejor utilización del área de MEA disponible (50 cm^2), ya que la densidad de corriente y potencia generadas son superiores a las que se obtuvieron con la celda comercial.

La diferencia entra ambas celdas se hace más evidente al considerar el volumen físico de cada celda (Celda comercial = 883.9 cm^3 , Celda construida en esta investigación = 615.44 cm^3), de este modo la potencia por unidad de volumen (W/cm^3) de la celda diseñada en esta investigación es 2.6-3.9 veces mayor, lo cuál para fines prácticos es conveniente.

En condiciones cercanas al flujo más bajo al cuál se comparó la celda diseñada en la investigación con la celda comercial, las fluctuaciones en el desempeño de la primera son debidas a los cambios de temperatura del medio ambiente, es decir que no se espera acumulación de agua y por tanto los fenómenos de degradación que normalmente se ven acentuados por exceso de humedad se presentarán en periodos de funcionamiento mayores.

10 PERSPECTIVAS

Aunque celda de combustible construida con el diseño propuesto en este trabajo mostró un desempeño superior al de la celda de combustible comercial, sería interesante evaluar la celda construida en condiciones de humedad y temperatura variable.

El paso a seguir después de la evaluación de la monocelda sería incrementar el número de unidades hasta conseguir un stack de celdas de combustible de determinada potencia útil. Partiendo de la potencia generada por la monocelda en condiciones de temperatura, humedad y presión específicas, se calcularía la cantidad de unidades requeridas (considerando que el desempeño del stack no es necesariamente el producto del número de celdas unitarias por la potencia de la monocelda, Sección 1.3.1). En este punto sería de mucha utilidad el uso de la simulación de dinámica de fluidos para prever las modificaciones que habrán de ser necesarias en los colectores de admisión o escape (llamado *manifold* en la literatura en inglés) con el fin de asegurar la adecuada distribución de los gases hacia todas las celdas del stack.

Con el número de unidades del stack se incrementa la potencia generada y la cantidad de calor producto de la reacción. Será necesario determinar cuanto de este calor deberá ser disipado para mantener el stack en una temperatura de operación adecuada para evitar la degradación del MEA, así como proponer el método adecuado de disipación.

El acero inoxidable austenítico 310 podría (de acuerdo a las pruebas electroquímicas a temperatura ambiente y a 50°C) ser utilizado en la fabricación de las placas de flujo. Si bien esto significa que un stack construido con este material tendrá un peso mucho mayor al de un stack con placas de grafito, lo cuál limitaría su uso a aplicaciones estacionarias, es posible disminuir considerablemente el espesor de la placa utilizando la técnica de micro maquinado láser para grabar los canales de flujo, o incluso disminuir el peso del stack utilizando láminas en la fabricación de las placas bipolares.

11 PUBLICACIONES

Corrosion Performance of Stainless Steel and Inconel in Simulated Fuel-Cell Media

S. Rivas, E. Cuara, F. Manriquez, I. R. Terol, G. Orozco

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo 76703, México

ECS Transactions, 3 (38) 13-20 (2007)

Evaluation of Coatings and Surface Treatments for Stainless-Steel Fuel-Cell Flow-Field Plates.

S. Rivas, F. Manriquez, L. G. Arriaga, G. Orozco.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C.

Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, 76703, México.

ECS Transactions, 11 (1) 1479-1489 (2007)

Evaluation of Materials for Bipolar Plates in Simulated PEM Fuel-cell Cathodic Environments

*S. V. Rivas¹, M.R. Belmonte¹, J. T. Perez-Quiroz², M. A. Cortes³, L. E. Moron¹, J. Torres¹ and G. Orozco¹

1 Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C. Parque Sanfandila S/N,

Pedro Escobedo, CP. 76703, Querétaro, México.

2 Instituto Mexicano del Transporte, Sanfandila, Pedro Escobedo Querétaro, México.

3 Instituto Mexicano del Petróleo, Av. Lazaro Cardenas # 152 Mexico, D.F., México

J. New Mat. Electrochem. Systems, 11:81 (2008).

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

Evaluación de aceros como materiales para construir platos bipolares.

VI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno.

Zacatecas, México del 27 al 29 de septiembre del 2006.

Corrosion Performance of Stainless Steel and Inconel in Simulated Fuel-Cell Media.

210th Meeting of The Electrochemical Society - XXI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.

Cancún, México del 29 de Octubre al 3 de Noviembre del 2006.

Materiales para platos bipolares evaluados en condiciones simuladas de una celda PEM

VII Congreso de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno - III Jornadas Iberoamericanas de Pilas de Combustible e Hidrógeno.

Chihuahua, México del 26 al 28 de septiembre del 2007.

Evaluation of Coatings and Surface Treatments for Stainless-Steel Fuel-Cell Flow-Field Plates.

212th Meeting of The Electrochemical Society.

Washington, DC. Estados Unidos del 7 al 12 de octubre del 2007.

Corrosion Performance of Stainless Steel and Coatings in Simulated Fuel-Cell Media.

HYPOTHESIS (HYdrogen POver THEoretical and Engineering Solutions-International Symposium) VII.

Mérida, Yucatán, México del 27 al 30 de marzo del 2007.

Platos de flujo de una celda de combustible pem: Evaluación de materiales y diseño.

VII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno.

Ciudad de México, México del 24 al 26 de Septiembre del 2008.

12 APENDICE A:

DINÁMICA DE FLUIDOS POR COMPUTADORA.

El estudio puntual del comportamiento de un fluido requiere de establecer un modelo matemático para determinar a detalle lo que ocurre en cada punto. Para esto se utilizan ecuaciones diferenciales parciales que se deberán integrar en cada caso en particular de acuerdo a las condiciones límite. Las computadoras solo son capaces de reconocer y manipular datos en código binario, se les puede programar para almacenar números y realizar operaciones aritméticas simples, por tanto, es necesario transformar las ecuaciones diferenciales parciales en ecuaciones que contengan solamente números.

La transformación de una ecuación diferencial parcial en un análogo numérico se llama discretización numérica. Las tres técnicas más conocidas para realizar esta transformación son el método de diferencias finitas, el método de elemento finito y el método de volumen finito.

El **método de diferencias finitas** se basa en el uso de las series de Taylor para construir un conjunto de ecuaciones que describan las derivadas de una variable como diferencias entre valores de una variable en varios puntos en el espacio o tiempo. Por ejemplo, se tiene una variable U dependiente de x [$U=f(x)$] y se conocen los valores de U en dos puntos de x , se pueden obtener los valores dentro de los límites inferior y superior, con pequeños incrementos o decrementos de x .

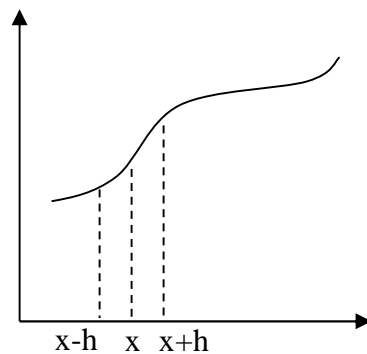


Figura 1. Ejemplo de localización de puntos para el método de diferencias finitas.

Los valores hacia delante y atrás del punto x se calculan de la siguiente forma:

$$U(x+h) = U(x) + h \frac{dU}{dx} + \frac{1}{2} h^2 \frac{d^2U}{dx^2} + \frac{1}{6} h^3 \frac{d^3U}{dx^3} + \dots + \frac{1}{n!} h^n \frac{d^nU}{dx^n} \quad (\text{A1})$$

$$U(x-h) = U(x) - h \frac{dU}{dx} + \frac{1}{2} h^2 \frac{d^2U}{dx^2} - \frac{1}{6} h^3 \frac{d^3U}{dx^3} + \dots \pm \frac{1}{n!} h^n \frac{d^nU}{dx^n} \quad (A2)$$

La suma de estas ecuaciones resulta en la ecuación para la segunda derivada de U respecto a x:

$$\frac{d^2U}{dx^2} = \frac{1}{h^2} [U(x+h) - 2U(x) + U(x-h)] \quad (A3)$$

$$\frac{dU}{dx} = \frac{1}{2h} [U(x+h) - U(x-h)] \quad (A4)$$

También se pueden obtener las primeras derivadas a partir de las ecuaciones 1 y 2:

$$\frac{dU}{dx} = \frac{1}{h} [U(x+h) - U(x)] \quad (A5)$$

$$\frac{dU}{dx} = \frac{1}{h} [U(x) - U(x-h)] \quad (A6)$$

La diferencia entre las ecuaciones 3-4 y 5-6 es la exactitud, siendo las primeras de segundo orden y las segundas de primer orden, significa que las primeras son más exactas. De esta forma es posible obtener un análogo numérico para cada término en una ecuación diferencial parcial.

En el **método de elemento finito** el dominio en el cual se aplica la ecuación diferencial se divide en un número determinado de sub-dominios o elementos. Sobre cada elemento se supone un cambio simple de las variables dependientes y se utiliza esta descripción para construir una imagen de como cambian las variables en todo el dominio, es como una pieza de rompecabezas. Esto significa que hay ecuaciones para cada elemento independientemente de los demás elementos, por tanto, solo hasta que todas las ecuaciones se han reunido en matrices globales se toma en cuenta la interacción entre elementos. Los elementos pueden tener diferente forma y sus vértices o puntos de referencia son llamados nodos.

El **método de volumen finito** es el más común de los tres. Al igual que el método de diferencias finitas, las ecuaciones numéricas de un punto dependen de los valores en los puntos vecinos.

En cuanto a las ventajas y desventajas de cada método, se puede decir lo siguiente:

- El método de diferencias finitas requiere que la red de puntos en los cuales se realizará el cálculo tenga una topología regular. Esto hace que el cálculo sea más eficiente y por tanto más rápido debido a que los incrementos (respecto al punto de referencia) son siempre iguales para cada eje. Esto también es una desventaja puesto que limita el método a geometrías muy simples.
- El método de elemento finito produce ecuaciones para cada elemento, por tanto no hay restricciones en cuanto el tipo y tamaño de elementos, siempre que las caras de elementos vecinos estén correctamente alineadas, es decir, que los nodos de un elemento sean también los del adyacente. Aunque esto permite trabajar con geometrías más complejas, se requiere de la computadora una mayor capacidad de almacenamiento de datos, con lo cuál el proceso de solución es más lento.
- El método de volumen finito requería, al igual que diferencias finitas, de elementos regulares, sin embargo se han desarrollado ya algoritmos que permiten resolver geometrías irregulares, con el consecuente costo computacional que tiene el método de elemento finito.

Además de un método de discretización, para encontrar la solución al problema es necesario contar con lo siguiente:

- Una red de puntos, o un conjunto de volúmenes o elementos en el cual se almacenen las variables que se necesitan calcular.
- Condiciones frontera que permitan calcular los valores límite de las variables.
- Condiciones iniciales que definan al estado inicial de flujo.
- Propiedades de flujo que aparezcan en las ecuaciones tales como densidad y viscosidad.

Suponiendo que se cuenta ya con el software y hardware necesario para resolver el problema, se puede plantear el siguiente diagrama de flujo con los pasos para llegar a la solución.

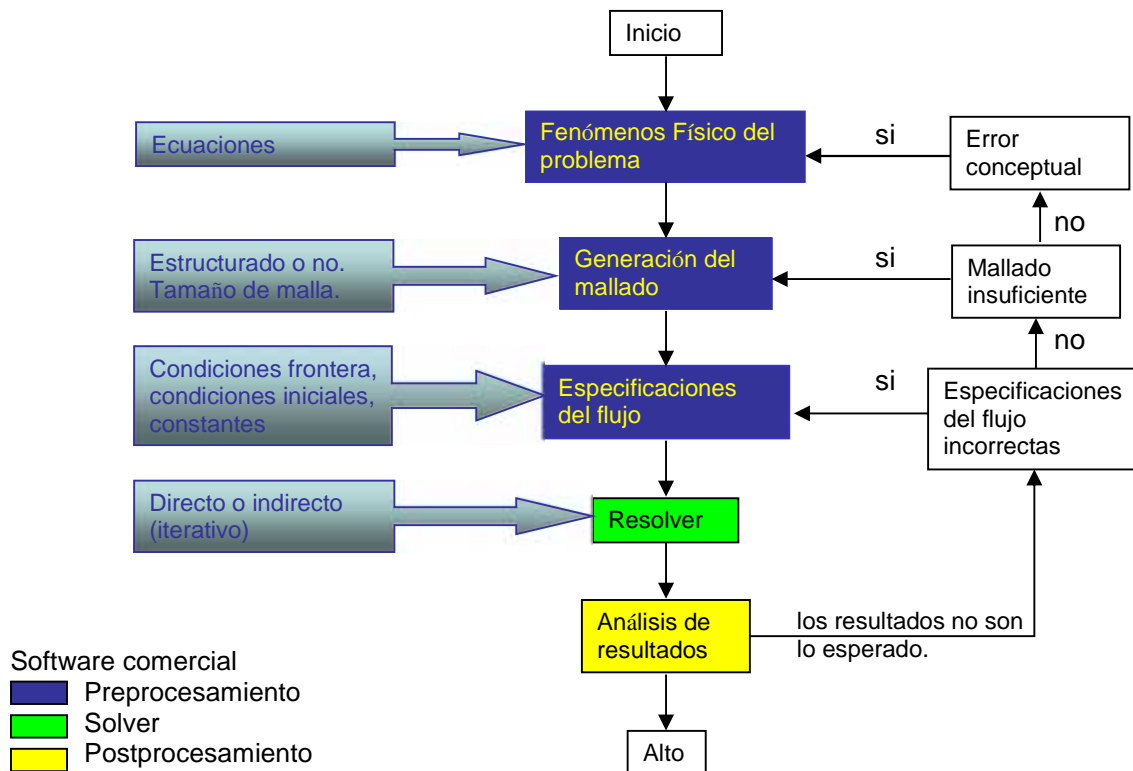


Figura 2. Diagrama de proceso de análisis.

El proceso inicia con el análisis del problema para definir los fenómenos de importancia en el problema, la información que buscamos y la información con que contamos. Después de esto se procede a generar el mallado, es decir, la división del dominio de flujo en un conjunto de elementos. Posteriormente, es necesario establecer las características del fluido y condiciones frontera de flujo. Con esta información es posible iniciar con los cálculos una vez que se han determinado los parámetros de control tales como número de iteraciones y/o error. Finalmente se procede a analizar la respuesta.

Afortunadamente el uso de las computadoras en la solución del problema permite hacer las modificaciones necesarias durante el proceso de análisis. Por

ejemplo, si el número de elementos no es suficiente (mallado) es posible refinar el mallado en todo el dominio o en las regiones que así lo requieran.

Hardware para CFD (Computational Fluid Dynamics).

Una forma de clasificar las computadoras es por su velocidad para realizar cálculos. Esta velocidad se mide en unidades basadas en el número de instrucciones por segundo que el procesador puede ejecutar. Considerando las características operacionales de las computadoras usadas para cálculos de CFD, la clasificación es de: computadoras personales, workstations, mini-computadoras, mini-supercomputadoras y supercomputadoras. Sin embargo, con el avance de la tecnología, prácticamente no existe diferencia entre las computadoras personales y las workstations de baja capacidad, así como entre las workstations de alta capacidad y las mini-supercomputadoras.

Es importante considerar otros elementos periféricos tales como la memoria RAM, dispositivos secundarios de almacenamiento y pantallas de alta resolución, que afectarán la capacidad de análisis por CFD. Cuando un programa de software está funcionando el procesador debe acceder a los datos almacenados en la memoria RAM (Random Access Memory) y considerando que los programas CFD (ya sea que funcionen con el método de elemento finito o volumen finito) generan gran cantidad de datos y estos deben manipularse constantemente por el programa antes y después de encontrar la solución, es importante que la computadora cuente con una memoria RAM suficientemente grande. Cuando no se cuenta con la memoria RAM necesaria, se pueden utilizar otros dispositivos de almacenamiento como un disco duro, desafortunadamente esto hace que la manipulación de datos sea más lenta.

La cantidad de datos generada en el estudio por CFD se analiza por representación gráfica, por tanto es necesario contar con pantallas con una muy buena resolución, lo cual no es problema con la tecnología actualmente existente.

Software comercial para CFD.

Cada programa de cómputo tiene que realizar tareas específicas en el proceso de análisis. En el caso de los software o programas de CFD, los elementos principales son un pre-procesador, un solver, y un post-procesador.

La etapa de pre-procesamiento incluye la definición del problema, el mallado del dominio y las especificaciones de flujo. Generalmente la etapa más difícil del pre-

procesamiento es la generación del mallado en lo referente al tipo y cantidad y tamaño de elementos, afortunadamente existen programas de cómputo que realizan esta tarea fácilmente. En la figura 3, se muestran las etapas del pre-procesamiento.


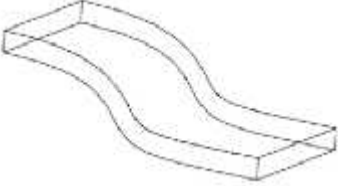

		
A) Dibujo	B) Ecuaciones y Condiciones límite	C) Mallado

Figura 3. Etapas de pre-procesamiento.

Para la solución de las ecuaciones, cada software de CFD cuenta con programas para resolver las ecuaciones numéricas. Para esto el pre-procesador debe transferir los datos necesarios y de forma que el programa de solución pueda leer y manejar. Una vez que se ha resuelto el sistema de ecuaciones, la información es transferida al post-procesador.

El programa de post-procesamiento muestra de forma gráfica los resultados y es también un proceso interactivo.

En el análisis de resultados se deben verificar ciertos puntos relacionados con la calidad de los resultados, por ejemplo:

- El flujo debe ocurrir en la dirección que se espera o que tiene sentido.
- En las paredes de la geometría se deben observar cambios de velocidad relacionados con el cambio de dirección del flujo. Se espera observar un incremento de velocidad de flujo conforme este se aleja de la superficie.
- El flujo másico que entra en el dominio debe ser igual al que sale de este.

Si estos puntos no se cumplen será necesario realizar cambios en el modelo antes de volver a resolver el problema.

Si fuese necesario redefinir el modelo, se deben considerar primero aproximaciones que nos eviten hacer grandes modificaciones. Es posible que estrategias como modificar el número o tipo de elementos en ciertas zonas, realizar

cambios respecto a los fenómenos de transporte que ocurren (considerar modelos de turbulencia si las ecuaciones normales fallan en la predicción del flujo), sean suficiente para lograr una solución de buena calidad.

13 APENDICE B:

ECUACIONES DE CONSERVACIÓN

Ecuación de materia:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \hat{x} + \frac{\partial \rho}{\partial y} \hat{y} + \frac{\partial \rho}{\partial z} \hat{z} \right) \quad (\text{B.1})$$

Esta ecuación describe la variación de la densidad para un punto fijo, como consecuencia de las variaciones del vector de la velocidad $\hat{\rho}$. Escrita en forma vectorial:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -(\nabla \cdot \hat{\rho}) \quad (\text{B.2})$$

Esta ecuación establece que la velocidad con que aumenta la densidad en el interior de un pequeño elemento de volumen fijo en el espacio, es igual a la velocidad neta de entrada de densidad de flujo de materia en el elemento dividida por el volumen.

Al realizar la diferenciación indicada y reuniendo las derivadas de :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \hat{x} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial \rho}{\partial y} + \hat{z} \frac{\partial \rho}{\partial z} = - \left(\frac{\partial \hat{x}}{\partial x} + \frac{\partial \hat{y}}{\partial y} + \frac{\partial \hat{z}}{\partial z} \right) \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\dots(\nabla \cdot \hat{\rho}) \quad (\text{B.4})$$

El término del lado derecho de la ecuación B.4 representa la derivada con respecto al tiempo para un recorrido que sigue el movimiento del fluido.

Para el caso de densidad constante $D\rho/Dt = 0$

$$(\nabla \cdot \hat{\rho}) = \left(\frac{\partial \hat{\rho}_x}{\partial x} + \frac{\partial \hat{\rho}_y}{\partial y} + \frac{\partial \hat{\rho}_z}{\partial z} \right) = 0 \quad (\text{B.5})$$

Ecuación de movimiento:

$$\frac{\partial}{\partial t} \dots = -[\nabla \cdot \dots] - \nabla p - [\nabla \cdot \dots] + \dots \mathbf{g} \quad (\text{B.6})$$

En esta ecuación $\hat{\rho}$ es el vector velocidad másica con componentes en x, y y z, \mathbf{g} es el vector de aceleración gravitacional también con tres componentes, $\hat{\rho}$ es la densidad de flujo convectivo de cantidad de movimiento, \ddagger es el tensor esfuerzo con nueve componentes. En este caso $[\nabla \cdot \dots]$ representa la velocidad de pérdida de cantidad de movimiento por unidad de volumen debido al flujo del fluido.

Expresando esta ecuación como derivada substancial:

$$\dots \frac{D}{Dt} = -\nabla p - [\nabla \cdot \dots] + \dots \mathbf{g} \quad (\text{B.7})$$

Esta ecuación establece que un pequeño elemento de volumen que se mueve con el fluido es acelerado por las fuerzas que actúan sobre el (fuerza de presión, fuerza viscosa y fuerza gravitacional). La ecuación B.6 representa un balance aplicado a un elemento de volumen fijo en el espacio, y la ecuación B.7 es una descripción de las variaciones que tienen lugar en un elemento que sigue el movimiento del fluido.

Para utilizar estas ecuaciones y determinar las distribuciones de velocidad es necesario expresar los distintos esfuerzos en función de los gradientes de velocidad y las propiedades del fluido, en este caso la viscosidad (μ). Para fluidos newtonianos se muestran dos de las nueve expresiones:

$$\ddagger_{xx} = -2\mu \frac{\partial \hat{v}_x}{\partial x} + \frac{2}{3}\mu (\nabla \cdot \hat{\rho}) \quad (\text{B.8})$$

$$\ddagger_{xy} = \ddagger_{yx} = -\mu \left(\frac{\partial \hat{v}_x}{\partial y} + \frac{\partial \hat{v}_y}{\partial x} \right) \quad (\text{B.9})$$

El resto de las expresiones se expresan de forma similar a partir del tensor τ .

$$\ddagger = \begin{pmatrix} \ddagger_{xx} & \ddagger_{xy} & \ddagger_{xz} \\ \ddagger_{yx} & \ddagger_{yy} & \ddagger_{yz} \\ \ddagger_{zx} & \ddagger_{zy} & \ddagger_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

Integrando cada expresión de τ en la ecuación 3.7 escrita para x , y y z , se obtienen las ecuaciones generales de movimiento para un fluido newtoniano con variación de viscosidad y densidad. Comúnmente se prefiere utilizar formas restringidas de esta ecuación, por ejemplo si la densidad y viscosidad son constantes, la expresión final es la ecuación de **Navier-Stokes** [1].

$$\dots \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p + \sim \nabla^2 \mathbf{v} + \dots \mathbf{g} \quad (\text{B.11})$$

$$\nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2 \quad (\text{B.11b})$$

Ecuación de energía:

Al igual que en la deducción de las anteriores ecuaciones, se realiza el balance de energía para un elemento de volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$ a partir de la ley de la conservación de la energía:

Velocidad de acumulación de energía cinética e interna	=	Velocidad de entrada de energía cinética e interna por convección.	-	Velocidad de salida de energía cinética e interna por convección.	+	Velocidad neta de adición de calor por conducción.	-	Velocidad neta de trabajo comunicado por el sistema a los alrededores.
--	---	--	---	---	---	--	---	--

La energía cinética corresponde a la energía relacionada con el movimiento observable del fluido, la energía interna corresponde a la energía relacionada con los movimientos de translación e internos de las moléculas y la interacción entre ellas. El trabajo realizado por el elemento del fluido contra los alrededores consta de: el trabajo contra las fuerzas de volumen y contra las fuerzas de superficie, es decir, gravedad y fuerzas viscosas y de presión.

La representación compacta en notación vectorial-tensorial del balance de energía es:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\hat{U} + \frac{1}{2} \hat{v}^2 \right) = - \left(\nabla \cdot \mathbf{q} \right) + \dots \left(\hat{\mathbf{g}} \right) - \left(\nabla \cdot p \right) - \left(\nabla \cdot \left[\hat{\mathbf{v}} \right] \right) \quad (\text{B.12})$$

Utilizando las ecuaciones de movimiento y materia o continuidad, se puede simplificar la ecuación de energía:

$$\dots \frac{D}{Dt} \left(\hat{U} + \frac{1}{2} \hat{v}^2 \right) = - \left(\nabla \cdot \mathbf{q} \right) + \dots \left(\hat{\mathbf{g}} \right) - \left(\nabla \cdot p \right) - \left(\nabla \cdot \left[\hat{\mathbf{v}} \right] \right) \quad (\text{B.13})$$

Si de esta ecuación separamos la de energía mecánica (B.14), obtendremos la de energía interna (B.15):

$$\dots \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{2} \hat{v}^2 \right) = p \left(\nabla \cdot \hat{\mathbf{v}} \right) - \left(\nabla \cdot p \right) + \dots \left(\hat{\mathbf{g}} \right) - \left(\nabla \cdot \left[\hat{\mathbf{v}} \right] \right) + \left(\hat{\mathbf{v}} : \nabla \right) \quad (\text{B.14})$$

$$\dots \frac{D\hat{U}}{Dt} = - \left(\nabla \cdot \mathbf{q} \right) - p \left(\nabla \cdot \hat{\mathbf{v}} \right) - \left(\hat{\mathbf{v}} : \nabla \right) \quad (\text{B.15})$$

En esta última ecuación el término $p(\nabla \cdot \mathbf{v})$ puede ser positivo o negativo según el fluido se expanda o se comprima, por tanto, es una forma reversible de intercambio de energía. El término $(-\hat{\mathbf{v}} : \nabla)$ es siempre positivo porque representa la degradación de energía mecánica a energía calorífica debido a efectos de viscosidad [1].

Si la energía interna se expresa en función de la temperatura del fluido y de la capacidad calorífica, la ecuación para un fluido newtoniano con una conductividad térmica k , es:

$$\dots C_p \frac{DT}{Dt} = k \nabla^2 T - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) \left(\nabla \cdot \hat{\mathbf{v}} \right) + \dots \quad (\text{B.16})$$

En esta ecuación el primer término de la derecha corresponde a la ley de Fourier con componentes en x, y y z. El tercer término corresponde a la disipación viscosa, que suele ser despreciable excepto cuando existen gradientes de velocidad muy grandes [2].

Cuando hay generación de calor por medios eléctricos o por reacción como es el caso de las celdas de combustible, es necesario considerar esta contribución.

Especies:

Si se aplica la ley de conservación de materia de la especie A en un elemento de volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$, fijo en el espacio y en el cual se puede producir A por reacción química con una velocidad r_A (g/cm³s), se obtiene la ecuación de continuidad para la componente A :

$$\frac{\partial \dots_A}{\partial t} + \left(\frac{\partial n_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial n_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial n_{Az}}{\partial z} \right) = r_A \quad (\text{B.17})$$

Esta ecuación se puede expresar en notación vectorial:

$$\frac{\partial \dots_A}{\partial t} + (\nabla \cdot n_A) = r_A \quad (\text{B.18})$$

Si A estuviese en una mezcla con un componente B , este tendría una ecuación de continuidad como A , la suma de ambas ecuaciones conduce a:

$$\frac{\partial \dots}{\partial t} + (\nabla \cdot \dots) = 0 \quad (\text{B.19})$$

La ecuación B.18 no es útil en esa forma, para obtener perfiles de concentración, para esto es necesario expresarlas en función de la difusión binaria:

$$\frac{\partial \dots_A}{\partial t} + (\nabla \cdot \dots_A \hat{}) = (\nabla \cdot \dots D_{AB} \nabla \check{S}_A) + r_A \quad (\text{B.20})$$

Con esta expresión se pueden describir los perfiles de concentración con la restricción de ausencia de difusión térmica, de presión y forzada. Valida para densidad total variable y difusividad variable. Esta ecuación es general por lo que al efectuar algunas simplificaciones, por ejemplo, suponiendo de D_{AB} y \dots son constantes se obtiene:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + (\dots \nabla c_A) = D_{AB} \nabla^2 c_A + R_A \quad (\text{B.21})$$

La forma desarrollada de esta ecuación es:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left(\hat{v}_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + \hat{v}_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + \hat{v}_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \right) = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) + R_A \quad (\text{B.22})$$

En el caso de un sistema electroquímico, R es función de la densidad de corriente y del número de electrones transferidos y tiene unidades de mol/s cm² [3].

La deducción de las ecuaciones de variación así como su representación en coordenadas cilíndricas y esféricas se puede encontrar en el libro de R. B. Bird [1].

Transporte de carga:

Existen tres formas de transporte, por difusión, convección y por migración.

$$J_j = -D_j \nabla C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla w + C_j \hat{v} \quad (\text{B.23})$$

Donde J_j es el flujo molar por unidad de área, D_j es el coeficiente de difusión, C_j es la concentración, z_j es la carga, w es el potencial y \hat{v} es el vector velocidad, todos estos parámetros respecto a la especie j , F , R y T son la constante de Faraday, la constante de los gases y la temperatura.

El primer término de esta ecuación es una representación general de la primera ley de Fick de difusión, el segundo término corresponde a la migración y el último a la convección. El término de convección aplica cuando el fluido está en movimiento, por tanto, hay una variación en la concentración por efecto de la velocidad del fluido. El fenómeno de migración se presenta cuando en el medio hay especies cargadas y estas se mueven por efecto de un campo de eléctrico [3].

1. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot. "Fenómenos de transporte". Editorial Reverté S. A. México 2003.
2. C. J. Geankoplis. "Procesos de transporte y operaciones unitarias". Editorial CECSA. Tercera Edición, México. 1998.
3. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner. "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications". John Wiley & Sons, Inc. Segunda Edición, U. S. A. 2001.

