



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“ESTUDIO DE UNA MONOCELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM
MEDIANTE CURVAS DE POLARIZACIÓN Y ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA”**

TESIS PRESENTADA POR:
I.Q. ALONDRA ANAHÍ ORTIZ VERDÍN

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Octubre, 2005

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

TESIS REALIZADA POR:

I.Q. Alondra Anahí Ortiz Verdín

ASESOR

Dr. Germán Orozco Gamboa

Co-ASESOR

Dr. Ulises Cano Castillo

SINODALES

Dr. Germán Orozco Gamboa

Presidente

Firma

Dr. Roberto Hernández Castellanos

Secretario

Firma

Dr. René Antaño López

Vocal

Firma

Dr. Ulises Cano Castillo

Suplente

Firma

RESUMEN

En este trabajo se caracterizó una monocelda de combustible tipo PEM de 5cm², mediante curvas de polarización y espectros de impedancia electroquímica. Se estudio con base en un diseño experimental factorial la influencia sobre la operación de la celda de las variables temperatura y presión mediante curvas de polarización. Se determinó que estas variables son linealmente independientes y que existe un efecto sinérgico entre ellas. Además se obtuvieron curvas de polarización de la monocelda, aplicando una presión de 15 psi a temperatura ambiente (23 a 26 °C), y se midió la impedancia de la celda inicialmente en un rango de frecuencias de 0.1 a 100kHz, y después se disminuyo el intervalo de frecuencias estudiadas, para que los potenciales y corrientes obtenidas en la prueba de impedancia reprodujeran las curvas de polarización. Se estudio la impedancia de la celda sin y con drenado de los canales mediante flujo de aire. Los espectros obtenidos se analizaron utilizando un circuito eléctrico equivalente que considera la inductancia de los cables u otros componentes de carácter inductivo, la resistencia que incluye a todas las caídas óhmicas de celda, incluyendo la resistencia protónica de la membrana y la resistencia eléctrica de los platos y de los difusores. Los elementos acoplados en paralelo de las resistencias y los elementos de fase constante que representan las contribuciones a la impedancia de las interfases en el ánodo y el cátodo.

La reacción catódica tiene mucha mayor influencia en la potencia generada por la celda, independientemente del estado de inundación. La resistencia a la transferencia de carga anódica se mantiene constante a lo largo del potencial durante ambas condiciones (inundada ó no inundada). Los espectros de impedancia indican que la condición de hidratación de la membrana es constante una vez que la celda presenta algún grado de inundación.

ABSTRACT

In this work was characterized a PEM fuel monocell of 5 cm², using curves of polarization and electrochemical impedance spectra. Its operation was studied with a factorial experimental design in relation with temperature and pressure variables with curves of polarization. It was determined that these variables have an independent lineal relationship and that there is a synergetic effect between them. In other hand, it was obtained curves of polarization of the monocell, applying a pressure of 15 psi at environment temperature (23 to 26 ° C), and it was measured the impedance of the cell in the beginning in a frequencies range between 0.1 to 100 kHz, then this range was decreased, with the objective that the potentials and the currents obtained in the tests of impedance reproduced the curves of polarization. It was studied the impedance of the cell without and with drain of the canals with air flow. The spectra obtained were analysed using an electric equivalent circuit which has the inductance of the cables or another components with inductive character, the resistance that included all the ohmic resistances of cell, adding the protonic resistance of the membrane and the electric resistance of the plates and diffusers. The assembled elements in parallel of the resistances and the elements of constant phase that represent the contributions to the impedance of the interface between anode and cathode.

The cathodic reaction has higher importance in the power generated by the cell, independently of the flooded state. The resistance to the transference of anodic charge is constant in all potential for both conditions (flooded or not-flooded). The spectra of impedance indicate the hydrate condition of the membrane is constant when the cell has some grade of flood.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la Dirección del Dr. Germán Orozco Gamboa Y en el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) bajo la Co-Dirección del Dr. Ulises Cano Castillo

*Dedicado Especialmente
A mis Padres con
Todo Respeto, AMOR
y Cariño*

}

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS

A mis padres el **Sr. Abel Ortiz Aguilera** y la **Sra. Lourdes Verdín Álvarez**, gracias por darme la vida, por enseñarme nobles valores, por todos sus desvelos, por sus regaños y consejos que me han servido para intentar cada día ser mejor y que estén orgullosos de mí. porque nunca me han fallado, siempre están ahí conmigo, brindándome su confianza, su Amor y su Cariño. Por siempre creer en mí. Por todo esto y más, los aprecio, los quiero mucho y a Dios de nuevo agradezco por en mi vida tenerlos.

A mis hermanos **Mary** y **Hugo** gracias por permitirme crecer junto a ustedes, por estar siempre conmigo, por todo lo que nos hemos divertido juntos, he aprendido tanto de ustedes, siempre estarán en mi corazón, los quiero mucho.

A ti **Pedro**, mil gracias por estar a mi lado y compartir este logro conmigo, por aguantarme y ser parte especial de mi vida, junto a ti he aprendido que el verdadero Amor existe, lleno de respeto, confianza, fidelidad y comunicación. Gracias por confiar en mí y llenar mi vida de Felicidad.

A usted tía **Gely** y tío **Sergio** gracias por su apoyo y porque siempre han estado junto a mí tendiéndome su mano, les agradezco todo lo que han hecho por mí. Los quiero mucho.

A usted tío **Agustín** (tilín tilín el profesor...) gracias por su apoyo, por su cariño y porque se ha preocupado por mí. Los quiero mucho tío, Gracias por creer en mí.

A **Fanny** y **Sergio**, gracias por las vivencias juntos, por su cariño y por compartir sus vidas conmigo, los quiero como mis hermanitos.

A toda mi Familia **Ortiz** y **Verdín**, mil gracia por estar siempre al pendiente de mí. Los llevo en mi corazón.

A la Familia **Gutiérrez Herrera**, gracias por brindarme su apoyo, su confianza y su cariño. Gracias por todo.

A todos mis Amigos y Compañeros del IIE, mil gracias por todos los momentos que compartimos juntos. Siempre estarán en mi corazón.

A Lucy, Hugo y Jorge, gracias por su amistad y su aprecio.

A mis Amigos y Compañeros del CiDETEQ, Alejandra y Aaron, Merith, Sandra Luz, Sandra Virginia, Lucy, Citlalli (kika), Brenda, Diana, Elena, Edgar Jocsan, Hugo, Jorge, Salvador, Johan, Ulises, Alejandro, José Luis (Kiko), Fabián, Axel, Rodo, Cuara, Lulú, Alicia, Lorena, Edgar Borja, Janet, Juan Manriquez, Erica, Roxana, Lidia, Juan Carlos, Isma, Katia, Juan Manuel, Paty, Aurelio, Omar, Miguel, Blanca, Solenn, Gracias por todos los momentos que hemos compartido juntos.

A Daniel Beltrán Suárez, gracias por escucharme y darme tus consejos, Eres una gran persona. Nuevamente gracias por todo.

A los profesores en el CIDETEQ, por sus enseñanzas y por contribuir a mi formación.

Al Dr. Germán Orozco, gracias por su apoyo y comprensión.

Al Dr. Ulises Cano, por todo su apoyo y su colaboración para la realización de este trabajo, por aceptarme en su grupo de trabajo y por transmitirme sus conocimientos. Eternamente Gracias.

Al Dr. René Antaño por todo su apoyo, por sus consejos y por compartirme sus conocimientos, mil Gracias.

Al Dr. Roberto Hernández por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, por sus comentarios y observaciones, Gracias.

A todas las personas que son parte importante en mi Vida.

Mil Gracias por Todo.

ALONDRA

ÍNDICE

	Página
Justificación	i
Objetivos	v
Capitulo I	
Introducción	1
1.1 Introducción.....	3
Capitulo II	
Generalidades de Celdas de Combustible y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	5
2.1 Generalidades de Celdas de Combustible y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	7
2.2. Fuentes Alternas de Energía.....	8
2.3 Hidrógeno como combustible.....	9
2.4 Componentes Principales de las Celdas de Combustible tipo PEM.....	10
2.4.1 Ensamble Membrana-Electrodo.....	11
2.4.2 Platos Bipolares y Distribuidores de Flujo.....	13
2.4.3 Empaques.....	14
2.4.4 Cabezales.....	14
2.4.5 Sistema de Cerrado.....	14
2.5 Electroquímica de Operación de una Celda Combustible Tipo PEM.....	15
2.6 Evaluación de una Celda Combustible.....	16
2.6.1 Curvas de Polarización.....	16
2.7 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	20
2.7.1 Elementos Eléctricos Comunes.....	21
2.7.1.1 Resistencia y Resistor.....	21
2.7.1.2 Capacitancia y Capacitor.....	22
2.7.1.3 Inductancia e Inductor.....	22
2.7.1.4 Ecuaciones que relacionan la corriente con el potencial y que muestran la impedancia de los elementos eléctricos comunes.....	22
2.7.2 Elemento de fase constante.....	23
2.7.3 Presentación de Datos.....	24
2.7.3.1 Grafico de Nyquist.....	24
2.7.3.2 Grafico de Bode.....	25
2.7.4 Análisis de Resultados.....	25
2.7.4.1 Análisis Grafico.....	26
2.7.4.2 Análisis mediante Circuitos Eléctricos Equivalentes.....	26
2.7.4.2.1 Propiedades Electroquímicas relacionadas con elementos de circuitos eléctricos equivalentes.....	27
2.7.4.2.1.1 Resistencia del electrolito.....	27
2.7.4.2.1.2 Capacitancia de la doble capa.....	28
2.7.4.2.1.3 Resistencia a la polarización.....	28
2.7.4.2.1.4 Resistencia de Transferencia de Carga.....	28

2.7.5 Instrumentación.....	29
2.7.6 Consideraciones para las mediciones de EIS en celdas electroquímicas.....	29
2.7.6.1 Rango de Frecuencia.....	29
2.7.6.2 Linearidad.....	30
2.7.6.3 Señales Espurias.....	30
2.7.6.4 Número de Datos.....	31
2.7.6.5 Promedio de la Señal.....	31
2.8 Referencias.....	32

Capítulo III

Desarrollo Experimental.....	35
3.1 Desarrollo Experimental.....	37
3.2 Membrana de Nafion.....	37
3.3 Preparación de MEA´s	38
3.3.1 Tratamiento químico del nafion.....	38
3.3.2 Preparación de mezcla electrocatalizadora.....	39
3.3.3 Aplicación de capa electrocatalizadora.....	40
3.3.4 Prensado de ensambles membrana-electrodo.....	42
3.4 Construcción de la celda unitaria.....	44
3.5 Condiciones y control de operación de la celda unitaria.....	45
3.6 Diseño experimental.....	46
3.7 Modelo semiempírico utilizado para la evaluación de los resultados experimentales.....	47
3.7.1 Modelo de Srinivasan.....	47
3.8 Referencias.....	48

Capítulo IV

Resultados y Discusión.....	49
4.1 Resultados y Discusión.....	51
4.2 Resultados Experimentales de la Evaluación del Ensamble membrana-electrodo.....	51
4.2.1 Variación de la Presión y Temperatura.....	51
4.2.1.1 Análisis de las Curvas de Polarización con base en el Diseño Estadístico.....	51
4.3 Uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como Técnica de Diagnóstico.....	61
4.3.1 Estudio de las condiciones de inundación y no inundación haciendo uso de EIS en la celda de combustible.....	61
4.3.1.1 Inundación progresiva y medición de impedancia al final de la inundación.....	61
4.3.1.2 Curvas de Polarización y Mediciones de impedancia durante inundación progresiva.....	68
4.3.1.3 Control de inundación y mediciones de impedancia en condiciones de no inundación.....	77

4.3.1.4 Representación grafica de la variación del potencial con las resistencias del circuito equivalente propuesto.....	84
4.4 Discusión de los resultados de Impedancia.....	85
4.5 Referencias.....	88
Capitulo V	
Conclusiones	89
5.1 Conclusiones.....	91
Anexos	I
Anexos del Capitulo II	III
2.1 Gráfico de Nyquist.....	III
2.2 Gráficos de Bode.....	II
2.2.1 Gráfico de Bode-Modulo.....	IV
2.2.2 Grafico de Bode-Fase.....	IV
2.3 Representación esquemática de la instrumentación utilizada en estudios de EIS.....	V
Anexos del Capitulo III	V
3.1 Membrana de Nafion.....	V
3.2 Resistencia de la membrana (nafion 115) mediante espectroscopia de impedancia electroquímica.....	VI
3.3 Fotomicrografías del Catalizador depositado en la membrana.....	VIII
3.4 Propiedades de las placas colectoras de corriente o placas de flujo.....	X
3.5 Sellos.....	XI
3.6 Placas terminales de aluminio.....	XII
3.7 Referencias.....	XIII

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Capitulo II	
Generalidades de Celdas de combustible y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	5
Figura 2.1 Principios de operación de una Celda de Combustible.....	11
Figura 2.2 Ensamble membrana-electrodo.....	11
Figura 2.3 Componentes principales de una celda de combustible tipo PEM.....	14
Figura 2.4. Celda de Combustible de membrana electrolítica polimérica (PEMFC).....	15
Figura 2.5 Curva de Polarización. Se representan las 3 regiones de caída de potencial. 1) Región de polarización por activación, 2) Región de polarización ohmica, 3) Región de Transporte de masa.....	17
Capitulo III	
Desarrollo Experimental	35
Figura 3.1 Estructura de la Membrana nafion 115.....	38
Figura 3.2 Procedimiento para Activación del nafion.....	39
Figura 3.3 Airbrush Badger Modelo 350.....	40
Figura 3.4 Foto del depósito de la tinta electrocatalizadora en la membrana.....	41
Figura 3.5 Deposito de la membrana y electrocatalizador después de ser sinterizado.....	41
Figura 3.6 Fotomicrografías del catalizador depositado en le membrana.....	42
Figura 3.7 Difusores techoquip utilizados para la manufactura del MEA.....	43
Figura. 3.8 Prensa hidráulica para sinterizado de ensambles.....	44
Figura 3.9 MEA´s manufacturados.....	44
Fig. 3.10 Celda de combustible de electrolito polimérico sólido unitaria.....	45
Figura 3.11 Interfase electroquímica analizador Solartron® 1260 y Analizador Solartron® 1287.....	46
Figura 3.12 Equipo para el control de operación de las CCEPS, Electrochem® ECL-150 y MTS-150.....	46
Capitulo IV	
Resultados y Discusión	49
Figura 4.1 Curvas de polarización de una celda de combustible tipo PEM de 5 cm ²	53
Figura 4.2 Curvas de polarización de una celda de combustible tipo PEM de 5 cm ²	53
Figura 4.3 Curvas de polarización de una celda de combustible tipo PEM de 5 cm ²	54
Figura 4.4 Curvas de polarización de una celda de combustible tipo PEM de 5cm ² clasificadas respecto a la presión.....	55
Figura 4.5 Datos obtenidos del modelo de Srinivasan del parámetro R (resistencia en ohms/cm ²) con respecto a las variables P (presión en psi) y T (temperatura en °C).....	58

Figura 4.6 Proyección en el plano R P (Resistencia en ohms/cm ² y Presión en psi).....	59
Figura 4.7 Proyección en el plano R T (Resistencia en ohms/cm ² y Temperatura en°C).....	59
Figura 4.8 Circuito equivalente utilizado para ajuste de los datos experimentales de EIS.....	60
Figura 4.9 Curvas de polarización (CP) de una celda de Combustible Tipo PEM de 5 cm ²	62
Figura 4.10 Curvas de polarización (CP) de una celda de Combustible Tipo PEM de 5 cm ²	62
Figura 4.11 Curvas de polarización (CP7, CP8 y CP9) y curva de polarización construida con potenciales de EIS de una celda de combustible de 5 cm ²	64
Figura 4.12 Espectros de Impedancia de la CP construida con potenciales de EIS de la figura 4.8.....	65
Figura 4.13 Diagramas de Bode de la CP construida con potenciales de EIS de la figura 4.8.....	66
Figura 4.14. Espectro de EIS y ajuste del circuito equivalente al espectro del punto 1 OCP de la tabla 4.2.....	67
Figura 4.15 Espectros de EIS y ajuste con el circuito equivalente de los puntos 4 y 8, de la tabla 4.2.....	67
Figura 4.16 Curvas de polarización (CP1 y CP2) y curvas de polarización construidas con potenciales de impedancia (CP2 y CP3) mostrándose la inundación progresiva.....	69
Figura 4.17 Espectros de EIS para los puntos CP3 de la figura 4.16.....	70
Figura 4.18 Diagramas de Bode puntos CP3 de la figura 4.16.....	71
Figura 4.19 Espectros de EIS del punto 1 OCP y ajuste del circuito equivalente para los puntos de la curva CP3 de la tabla 4.4.....	72
Figura 4.20 Espectros de EIS y ajuste del circuito equivalente para los puntos 4 y 8 de la curva CP3 de la tabla 4.4.....	72
Figura 4.21 Espectros de EIS para los puntos de la curva CP4 de la figura 4.13....	74
Figura 4.22 Diagramas de Bode, para los puntos de la curva CP4 de la figura 4.16.....	74
Figura 4.23 Espectros de EIS para el punto 1 OCP y ajuste del circuito equivalente para los puntos de la curva CP4 de la tabla 4.4.....	75
Figura 4.24 Espectros de EIS y ajuste del circuito equivalente para los puntos 4 y 8 de la curva CP4 de la tabla 4.4.....	75
Figura 4.25 Curvas de Polarización (CP) drenando la celda inicialmente (CP1 drenada) y haciendo consecutivamente las siguientes curvas sin drenar CP2, CP3 y CP4.....	77
Figura 4.26 curvas de polarización (CP), drenando la celda antes de cada experimento, CP1, CP2, CP3, CP4, CP5 y CP6 drenadas.....	78
Figura 4.27 Curvas de polarización (CP). Curva de polarización drenando la celda antes del experimento (CP drenada). Curva de polarización, que se construyo con los potenciales, en los cuales se llevo acabo la medición de EIS, (CP con potenciales de EIS), drenando la celda antes del experimento.....	79
Figura 4.28 Espectros de impedancia de la curva de polarización construida con potenciales de impedancia de la curva CP1 de la figura 4.27.....	80
Figura 4.29 Diagrama de Bode de de la curva de polarización construida con potenciales de impedancia de la curva CP1 de la figura 4.27.....	81

Figura 4.30 Espectros de EIS para el punto 1 OCP y ajuste del circuito equivalente de la tabla 4.7.....	82
Figura 4.31 Espectros de EIS y ajuste del circuito equivalente al espectro del punto 4 y 8 de la tabla 4.7.....	82
Figura 4.32 Gráficos de voltaje vs resistencia, valores obtenidos mediante el ajuste del circuito equivalente (CE).....	84
Anexos	I
Anexos del Capítulo II	III
Figura 2.1 Grafico de Nyquist.....	III
Figura 2.2 Grafico de Bode-Modulo.....	IV
Figura 2.3 Grafico de Bode-Fase.....	IV
Figura 2.4 Representación esquemática de la instrumentación utilizada en estudios de EIS. A=electrodo auxiliar, T=electrodo de trabajo, R=electrodo de referencia.....	V
Anexos del Capítulo III	V
Figura 3.1 Transporte de iones dentro de la membrana.....	V
Figura 3.2 Celda de Devanathan.....	VI
Figura 3.3 Diagramas de EIS.....	VII
Figura 3.4 Circuito Eléctrico Equivalente.....	VII
Figura 3.5 Fotomicrografías del electrocatalizador depositado en la membrana en un área lisa.....	VIII
Figura 3.6 Fotomicrografías del electrocatalizador depositado en la membrana en un área porosa.....	IX
Figura 3.7 Fotomicrografías del electrocatalizador depositado en la membrana en un área con orificios.....	IX
Figura 3.8 Platos de grafito con canales de flujo y sellos de hilo plástico comercial.....	X
Figura 3.9 Sello de hilo.....	XI
Figura 3.10 Placas de aluminio con entradas para los gases reactantes y para la toma de corriente eléctrica.....	XIII

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Capítulo II	
Generalidades de Celdas de Combustible y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	5
Tabla 2.1 Ecuaciones que relacionan la corriente con el potencial, y que muestran la impedancia de los elementos eléctricos comunes.....	23
Capítulo III	
Desarrollo Experimental	35
3.1 Características del Difusor.....	43
3.2 Diseño Experimental Factorial.....	47
Capítulo IV	
Resultados y Discusión	49
Tabla 4.1. Parámetros del modelo de Srinivasan.....	57
Tabla 4.2. Los voltajes elegidos para el estudio de EIS, y corrientes obtenidas.....	64
Tabla 4.3 Valores de los elementos del circuito equivalente ajustado a todos los espectros de la figura 4.12.....	68
Tabla 4.4 Potenciales en los cuales se realizaron las mediciones de impedancia.....	69
Tabla 4.5 Valores de los elementos del circuito equivalente ajustado a los espectros de las figura 4.17.....	73
Tabla 4.6 Valores de los elementos del circuito equivalente ajustado a los espectros de las figura 4.21.....	76
Tabla 4.7 Tabla. Puntos V-I de estudio para la curva de polarización drenada.....	79
Tabla 4.8 Valores de los elementos del circuito equivalente ajustado a todos los espectros de la figura 4.28.....	83
Anexos	I
Anexos del Capítulo III	III
Tabla 3.1 Parámetros del circuito equivalente.....	VII
Tabla 3.2 Propiedades físicas del material, para uso de platos colectores de corriente eléctrica.....	X

JUSTIFICACIÓN

Justificación

Una de las pautas que caracterizan estas últimas décadas, es sin duda la gran cantidad de descubrimientos científicos y avances tecnológicos con que nos sorprende la ciencia continuamente. Por otra parte, la dinámica de la población se ha mantenido en un crecimiento constante, esto repercute en las cuestiones científico-sociales de una manera impactante. Por ejemplo; en México en el año del 2003 el número de hogares era de 22 millones y se espera con la tasa de crecimiento actual, que en el año 2030 sean 38 millones de hogares, teniendo en cuenta Y considerando que se estima que en ese año se terminan las reservas de petróleo del país, la sociedad enfrentara una aguda crisis energética por lo cual se tiene contemplado y se espera que el petróleo sea sustituido por fuentes alternas de energía, dentro de las cuales el hidrógeno se desempeñaría como una de las principales fuentes de generación de electricidad ^[1]. Por lo tanto en 25 años en México se tiene que cambiar su producción energética basada en combustibles fósiles a energías renovables. En este panorama las celdas de combustible las cuales son dispositivos que convierten energía química de un combustible directamente en energía eléctrica. Parte esencial para lograr una producción eficiente y de bajo impacto ambiental forman ^[2].

Por lo anteriormente planteado, en varios centros de investigación mexicanos como: UNAM, CINVESTAV, Instituto de Investigaciones Eléctricas, y primordialmente el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, se han iniciado investigaciones para desarrollar la tecnología de celdas combustible tipo PEM (electrolito polimérico sólido). El principio básico de funcionamiento de una celda de combustible es la oxidación electroquímica de un combustible y la reducción electroquímica de un comburente generando como productos: electricidad, agua y calor.

Uno de los problemas principales detectados en esta tecnología de celdas PEM es la disminución del rendimiento debido al exceso de agua formada interiormente en la celda, cuando existe una alta demanda de energía y que no puede ser drenada. Por lo anterior El objetivo de este trabajo es estudiar como varía el desempeño de una celda combustible en el transcurso de un proceso de demanda de corriente y como afecta la formación de agua a este desempeño.

La metodología del trabajo se basa en la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), ya que esta técnica permitirá entender la evolución del desempeño de una celda combustible.

La razón de utilizar EIS ^[3] es que es particularmente útil cuando el desempeño de un sistema está gobernado por un número grande de procesos acoplados, los cuales se efectúan a diferentes velocidades. En estos sistemas, las curvas de polarización en estado estacionario no son muy útiles, debido a que mediciones estacionarias solamente pueden identificar un mecanismo de reacción relativamente simple, que esté claramente dominado por un solo paso determinante. Sin embargo, las celdas de combustible son ejemplos de sistemas dinámicos que no cumplen ese requerimiento.

Referencias

1. - Ramirez-Salgado, Joel; Estrada-Martinez, Arquímedes, Roadmap towards a sustainable hydrogen economy in Mexico, Journal of Power Sources 129(2), 255-263. (2004).
2. - Ramirez-Salgado, J.; Marin-Cruz, J.; Estrada-Martinez, The future of fuel cell in Mexico in the third millennium, , Journal of Power Sources (2003), 117(1-2), 102-109.
3. - E. Ivers-Tiffée, A. Weber, H. Schichlein, Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications, Edited by W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm, Vol. 2, Electrocatalysis, 2003 John Wiley & Sons, Ltd.

OBJETIVOS

Objetivos

General

Estudio de la variación del Rendimiento y Desempeño de una monocelda de combustible tipo PEM (PEMFC) durante un proceso de demanda de corriente variando la Presión y Temperatura de los gases de operación y Determinación de la influencia de la formación de agua en este proceso.

Específicos

- Obtención de las Curvas de Polarización de la PEMFC mediante la variación de la Temperatura y Presión de los gases de operación.
- Estudio del efecto de la Temperatura y Presión de los gases sobre el Rendimiento y Desempeño de la PEMFC.
- Implementación de la Técnica de Impedancia Electroquímica para el estudio de la influencia de la formación de agua en el Desempeño y Rendimiento de la PEMFC.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

Una de las opciones más importante para mejorar la calidad de vida en ciudades contaminadas por el uso de combustibles fósiles, es la implementación de nuevas tecnología aplicadas en el autotransporte y a la industria de la transformación.

La celda de combustible es actualmente la tecnología electroquímica más limpia en la conversión de energía química a eléctrica con alta eficiencia.

A diferencia de las técnicas que emplean combustión directa, en las celdas de combustible la oxidación del combustible y la reducción del comburente se producen en lugares físicos distintos, de manera que se recupera una parte importante de la energía puesta en juego directamente en forma de electricidad. La conversión electroquímica asegura un alto rendimiento de combustible frente al que se obtiene en la conversión con máquinas térmicas, que presentan la limitación impuesta por el ciclo de Carnot.

Las celdas de combustible presentan un amplio espectro de aplicaciones en campos de gran actividad económica, como son la generación de energía eléctrica estacionaria, y su aplicación para la propulsión de automóviles, lo que explica el gran interés e involucramiento de los sectores de la automatización, eléctrico y gas en el ámbito de la investigación, desarrollo y financiación de trabajos de esta tecnología ^[1].

Las principales ventajas de estos sistemas son la alta eficiencia en la producción de electricidad (al no tener la Limitación de Carnot), el bajo impacto ambiental (nulo si operan con hidrógeno), ausencia de ruidos por no tener partes móviles, modularidad, flexibilidad y cortos tiempos de montaje debido a que se fabrican en módulos de no muy alta potencia, fácilmente ensamblables para adaptarse a las necesidades sin perder rendimiento.

Las Celdas de Combustible tipo PEM utilizan un electrolito formado por una red de polímero que está unida a grupos funcionales capaces de intercambiar iones. En general el electrolito es un ácido con un grupo sulfónico incorporado en la matriz, que es capaz de transportar iones H^+ , mientras que el anión es inmovilizado por la estructura del polímero.

Las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico tienen la ventaja de que son más simples y compactas que otros tipos de celdas, y además no necesitan reservas de electrolito ni recirculación^[1].

Las Celda de Combustible tipo PEM operan a baja temperatura permitiendo rápidos arranques y respuestas inmediatas a los cambios en la demanda de potencia.

Debido a la naturaleza intrínseca de los materiales usados, es posible su funcionamiento a una temperatura de 80°C^[1].

Todas estas características hacen a las celdas de combustible candidatos potenciales a ser utilizados como fuentes alternas de energía.

1.2 Referencias

1.- J. A. López Sastres, J. Israel Díaz García, C. Romero-Ávila García, “La Pila de combustible”, Universidad de Valladolid, 2004.

CAPITULO II

GENERALIDADES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA

2.1 Generalidades de Las Celdas de Combustible y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Con el incremento de la población mundial surgen más necesidades energéticas y se requiere de una búsqueda de alternativas para identificar y desarrollar tecnologías limpias en la generación y almacenamiento de la energía, ya que también las fuentes de petróleo son cada vez más escasas y las emisiones contaminantes aumentan en gran proporción. La contaminación ambiental en los grandes centros urbanos debida a las emisiones de los vehículos, en particular de aquellos que utilizan diesel y gasolina, es uno de los grandes problemas que deben ser enfrentados.

Una de las opciones más importantes para mejorar la calidad de vida en ciudades contaminadas por la quema de combustibles fósiles, es la utilización de nuevas tecnologías aplicadas en el autotransporte y en la industria de la transformación. La celda de combustible es actualmente la tecnología electroquímica más eficiente y limpia en la conversión de energía química a eléctrica con alta eficiencia.

Las celdas de combustible han tenido un gran desarrollo en los últimos años, por su capacidad de generar energía eléctrica sin afectar ó causar daños al medio ambiente.

El óptimo desempeño de estos sistemas depende de un complejo conjunto de procesos, que internamente interactúan para obtener la mejor generación de energía. Estas características hacen que las celdas tengan un comportamiento transitorio como respuesta a demandas de corriente eléctrica, tal comportamiento está relacionado con las pérdidas que ocurren en su desempeño y a los fenómenos que tienen lugar en los diferentes procesos en las celdas; tales como los mecanismos de transporte de masa y carga los fenómenos de difusión de gas en el ánodo y cátodo, así como el agua que se forma durante el proceso de generación de energía, además de la evolución de todos los parámetros que influyen en la operación de las celdas ^[1].

El interés en la aplicación de las celdas de combustible para la generación de energía en vehículos eléctricos está motivado por las varias ventajas que ofrecen las celdas en comparación con las máquinas térmicas convencionales:

- I. Contaminación ambiental despreciable
- II. Posibilidad de uso de combustibles no derivados del petróleo, provenientes de fuentes renovables, como el etanol o el biogás extraídos de la biomasa
- III. Mayor eficiencia en el aprovechamiento del combustible, dado que las celdas no están limitadas por el ciclo de Carnot
- IV. Menor nivel de ruido

Las actividades relacionadas con el desarrollo y la construcción de vehículos eléctricos que funcionen con celdas de combustible han crecido considerablemente en los últimos años y es cada vez mayor el número de empresas que inician actividades en este sector. Prácticamente todas las grandes empresas fabricantes de automóviles están actualmente involucradas en el desarrollo de prototipos.

2.2 Fuente alternas de Energía

Hoy en día encontramos cuatro principales fuentes de energía:

- Energía Eólica
- Energía Solar
- Energía que genera el Hidrógeno

Dentro de las principales fuentes de energía destaca la del hidrógeno, ya que se trata de una tecnología altamente eficiente y no contaminante.

Las celdas de combustible de hidrógeno, son una tecnología de energía limpia, ofrecen una alternativa cada vez más atractiva, no solo para la energía eléctrica, sino para reemplazar el motor de combustión interna en los automóviles. Los expertos en el área consideran que el hidrógeno es el reemplazo más viable del petróleo. El hidrógeno lo encontramos naturalmente en el agua, y por eso las reservas son casi infinitas como los mares. El hidrógeno puro es un gas, no un líquido tóxico, por eso cualquier derrame se disiparía en el aire.

2.3 Hidrógeno como Combustible

Muchos científicos afirman que hay claros indicios de que estamos en el umbral de una nueva era de tecnología energética, basada fundamentalmente en el desarrollo de las fuentes alternas de energía y estará basado, principalmente, en tres áreas estratégicas: Eólica, Fotovoltaicas e Hidrógeno.

En el futuro, las celdas de combustible deberán ocupar un lugar destacado en el escenario energético mundial. De acuerdo con algunos estudios realizados, el hidrógeno deberá tornarse uno de los principales pilares energéticos del siglo XXI, que deberá caracterizarse también por el uso de generadores de energía de alta eficiencia y con bajos niveles de emisión de contaminantes y de ruido. En estos aspectos, las celdas de combustible poseen ventajas indiscutibles con relación en cualquier otro sistema de conversión de energía.

El hidrógeno no es fuente primaria de energía pero ha sido un combustible confiable por varios años, desde su uso como un gas doméstico en muchas casas en el siglo XIX hasta los poderosos motores de los cohetes espaciales de hoy. Ahora, con el desarrollo de la celda de combustible PEM, el hidrógeno tiene la gran oportunidad de convertirse en el mayor portador de energía para nuestra sociedad.

Se puede comprimir y almacenar en tanques por horas, días, e incluso por varios meses hasta que se le necesite. El hidrógeno representa energía almacenada, se puede quemar como cualquier combustible para producir calor, impulsar un motor o producir electricidad en una turbina, pero la celda de combustible es una manera más limpia y más eficiente de utilizar el hidrógeno ya que se recombina con el oxígeno para producir energía eléctrica.

Es un gas muy liviano y, por lo tanto, si hay una fuga, tiende a elevarse muy rápidamente e incluso puede salir a través de grietas muy pequeñas por cualquier parte, luego se puede dispersar en la atmósfera superior donde es inerte. En realidad el hidrógeno puede ser seguro, aunque no está completamente libre de riesgo (como cualquier materia combustible).

Las propiedades físicas y químicas del hidrógeno son:

- Es el átomo más pequeño.
- No es toxico.
- Es el combustible mas ligero que hay, por lo cual se le da una aplicación espacial.
- Posee una alta difusividad (se mezcla rápidamente con el aire)
- Tiene alto nivel de ignición (si lo comparamos con otros combustibles), por lo que es el que combustiona con mayor facilidad con el oxígeno.
- Tiene una baja radiación de infrarrojos en caso de incendio ya que no contiene carbono, por lo que se considera que es más seguro que otros combustibles.

El contenido energético del Hidrógeno es de 9 MJ/lt

2.4 Componentes Principales de las Celdas de Combustible tipo PEM

Las celdas de combustible son normalmente clasificados de acuerdo con el electrolito que utilizan para la conducción iónica entre los electrodos y por la temperatura de operación, y son varios los tipos de celdas desarrollados ^[1]. En la figura 2.1 se muestra un esquema de los principios de operación de una Celda de Combustible Un grupo de celdas particularmente atractivas para bajos niveles de potencia (menores de un kW) e intermedios (por arriba de 50kW), son las Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEM). Estas celdas son dispositivos que generan electricidad electroquímicamente combinando Hidrógeno y Oxígeno sin ninguna combustión. Las celdas tipo PEM no dependen del ciclo de Carnot sino de la conversión de energía vía electroquímica regida por las Leyes de Faraday, las cuales relacionan la cantidad de corriente eléctrica directamente con la cantidad de material reactivo. A continuación se describen los principales componentes de una celda de combustible tipo PEM.

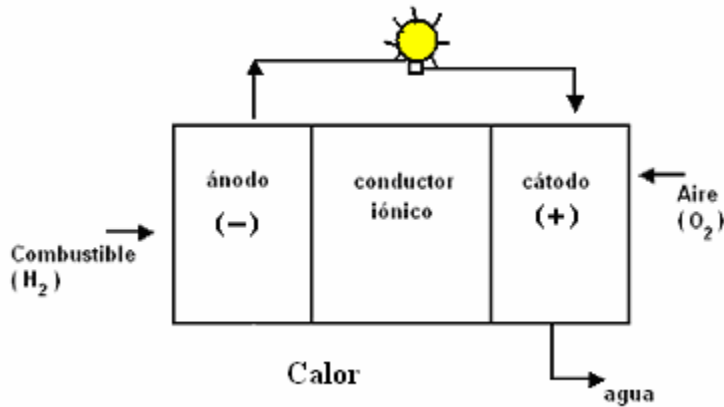


Figura 2.1 Principios de operación de una Celda de Combustible

2.4.1 Ensamble Membrana-Electrodo

Conocidos dichos ensambles como MEA (por sus siglas en Ingles” Membrane Electrode Assembly”), este componente es el corazón de una celda tipo PEM ya que es básicamente la celda electroquímica y por lo tanto el sitio donde el combustible es transformado en electricidad (figura 2.2), consiste en una capa electrocatalítica dispersa y una capa difusora de gases a cada lado de la membrana para constituir la estructura ánodo-membrana-cátodo.

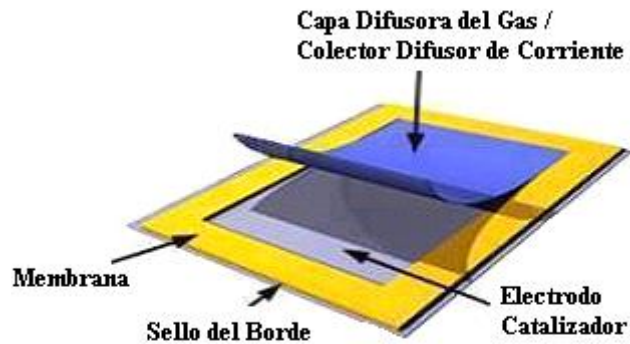


Figura 2.2 Ensamble membrana-electrodo

¶ **Membrana**

La celda tipo PEM utiliza como electrolito una membrana de electrolito polimérico sólido, polímero orgánico usualmente es un ácido poli[perfluorosulfónico]. en el cual los iones negativos son inmovilizados en una matriz polimérica, y los iones positivos generados en el ánodo, pueden transportarse a través de su estructura hasta el cátodo para completar el ciclo, por tanto, la membrana es además un medio de separación de las medias reacciones de oxidación y reducción. Debido a que la membrana es un conductor iónico, debe permanecer hidratada para tener buena Conductividad ^[1].

Los fabricantes de membranas son: Du Pont (con la serie Nafion), Asahi Chemicals (Aciplex), Asahi Gless (Flemion), Gore y Aventis, entre otras.

¶ **Electrodos**

El electrodo típico utilizado en las celdas de combustible es un electrodo de difusión gaseosa, constituido por un difusor (papel o tela de carbón), de un soporte (Carbón + PTFE) y una capa electrocatalítica (Carbón + PTFE + electrocatalizador); la capa electrocatalítica está compuesta de carbono, comúnmente Vulcan XC72 (Cabot ®), con platino ^[2] disperso, ya que es el mejor electrocatalizador para la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), y reducción de oxígeno (RRO).

Una desventaja de utilizar platino en una celda PEM es que este es susceptible de envenenamiento por CO a temperaturas inferiores a los 150°C, por restricciones de otros componentes de la celda, particularmente de la membrana, no es posible operarla a temperaturas mayores a 100°C. Este envenenamiento ocurre siempre que se utilizan gases producto de un proceso de reformado, 100ppm de CO son suficientes para una enorme caída en eficiencia de la celda. Debido a esto, actualmente se están investigando electrocatalizadores alternos o aleaciones de platino con otros metales, que sean tolerantes al CO ^[3].

¶ **Difusores**

Los difusores de gas deben de ser de un material lo suficientemente poroso y con gran Conductividad eléctrica. La porosidad mejora la eficiencia del sistema permitiendo un acceso uniforme y directo de los gases a la capa electrocatalítica. Los materiales más comunes para emplearse como difusores son el papel toray o tela de carbón.

Los difusores proporcionan un contacto eléctrico entre el electrodo y el campo de flujo de gas y se encuentra uno por cada lado de la membrana (ánodo y cátodo).

Este difusor debe además ser eléctricamente conductor, pues junto con la membrana, las partículas del electrocatalizador y el gas reactivo forma un sistema de tres fases ^[4].

2.4.2 Platos Bipolares y Distribuidores de Flujo

Los platos bipolares también conocidos como platos separadores o placas de flujo, separan los gases reactivos de celdas adyacentes, las conectan eléctricamente mientras que la interfase MEA-plato bipolar requiere de una distribución uniforme de los gases en toda el área activa de la celda y el contacto eléctrico entre la parte posterior del electrodo y el plato bipolar. El plato bipolar debe permitir el drenado del agua producto de la reacción catódica.

Tanto los platos bipolares como los platos terminales tienen canales de flujo para distribuir los gases ^[5].

Un plato ideal debe presentar excelente resistencia a la corrosión, compatibilidad térmica con los otros componentes de la celda, proveer el contacto eléctrico con el difusor con un mínimo de pérdida por resistencia eléctrica, ser impermeable y químicamente inerte a los gases reactivos. Para aplicaciones comerciales, el plato debe ser también de un material económico, ligero, fácil de maquinar en volúmenes altos.

En la figura 2.3 representan los Componentes principales de una celda de combustible tipo PEM.

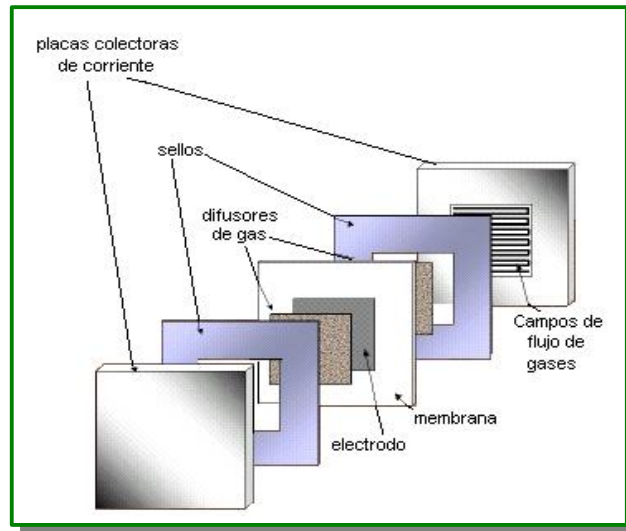


Figura 2.3. Componentes principales de una celda de combustible tipo PEM

2.4.3 Empaques

Estos aseguran el sellado de la celda y se pueden obtener a partir de PTFE o de materiales termoplásticos más económicos.

2.4.4 Cabezales

Una pareja de cabezales se usan para mantener comprimido el stack o la monocelda los cuales tienen una configuración de cerrado tipo filtro prensa. En ellos están todas las conexiones de gases y agua necesarios para el sistema. Para el transporte, donde es necesario reducir el peso, los cabezales se pueden fabricar con materiales ligeros o plástico reforzado

2.4.5 Sistema de Cerrado

Se componen de barras con tuercas y resortes para garantizar una presión constante durante los ciclos térmicos.

2.5 Electroquímica de Operación de una Celda Combustible Tipo PEM

Las celdas de combustible tipo PEM operan como una celda electroquímica que consiste de dos electrodos (un ánodo⁽⁻⁾ en donde se lleva a cabo la oxidación del hidrógeno y un cátodo⁽⁺⁾ donde se lleva a cabo la reducción del oxígeno) que se encuentran separados por un electrolito (un polímero con conductividad protónica u otro material que permite una conductividad iónica entre ambos electrodos).

El oxígeno es proveniente del aire, es pasado por un electrodo y el Hidrógeno en forma de gas pasa sobre el otro electrodo.

Cuando el hidrógeno es ionizado en el ánodo se oxida y pierde un electrón, cuando ocurre esto el hidrógeno oxidado (ahora en forma de protón) y el electrón toman diferentes caminos migrando hacia el cátodo. El hidrógeno hará su camino a través del electrolito mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor externo.

Al final del camino, ambos se vuelven a reunir en el cátodo donde ocurre la reacción de reducción o ganancia de electrones del gas de oxígeno para formar agua junto con el hidrógeno oxidado. De esta manera, se utiliza el proceso natural de producción de agua por medio de la oxigenación de hidrógeno, para producir electricidad y trabajo útil. Con este proceso no se produce ninguna contaminación y los únicos desechos son agua y calor.

La figura 2.4 muestra el proceso electroquímico de una Celda de Combustible Tipo PEM.

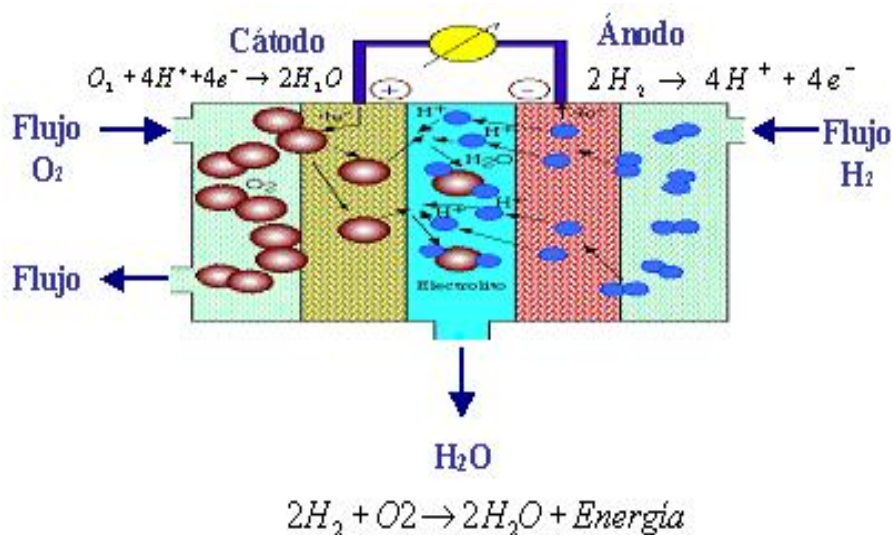


Figura 2.4. Celda de Combustible de membrana electrolítica polimérica (PEMFC)

2.6 Evaluación de una Celda Combustible

La evaluación del comportamiento de una celda en forma global, desde el punto de vista práctico, puede consistir simplemente en una curva potenciodinámica o curva corriente-potencial. El análisis de la curva puede mostrar problemas como la resistencia interna, la mezcla de gases a través del electrolito y problemas de transporte de masa, sin revelar a detalle 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 empleado las técnicas adecuadas ^[6].

2.6.1 Curvas de Polarización

Las curvas de polarización también conocidas como curvas corriente-potencial o curvas potenciodinámicas constituyen uno de los diagnósticos más usados para evaluar el rendimiento de una celda de combustible.

El potencial real (E_R) que se puede obtener de las celdas de combustible está por debajo del valor de potencial teórico (E_T) debido a pérdidas asociadas con las características particulares de diseño y construcción de ellas mismas.

Son varias las fuentes que contribuyen a estas pérdidas, también denominadas sobretensión o sobrevoltajes aunque se originan principalmente a partir de tres de ellas:

- Polarización de Activación (η_{act})
- Polarización Óhmica (η_{ohm})
- Polarización de Concentración (η_{conc})

En la figura 2.5 se muestra una curva de polarización con las zonas características de pérdidas.

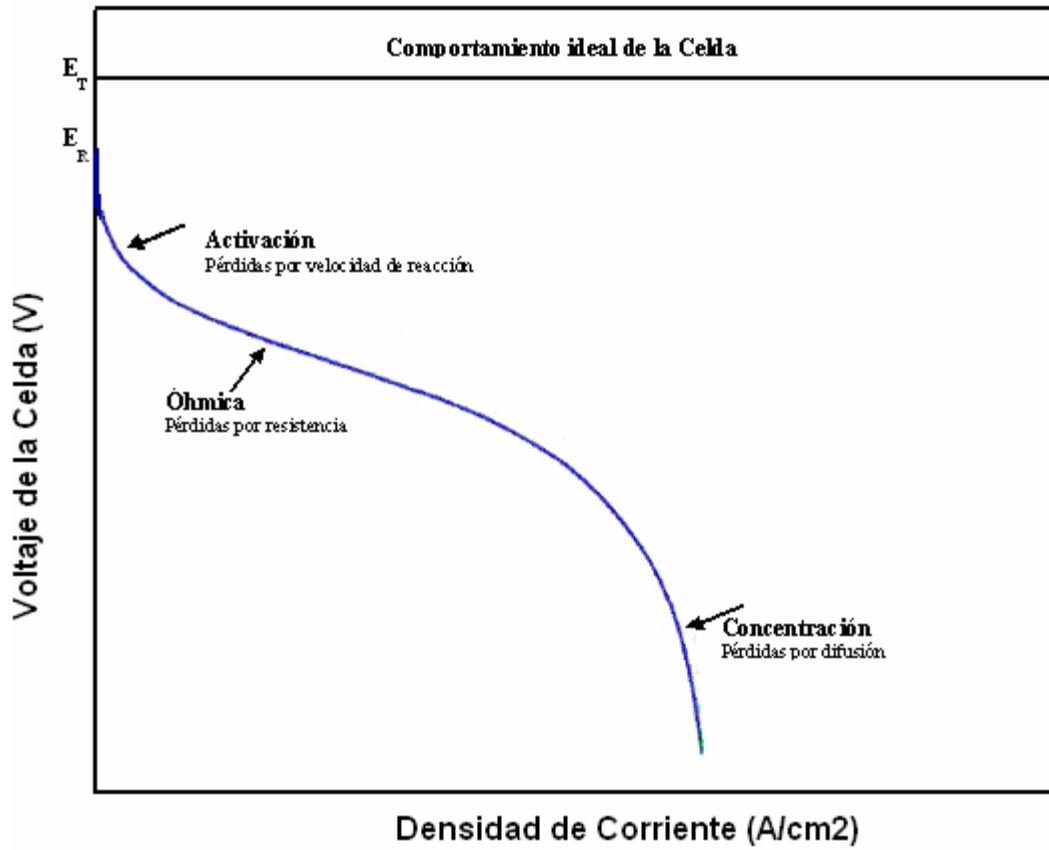


Figura 2.5 Curva de Polarización. Se muestran las 3 regiones de caída de potencial. 1) Región de polarización por activación, 2) Región de polarización óhmica, 3) Región de Concentración

α Polarización por Activación

En esta región de Activación (alto voltaje y baja corriente) hay una pérdida de voltaje que se debe principalmente a la lenta electro-reducción de oxígeno en el cátodo. La oxidación de hidrógeno sobre Pt es varios órdenes de magnitud más rápida que la reducción de oxígeno [5].

La polarización por activación 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 $\eta_{act} \geq 50 - 100 \text{ mV}$, η_{act} es descrito por la forma general de la ecuación de Tafel.

$$h_{act} = \frac{RT}{anF} \ln \frac{i}{i_o}$$

Donde:

η_{act} es la polarización por activación, α es un coeficiente llamado de transferencia de carga, i es la corriente drenada por la celda, i_0 es la corriente de intercambio, aquella en la que la reacción anódica de un electrodo es igual en magnitud a la reacción catódica del mismo.

La ecuación de Tafel también puede expresarse como:

$$h_{act} = a + b \log i$$

Donde $a = (-2.23RT/anF) \log i_0$ y $b = 2.3RT/anF$. El término b es conocido como pendiente de Tafel, y se obtiene de la pendiente de η_{act} como función de $\log i$.

q Polarización Óhmica

En la región óhmica la pérdida η_{ohm} es casi lineal y se debe casi exclusivamente a contribuciones óhmicas en varias partes de la celda (resistencia de la membrana, resistencia de contacto de la capa catalítica con los colectores de corriente, cables, etc.) [5].

Estas resistencias pueden disminuirse reduciendo la distancia entre los electrodos e incrementando la Conductividad iónica del electrolito.

Los electrodos y electrolito obedecen la ley de Óhm en esta región, por lo tanto estas caídas de potencial pueden expresarse por:

$$h_{ohm} = iR$$

donde i es la corriente que fluye a través de la celda, y R es la resistencia total de la celda, la cual incluye resistencias electrónica, iónica y de contacto. Otra forma de representar este sobrepotencial es:

$$h_r = i \sum r_k$$

Donde r_k es la resistencia específica de cada componente de la celda, incluyendo la resistencia iónica del electrolito, la resistencia de los platos bipolares, la resistencia de las interconexiones y la resistencia al contacto eléctrico.

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 ^[7].

α **Polarización por Concentración**

Mientras que un reactivo es consumido en el electrodo por una reacción electroquímica, hay una pérdida de potencial debida a la incapacidad del material circundante de mantener la concentración inicial de la mayoría del fluido. Es decir, se forma un gradiente de concentraciones. Muchos procesos pueden contribuir a la polarización de concentración: lenta difusión de la fase gaseosa en los poros de los electrodos, solución/disolución de reactivos/productos dentro/fuera del electrolito, o a la difusión de los reactivos/productos a través del electrolito hacia/desde los lugares de las reacciones electroquímicas.

La polarización por concentración se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$h_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left[1 - \frac{i}{i_L} \right]$$

Donde

η_{conc} es la polarización por concentración, i es la corriente drenada por la celda, i_L es la corriente límite ^[8].

2.7 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es una técnica de corriente alterna que constituye en una herramienta muy útil para determinar el comportamiento de sistemas electroquímicos, sobre todo en sistemas complejos donde diferentes fenómenos tienen diferentes constantes de tiempo. La técnica consiste en aplicar un potencial sinusoidal de pequeña amplitud (típicamente 5-10mV para garantizar la linealidad de la respuesta) a un sistema electroquímico en estado estacionario y analizar la respuesta, que presentará una cierta amplitud y una diferencia de fase con relación a la señal aplicada. El análisis cualitativo se realiza a través de gráficos de Bode, amplitud y ángulo de fase en función de la frecuencia, o diagramas de Nyquist, parte imaginaria en función de la parte real de la impedancia ^[9]. A partir de la respuesta es posible aplicar diversos criterios de diagnóstico para interpretar el comportamiento del sistema. Por otro lado, resulta más útil, pero no siempre posible, hacer un modelo del sistema, obtener a partir de éste la impedancia como función de la frecuencia y comparar con los resultados experimentales ^[10].

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios para celdas de combustible, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las dimensiones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancia”.

En algunos casos de estudio que utilizan la técnica de EIS los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancia (L), etc.

Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utiliza corriente alterna (CA) en circuitos. En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) esta dada por la ley de ohm.

$$E = IR$$

En donde E es en Volts, I en amperes y R en ohms. En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente:

$$E = IZ$$

En la ecuación anterior Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohms. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s-1) ^[11].

2.7.1 Elementos Eléctricos Comunes

Los datos de EIS son comúnmente analizados por ajustes a un circuito eléctrico equivalente. Los elementos eléctricos del circuito son principalmente los resistores, capacitores e inductores. Por lo tanto, se describirán en los apartados siguientes.

2.7.1.1 Resistencia y Resistor

La *resistencia* es un elemento que se intercala en un circuito para dificultar el paso de la corriente o para hacer que ésta se transforme en calor ^[12].

La *resistencia* describe la tendencia de un material para impedir el flujo de cargas eléctricas a través de él. La unidad de resistencia, R, es el ohm (Ω). Si un circuito o dispositivo necesita el efecto que produce una cantidad específica de resistencia (como limitar la corriente que pasa a través de él o disipar energía), se emplea un elemento que aumenta la resistencia total del circuito. A ese elemento se le llama *resistor*.

Los resistores (que comúnmente también se llaman resistencias) se fabrican con materiales que conducen la electricidad, pero que poseen una resistencia grande comparada con la resistencia de los alambres y de los contactos. El voltaje instantáneo a través de una resistencia es directamente proporcional a la corriente que pasa a través de él ^[13].

2.7.1.2 Capacitancia y Capacitor

La *Capacitancia* es la cantidad de carga que la configuración puede almacenar por cada volt de diferencia de potencial que existe entre los dos cuerpos.

Si se construye un elemento de circuito de modo que posea deliberadamente un valor determinado de Capacitancia, a ese elemento se le llama *capacitor* ^[13].

2.7.1.3 Inductancia e Inductor

La *inductancia* es aquella propiedad de un dispositivo que reacciona contra un cambio en la corriente que pasa por él. Los *inductores* son componentes diseñados para emplearse en circuitos y resistir cambios de corriente para así efectuar importantes funciones de control. El diseño de los inductores se basa en el principio de que un campo magnético variable induce un voltaje en cualquier conductor en ese campo ^[13].

2.7.1.4 Ecuaciones que relacionan la corriente con el potencial y que muestran la impedancia de los elementos eléctricos comunes.

Para que estos elementos sean útiles en el análisis de un sistema electroquímico, deberán modelar las propiedades físicas y electroquímicas del sistema; por ejemplo, la mayoría de los circuitos contienen un resistor que representa la resistencia de la disolución de la celda. Por lo tanto, se cree conveniente tener algún conocimiento de la impedancia de los elementos de un circuito estándar. En la tabla 2.1 se presentan los elementos comunes de los circuitos eléctricos, así como las ecuaciones que relacionan la corriente con el potencial, y la ecuación de la impedancia para cada elemento.

Tabla 2.1 Ecuaciones que relacionan la corriente con el potencial, y que muestran la impedancia de los elementos eléctricos comunes

Componente	Corriente vs Potencial	Impedancia
Resistor	$E = IR$	$Z = R$
Inductor	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
Capacitor	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

La impedancia de un resistor es independiente de la frecuencia y sólo tiene componente real. Debido a que éste no presenta impedancia imaginaria, la corriente a través del resistor está siempre en fase con el potencial. La impedancia de un inductor incrementa conforme se incrementa la frecuencia. Los inductores tienen sólo componente imaginaria, por lo que las corrientes de los inductores están a 90 grados fuera de fase con respecto al potencial.

El comportamiento de la impedancia contra la frecuencia de un capacitor es opuesto a la de un inductor. La impedancia de un capacitor disminuye conforme la frecuencia aumenta. Los capacitores también tienen sólo componente en la parte imaginaria. La corriente a través del capacitor está fuera de fase -90 grados con respecto al potencial [14].

2.7.2 Elemento de fase constante

A fin de ajustar espectros de EIS con depresión a un circuito eléctrico equivalente, suelen utilizarse “elementos de fase constante” (CPE por sus siglas en inglés)

Un elemento de fase constante es en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos. De manera formal, la impedancia (Z_{CPE}) de un CPE está dada por la siguiente ecuación:

$$Z_{CPE} = Z_0 (j\omega)^{-n}$$

Cuando $n=0$, entonces el CPE es una resistencia con $R=Z_0$. Si $n=1$ el CPE es un capacitor con $C=Z^{-1}$. La impedancia de Warburg es un caso especial y sucede cuando $n=0.5$.

No obstante, ya que el origen físico de la depresión de los semicírculos de EIS, no es claro, el significado del parámetro “n” tampoco se ha podido definir con certeza. Una consideración práctica es que, si en valor de n es mayor a 0.8, entonces el CPE puede ser considerado como un capacitor y por lo tanto la capacitancia puede ser estimada indirectamente a partir de Z_0 .

2.7.3 Presentación de Datos

Las mediciones de EIS de corriente alterna, son similares a las mediciones de los métodos electroquímicos comunes de corriente directa, donde se mide una respuesta en corriente de una celda a un cierto valor de potencial. Sin embargo, en este caso los datos de corriente y potencial son procesados de manera distinta, dificultando a simple vista la interpretación de los resultados.

Esto trae como consecuencia la aplicación de diferentes aproximaciones de los datos obtenidos y por ende, diferentes formas de representarlos para poderlos analizarlos, por lo que los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

- Módulo de impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (ϕ)
- Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y de Bode.

2.7.3.1 Gráfico de Nyquist

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo, corresponde a gráficas $-Z''$ contra Z' muestran las componentes real e imaginaria de la impedancia total de un sistema. El eje de las “Y” es negativo y en impedancia es representada por la impedancia imaginaria ($-Z''$), y cada punto sobre éste es la impedancia a una frecuencia dada y el eje de las “X” es representada por la impedancia real (Z') (anexo 2.1).

2.7.3.2 Gráfico de Bode

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes.

Los gráficos de Bode más comunes son:

- Logaritmo Base 10 del módulo de la impedancia Z' contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
- Ángulo de fase (ϕ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente.

Otras representaciones de Bode muestran los componentes real e imaginario de la impedancia total del sistema, Z' y Z'' respectivamente, en función del logaritmo de la frecuencia (f) (anexo 2.2) ^[11].

2.7.4 Análisis de Resultados

El análisis de la información generada por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que el usuario requiera.

Dos tipos de análisis pueden considerarse:

- Gráfico
- Ajuste de los datos obtenidos, a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes, o modelos reaccionales.

Existen casos en los cuales, la mayoría de la información requerida por el usuario puede ser obtenida mediante la inspección de los gráficos correspondientes conjuntamente con cálculos simples.

2.7.4.1 Análisis Gráfico

A partir de un diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la disolución (R_{sol}), como el límite de alta frecuencia Z' . La suma de la “resistencia a la polarización” (R_p) y R_{sol} es igual al límite de Z' a bajas frecuencias. La Capacitancia del sistema (asociada a la doble capa) C_{dl} , puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de R_p .

Es necesario indicar que, estrictamente, en el ensayo electroquímico de polarización lineal, no es posible separar el valor de R_p del valor de R_{sol} .

Algunas referencias sugieren que el cálculo de C_{dl} puede hacerse en el diagrama de Bode de $|Z|$ contra f .

Un problema que puede presentarse comúnmente en los estudios de EIS es la estimación de parámetros, a partir de datos que no alcanzan el límite de bajas frecuencias y que por lo tanto muestran un semicírculo parcial, Esta situación se presenta cuando la relación RC es grande ^[11].

2.7.4.2 Análisis mediante Circuitos Eléctricos Equivalentes

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos, resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas.

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos.

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de combustible es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales.

En el uso de circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de datos de EIS es necesario considerar que, suelen existir un gran número de configuraciones de circuitos que pueden reproducir, con la misma precisión, la respuesta que se obtiene experimentalmente de una celda electroquímica.

En la actualidad, existen varios programas de cómputo que permiten simular y ajustar datos experimentales de EIS, a la respuesta de impedancia de circuitos eléctricos complejos (diseñados por el usuario) de manera sencilla, mediante diferentes métodos numéricos.

En sistemas reales los datos de EIS, representados en un diagrama de Nyquist, suelen mostrar una depresión por debajo del eje real. Este comportamiento no se ha podido explicar totalmente y suele ser asociado a fenómenos tales como: diseño de la celda no adecuado, rugosidad superficial, porosidad superficial o reacciones que suceden en varios pasos.

A fin de ajustar espectros de EIS con depresión a un circuito eléctrico equivalente, suelen utilizarse “elementos de fase constante” (CPE, por sus siglas en ingles).

2.7.4.2.1 Propiedades Electroquímicas relacionadas con elementos de circuitos eléctricos equivalentes

En electroquímica se manejan ciertas propiedades que pueden modelarse con los elementos de circuitos eléctricos. A continuación se presentan estas propiedades y su relación con algún elemento del circuito eléctrico.

2.7.4.2.1.1 Resistencia del electrolito

La resistencia de la disolución es frecuentemente un factor significativo en la impedancia de la celda electroquímica. Esta propiedad puede modelarse con un resistor y su valor depende de la concentración de los iones, del tipo de iones, de la temperatura y del área geométrica en la cual la corriente es transportada ^[14].

2.7.4.2.1.2 Capacitancia de la doble capa

En la interfase que existe entre un electrodo y su electrolito se forma una doble capa, la cual puede ser modelada con un capacitor. La doble capa se forma con iones de la disolución, los cuales se adhieren a la superficie del electrodo. Las cargas en el electrodo están separadas de las cargas de esos iones, por medio del disolvente que está solvatando a los iones. Debido a las propiedades del plano interno de Helmholtz, la capa de soluto se comporta como un aislante (dieléctrico). Esta separación es muy pequeña, del orden de Ångstroms (Å^0).

Los valores de la Capacitancia de la doble capa dependen de muchas variables, incluyendo el potencial del electrodo, la temperatura, la concentración de los iones, los tipos de iones, las capas de óxidos, la rugosidad del electrodo, la adsorción de impureza, etc. ^[14].

2.7.4.2.1.3 Resistencia a la polarización

Siempre que el potencial de un electrodo es forzado a salir de su valor de circuito abierto, se está polarizando el electrodo. Cuando un electrodo está polarizado, puede causar flujo de corriente vía reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en la superficie del electrodo. La cantidad de corriente está controlada por la cinética de las reacciones y la difusión de los reactivos, ambos desde el electrodo ^[14].

2.7.4.2.1.4 Resistencia de Transferencia de Carga

Una resistencia similar es forzada por una reacción electroquímica sencilla controlada cinéticamente. Esta reacción de transferencia de carga tiene una cierta velocidad. La velocidad depende del tipo de reacción, la temperatura, el potencial y la concentración de los productos de reacción ^[14].

2.7.5 Instrumentación

La instrumentación electrónica básica, que permite obtener espectros de impedancia de un sistema electroquímico está construida por un generador de señales, el cual puede aplicar señales sinusoidales, en un amplio rango de frecuencias, conectado a un potencióstato de alta velocidad de respuesta y sensibilidad (ver figura anexo 2.3). El potencióstato aplica la señal sinusoidal correspondiente al electrodo de trabajo en la celda electroquímica. La respuesta del electrodo mediada por el potencióstato es alimentada a un analizador de funciones, el cual determina la respuesta de impedancia y el ángulo de fase correspondiente a cada frecuencia estudiada.

La tecnología actual permite realizar estudios de EIS en sistemas electroquímicos con relativa sencillez. Los programas de cómputo disponibles simplifican considerablemente la operación de los equipos electrónicos y, en general, requieren únicamente de la definición de unos cuantos parámetros por parte del usuario.

Lo anterior ha hecho que la obtención experimental de espectros de impedancia sea relativamente sencilla ^[10]. En el anexo 2.3 se representa esquemáticamente la instrumentación utilizada en estudios de EIS

2.7.6 Consideraciones para las mediciones de EIS en celdas electroquímicas

A partir de la respuesta es posible aplicar diversos criterios de diagnóstico para interpretar el comportamiento del sistema, teniendo presentes las consideraciones más comunes en la cual se llevan a cabo las mediciones de impedancia

2.7.6.1 Rango de Frecuencia

Es recomendable que el rango de frecuencias usado sea lo más amplio posible. Idealmente esto implica un rango de 6 7 décadas (por ejemplo 10^{-2} a 10^5), si se utilizarán herramientas matemáticas como el análisis de Kramers-Kroning (KK). No obstante, en muchos sistemas no permiten hacer un análisis en un rango extenso de frecuencias, sin obtener una cantidad de ruido considerable.

Un posible criterio para definir el rango de frecuencias, puede provenir de la necesidad de que la componente imaginaria de la impedancia (Z'') se aproxime a 0, a altas y a bajas frecuencias, en un diagrama de Nyquist, esto no es muy recomendable.

En algunos casos, es recomendable utilizar inicialmente un rango de frecuencias amplio, que permita determinar el tiempo en el cual puede obtenerse un espectro representativo y definir si es posible despreciar datos a bajas frecuencias, en experimentos posteriores ^[11].

2.7.6.2 Linearidad

La teoría que fundamenta la técnica de EIS se soporta en teorías lineales. No obstante, los procesos electroquímicos son, estrictamente, no lineales. Lo anterior implica que, para que la teoría que soporta la técnica de EIS pueda ser utilizada en el estudio de procesos electroquímicos, la amplitud de la señal que se use debe de mantenerse lo suficientemente pequeña de manera que la linealidad requerida se cumpla. Para lograr lo anterior, se recomienda generalmente el uso de una amplitud de 10 mV. Un análisis más detallado requeriría determinar la respuesta del sistema a diferentes amplitudes y determinar si la linealidad del sistema se conserva ^[11].

2.7.6.3 Señales Espurias

La técnica de EIS es particularmente sensible a la presencia de señales espurias que pueden alterar las mediciones. De acuerdo a lo anterior, se debe prestar particular atención a las conexiones eléctricas, a un adecuado sistema de tierras y a un buen diseño de celda experimental (celda electroquímica). Un correcto diseño de la celda electroquímica puede ayudar a aliviar problemas con señales espurias. El factor más importante en las mediciones de EIS es obtener una distribución de corriente uniforme sobre la superficie del electrodo de trabajo. Algunos puntos que permiten obtener un diseño de celda adecuado son:

- a) El electrodo de trabajo y el contra electrodo (electrodo auxiliar) deben de estar dispuestos simétricamente, de tal manera que se obtenga una distribución de corriente uniforme.

- b) La punta capilar del electrodo de referencia debe colocarse lo suficientemente cerca de la superficie del electrodo de trabajo, para que permita compensar la caída óhmica de la disolución y que no altere la distribución de corriente uniforme.
- c) Con el fin de disminuir la resistencia asociada al electrodo de referencia, la punta capilar usada debe ser preferentemente recta y corta. Así mismo, debe evitarse una punta capilar de calibre fino.
- d) Debido a la necesidad de mantener la amplitud de la señal de entrada en un valor muy pequeño, para asegurar la linealidad del sistema, es posible que señales eléctricas externas pueden alterar los resultados del sistema. Lo anterior hace necesario un aislamiento cuidadoso, tanto de los componentes electrónicos usados, como de todas las conexiones eléctricas ^[11].

2.7.6.4 Número de Datos

Entre mayor es el número de frecuencias en un espectro de impedancia, tanto mayor es la exactitud de cualquier análisis de datos. No obstante el tiempo total requerido para la obtención de los datos se incrementa. En general es recomendable obtener entre 7 y 10 puntos por década de frecuencia, lo cual representa una relación adecuada entre exactitud y tiempo para la mayoría de los casos.

2.7.6.5 Promedio de la Señal

Este parámetro comúnmente no es considerado por el usuario, y existen diferentes opciones para promediar la señal del sistema. Este procedimiento suele denominarse “tiempo de integración” debido a que el cálculo de la impedancia involucra la integración de la respuesta de corriente en un cierto número de ciclos. Entre mayor es el número de ciclos alternos que son promediados para la obtención de un punto, menor el ruido que se obtenga. No obstante, a mayor número de ciclos mayor es el tiempo necesario para obtener el espectro del sistema de impedancia.

2.8 Referencias

- 1.- James Larminie, & Andrew Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", Ed. John Wiley & Sons, Ltd. Inglaterra. (2001).
2. M. Gattrell, B. MacDougall., "Reaction mechanisms of the O₂ reduction/evolution reaction", in Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Edited by Vielstich W., Gasteiger H. A, Lamm A, (2003), John Wiley & Sons, England, Chapter 30, Volumen 2.
- 3.- N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele. Annu. Rev. Mater. Res 33 (2003) 183-213.
- 4.- T. Mennola., "Design and experimental characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells", Department of Engineering Physics and Mathematics. Tesis de maestría, HELSINKY UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (2000).
- 5.- R. Ornelas, A. Maggiore, M. Tettamanti, "Producción Industrial de Celdas de Combustible", Memorias del XIV Congreso Iberoamericano de Electroquímica (SIBAE) y del XV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ), México (2000).
- 6.- E.R. González, E. A. Ticianelli, H. M. Villullas, "Electroquímica y Electrocatálisis", Vol. 1b, Editado por Nicolás ALONSO-VANTE. Buenos Aires (2003).
- 7.- S. Rivas, "Diseño y Construcción de un stack de celdas de combustible de membrana de intercambio de protones", Tesis de Maestría, Departamento de Electroquímica, CIDETEQ S.C. México, (2004).
- 8.- Juan A. López Sastre, J. Israel Díaz García y Cristina Romero-Ávila García, "La pila de Combustible", Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial, Universidad de Valladolid, (2004).
- 9.- Nicolas Alonso Vante, Electroquímica y Electrocatálisis, Vol 1b, Buenos Aires (2003)
- 10.- Gonzalez ER. Ticianelli, J. Electrochem soc. 145 2307 Pérez, J., EA (1988).
- 11.- J. Genesca, R Duran, Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, México, (2002).
- 12.- Diccionario de la lengua española, Grupo Editorial Océano, México (1990).

13.- Stanley Wolf, Richard F.M. Smith Guía para mediciones electrónicas y prácticas de laboratorio, Prentice –Hall Hispanoamericana, S.A. México, D.F. (1992).

14.- Isaura García Maldonado, tesis de maestría, UAMI, julio, 2004.

CAPITULO III

DESARROLLO

EXPERIMENTAL

3.1 Desarrollo Experimental

En este capítulo se presentan primordialmente dos secciones, la primera sección describirá en forma práctica el desarrollo experimental llevado a cabo para la fabricación del MEA, el material utilizado y las condiciones experimentales.

En la segunda sección se presentan las condiciones de operación, material y equipo utilizado para la caracterización de una monocelda de 5cm^2 .

3.2 Membrana de Nafion

La membrana de electrolito polimérico es un sólido, polímero orgánico usualmente es un ácido poli[perfluorosulfónico]. Una membrana típica como el Nafion® presenta tres regiones características:

- 1) Teflon, esqueleto fluorocarbonado, cientos de unidades $-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$ repetidas de a todo lo largo.
- 2) Cadenas laterales, $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, las cuales conectan el esqueleto molecular a la tercera región
- 3) Cúmulos iónicos los cuales consisten de ácido sulfónico, SO_3-H^+ .

En la figura 3.1 se presenta la estructura de la membrana de nafion y en el anexo 3.1 podemos observar el transporte de los iones dentro de la membrana

Mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se determinó la resistencia de la membrana (nafion 115), utilizando una celda de Devanathan que contenía una disolución de ácido sulfúrico (anexo 3.2).

Las membranas utilizadas para la elaboración de los ensambles fueron marca Nafion 115, de la compañía Dupont.

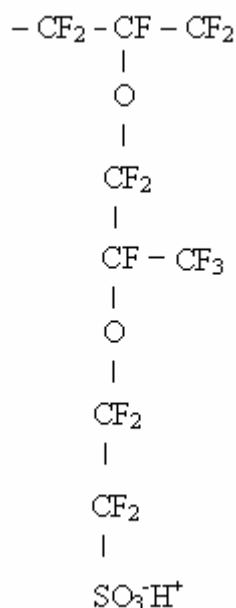


Figura 3.1. Estructura de la Membrana de nafion.

3.3 Preparación de MEA's

Los ensambles membrana electrodo son conocidos comúnmente como MEA, este componente es el corazón de una celda tipo PEM, ya que es básicamente la celda electroquímica, y por lo tanto el sitio donde el combustible es transformado en electricidad. A continuación se describe paso a paso el desarrollo experimental así como las condiciones para la realización del ensamble. Los ensambles que se realizaron fueron de 5 cm² utilizando como difusores papel toray.

3.3.1 Tratamiento químico del nafion

El tratamiento químico del nafion también llamado membrana se hace activándolo mediante baños de ebullición para eliminar algunas impurezas que pueda contener y prepararlo para el transporte iónico.

Los pasos que se siguieron para la activación del nafion son los siguientes ^[1]:

- Baño de ebullición en disolución de peróxido (H₂O₂) al 3% para eliminar grasas e impurezas orgánicas presentes en el nafion.

- Baño de ebullición en disolución de ácido sulfúrico 0.5 molar (H_2SO_4 0.5M), este baño se hace para garantizar que la membrana este protonada (activación de los grupos sulfónicos).
- Baños de ebullición en agua desionizada este baño se hace con la finalidad de limpiarla de los excesos de las disoluciones del procedimiento anterior.

Los baños de ebullición se realizan a una temperatura aproximadamente de 80°C durante 1 hora. Después de llevar a cabo el procedimiento anterior de activación, la membrana se almacena con agua desionizada ($18\text{ M}\Omega$), a temperatura ambiente para mantenerla hidratada hasta su uso posterior. En la figura 3.2 podemos ver esquemáticamente el procedimiento para la activación de la membrana.

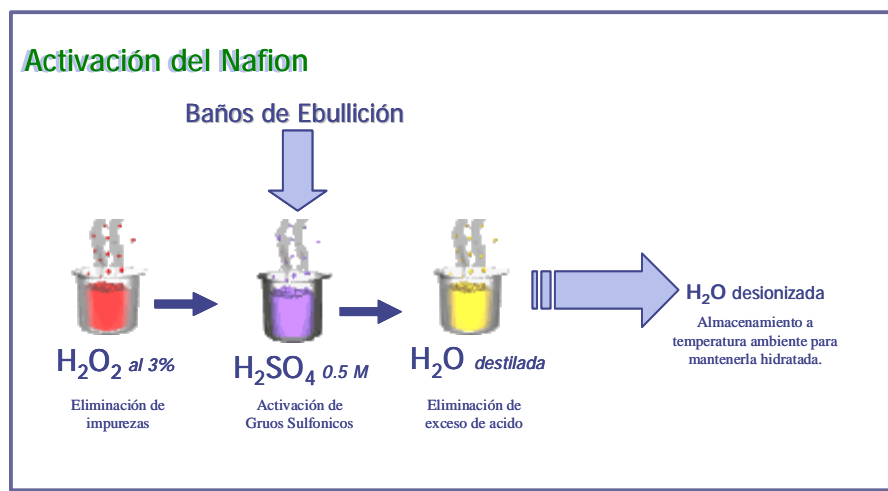


Figura 3.2. Procedimiento para Activación del Nafion

3.3.2 Preparación de mezcla electrocatalizadora

La preparación de la mezcla electrocatalizadora que formará los electrodos en ambos lados de la membrana fue mediante método de spray, y este método se define por la homogeneidad de la tinta a aplicar. El método bien aplicado permite una distribución homogénea del electrocatalizador y del material soporte (en este caso carbón), así como la correcta formación de polímero desde el electrodo hacia la membrana, facilitando así las reacciones anódicas y catódicas.

La carga de electrocatalizador utilizada fue 25mg de vulcan al 20% de Pt (marca ETEK), se le agregaron 40 μ l de disolución de nafion al 5% (marca comercial) y 1ml de alcohol isopropílico, el alcohol se utiliza con la finalidad de diluir la mezcla y poder realizar el depósito, se mezcló todo en un vial y teniendo esta mezcla se introdujo el vial en un ultrasonido aproximadamente por 3 o 4 minutos para homogeneizar perfectamente la mezcla. Esta mezcla se realiza para cada electrodo respectivamente (ánodo y cátodo).

3.3.3 Aplicación de capa electrocatalizadora

Una tinta correctamente homogeneizada facilitará la aplicación de la misma. Por otra parte, esta misma tinta varía sus propiedades reológicas dependiendo de su composición, lo cual habrá de tener impacto en el desempeño debido a que demasiado electrocatalizador podría formar conglomerados que enmascaren las superficies de sitios electrocatalizadores, un exceso de polímero o catalizador puede tapan los poros de la estructura del electrodo y por lo tanto evitar un fácil acceso a los sitios de reacción. Por si ello fuera poco, demasiada presencia de polímero en la tinta, puede producir un electrodo poco conductor debido a la naturaleza aislante del polímero.

La mezcla electrocatalítica se depositó con un aerógrafo de la marca Badger modelo 350 (figura 3.3), mediante la técnica de aspersion (método de spray), se utilizó nitrógeno como propelente a una presión de 20 psi, con una distancia aproximada de 15 cm entre el aerógrafo y la membrana. El aerógrafo se sostiene manualmente en forma perpendicular a la superficie de la membrana y haciendo el depósito con movimientos de izquierda a derecha, buscando un depósito uniforme sobre toda la superficie y evitando los conglomerados en la misma, en la figura 3.4 podemos observar el depósito de la tinta electrocatalizadora en la membrana nafion 115.



Figura 3.3. Airbrush Badger Modelo 350

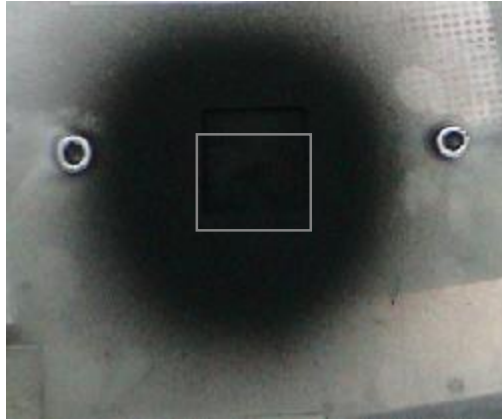


Figura 3.4. Foto del depósito de la tinta electrocatalizadora en la membrana

Una vez obtenido el depósito del electrocatalizador en la membrana de nafion 115, se colocó entre 2 placas de acero inoxidable y se prensó a una presión de 5000 kgf durante 60 segundos y a una temperatura de 135 ° C (275 ° F), método utilizado en el IIE (Instituto de Investigaciones Eléctricas). con una prensa hidráulica (figura 3.7)

Después de haber prensado se retira de la prensa y fuera de ésta se deja enfriar y se retira de las placas de acero inoxidable. En la figura 3.5 podemos observar el depósito del electrocatalizador en la membrana después de ser prensado en la prensa hidráulica.

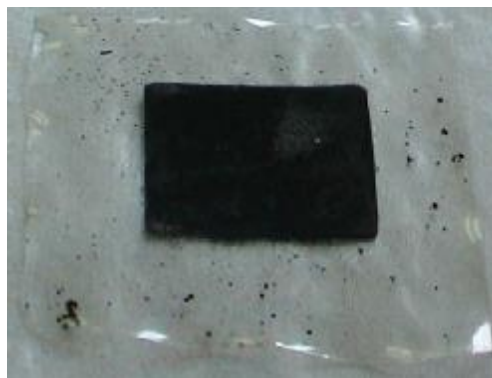


Figura 3.5. Deposito de la membrana y electrocatalizador después de ser sinterizado

Se caracterizó la estructura de las capas electrocatalizadoras mediante micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), la cual nos puede proporcionar información sobre aspectos como: tamaño de grano componentes, homogeneidad en la distribución de las mismas, morfología de la película (por ejemplo tamaños de conglomerados), aspecto general de la porosidad, espesor de las capas.

En la figura 2.6 se muestra una micrografía a 100 y 1000 aumentos de un área lisa del depósito de la membrana y el electrocatalizador. En el anexo 3.3 se muestran las Fotomicrografías del catalizador depositado en la membrana donde se observan tres zonas diferentes.

La información anterior es útil durante el establecimiento de las condiciones de aplicación de la tinta electrocatalizadora y aunado a la información proporcionada por técnicas electroquímicas, dichas condiciones pueden ser evaluadas y optimizadas.

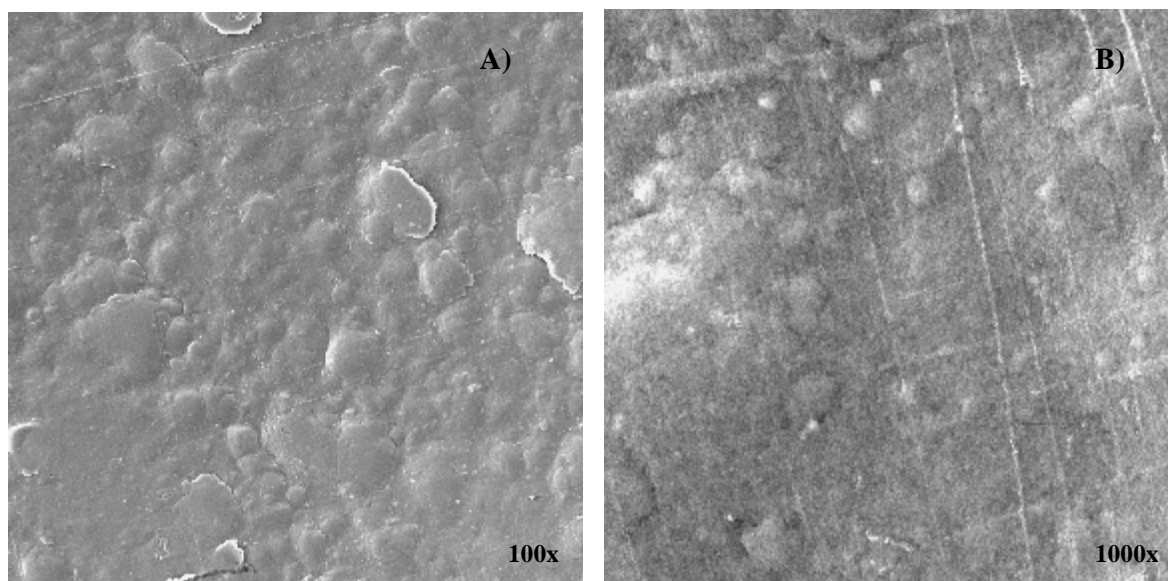


Figura 3.6 Fotomicrografías del catalizador depositado en la membrana

3.3.4 Prensado de ensambles membrana-electrodo

La temperatura y tiempo de prensado influyen enormemente en los aspectos del MEA así como grado de prensado del polímero dentro de la capa electrocatalizadora, espesor de la misma, porosidad (aspectos que definen la accesibilidad de gases reactivos a los sitios de reacción).

Los difusores utilizado para la fabricación del MEA son Papel Toray (figura 3.7) y las características de dichos difusores se presentan en la tabla 3.1.

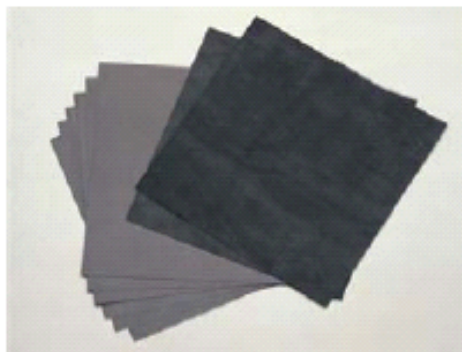


Figura 3.7 Difusores techoquip utilizados para la manufactura del MEA

Tabla 3.1. Características del Difusor

Difusor	Teflon	Densidad	Espesor
	% en peso	g/cc	mm
Papel Toray (techoquip)	60	0.49	0.26

El prensado de la membrana-electrocatalizador-difusor se realizó haciendo uso de la prensa hidráulica (figura 3.8) con platos calientes. Para incrementar la adhesión del difusor al electrodo se hizo el difusor ligeramente mayor al MEA, y en las orillas se rocío un poco de nafion líquido. Teniendo esto se puso el MEA entre 2 placas de acero inoxidable y se introdujo a la prensa a una presión de 500 kgf durante 90 segundos y una temperatura de 135 ° C (275 ° F), método utilizado en el IIE. Después de haber realizado el prensado se retiran de la prensa y se deja enfriar fuera de ésta. En la figura 3.9 podemos observar el ensamble membrana-electrodo (MEA) finalmente manufacturado para su evaluación y caracterización en la celda de combustible unitaria tipo PEM (figura 3.10).

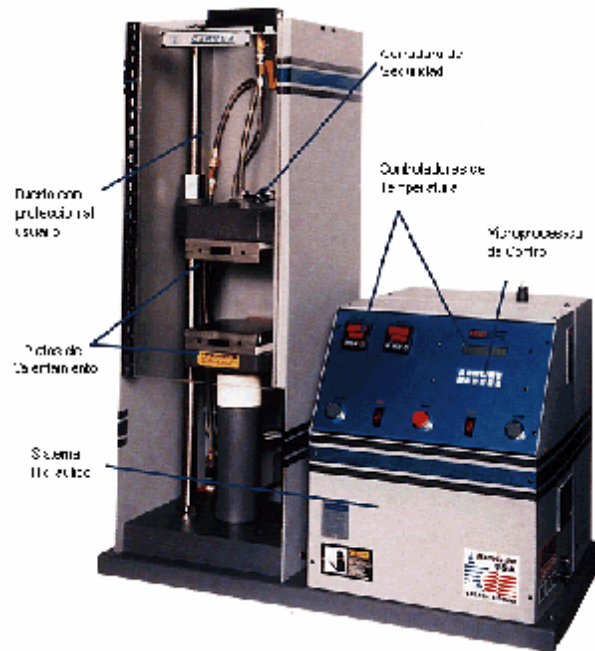


Figura. 3.8. Prensa hidráulica para sinterizado de ensambles

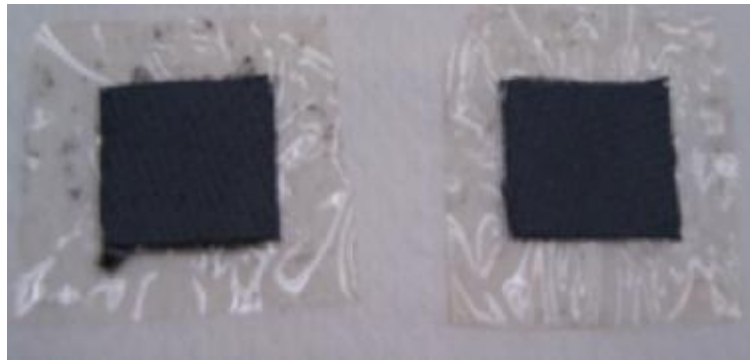


Figura 3.9 MEA's manufacturados

3.4 Construcción de la celda unitaria

Los electrodos, electrolitos y materiales separados utilizados en celdas de combustible son, en general, evaluados en las llamadas celdas unitarias que son celdas de pequeñas dimensiones (~5-50 cm² de área efectiva) que contienen solamente un par de electrodos y un electrolito.

Las MEA's son colocadas entre dos bloques de grafito que tienen canales para la circulación de los gases reactantes (anexo 3.4). Es necesario incluir espaciadores o selladores (anexo 3.5) para impedir una comprensión indebida del sistema membrana/electrodo cuando el conjunto es comprimido entre placas terminales de aluminio (anexo 3.6)

Estas placas tienen entradas tanto para los gases reactantes (hidrógeno y oxígeno) presentes en las reacciones de la celda como para la toma de corriente eléctrica. La figura 3.10 se muestra una celda de combustible unitaria de electrolito polimérico sólido.

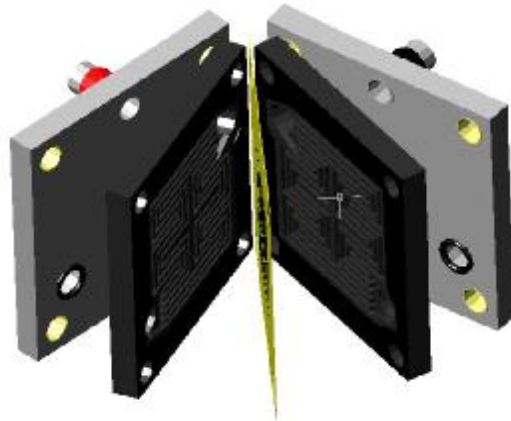


Fig. 3.10 Celda de combustible unitaria de electrolito polimérico sólido

3.5 Condiciones y control de operación de la celda unitaria

El desempeño de la celda unitaria es típicamente evaluado en condiciones de operación ambientales reales, las cuales también definen la eficiencia que esta tecnología presenta en una aplicación práctica. Este desempeño es típicamente evaluado bajo condiciones “ideales” en las cuales la celda es demandada con cierto voltaje y su corriente es medida bajo condiciones de estado estable, esto es, sin considerar los transitorios que una carga pudiera provocar en condiciones reales.

Se alimentó al ensamble un flujo simétrico de H_2 (seco) y O_2 , a 15 psi de presión en ambos electrodos y con una temperatura ambiente (entre 24 y 26 °C aproximadamente). La caracterización electroquímica de la monocelda se realizó mediante la elaboración de curvas de polarización y mediciones de impedancia, para la realización de estos experimentos se usó la interfase electroquímica Solartron® 1287 y un analizador de respuesta en frecuencia Solartron® 1260 (figura 3.11), la amplitud de la señal de corriente alterna fue de 10 mV, con un rango de barrido de frecuencias de 0.1Hz a 100000Hz para el potencial de circuito abierto, y para los demás potenciales el rango de frecuencias fue de 1Hz a 100000Hz.

Las variables de operación (Presión y Temperatura) se controlaron mediante los equipos Electrochem® ECL-150 y MTS-150 (figura 3.12).



Figura 3.11. Interfase electroquímica analizador Solartron® 1260 y analizador Solartron® 1287



Figura 3.12. Equipo para el control de operación de las CCEPS, Electrochem® ECL-150 y MTS-150

3.6 Diseño experimental

Los diseños factoriales se usan ampliamente en experimentos que incluyen varios factores cuando es necesario estudiar el efecto conjunto de estos sobre una respuesta. El diseño 2^k proporciona el menor número de experimentos con las que pueden estudiarse k factores en un diseño factorial completo. El diseño experimental utilizado es factorial del tipo 2^2 con puntos centrales y aleatoriedad, en el que las únicas variables fueron presión y temperatura. El Diseño experimental factorial utilizado en la experimentación se muestra en la tabla 4.1, y se obtuvo con un paquete de computación de análisis estadístico llamado JMP 4. En la tabla 3.2 se enlistan las combinaciones de valores para cada experimento, el orden sucesivo en que fueron realizadas y las réplicas experimentales de cada condición.

Antes de cada experimento se drenaba la celda para eliminar el agua que pudo haber quedado en los canales de flujo. Este diseño únicamente se utilizó para la evaluación del ensamble membrana electrodo

Tabla 3.2. Diseño Experimental Factorial

Experimento	Temperatura °C	Presión psi
Exp. 1	30	20
Exp. 2	80	60
Exp. 3	80	60
Exp. 4	80	20
Exp. 5	30	20
Exp. 6	30	60
Exp. 7	30	60
Exp. 8	30	20
Exp. 9	80	20
Exp. 10	54	42
Exp. 11	30	60
Exp. 12	80	20
Exp. 13	54	42
Exp. 14	54	42
Exp. 15	80	60

3.7 Modelo semiempírico utilizado para la evaluación de los resultados experimentales

3.7.1 Modelo de Srinivasan

En los experimentos planteados en la tabla 3.2 se analizó la respuesta al desempeño del ensamble membrana-electrodo, mediante la ecuación (1) que corresponde al modelo semiempírico de Srinivasan ^[2]:

$$E = E_0 - b \log i - R * \left(\frac{i}{1000} \right) \quad (1)$$

Donde E es potencial de la celda, E_0 es el potencial de circuito abierto, b (V/dec) es la pseudopendiente de Tafel, i es la corriente de la celda, y R (Ohms) la resistencia. La ecuación antes mencionada requirió de parámetros de peso para poder lograr un buen ajuste a la curva, por lo que la corriente se divide entre mil.

Los valores de E_0 son medidos directamente de la celda una vez drenada, y a continuación la carga electrónica demanda un potencial a la celda y se mide la corriente generada por la misma. Con base a los datos obtenidos de E_0 y potencial (V) vs corriente (A) se efectuó un ajuste no lineal de la ecuación (1), obteniéndose los datos de pendiente de Tafel (b) y la resistencia (R). El ajuste lineal se realizó con el programa de computación de Origin Versión 6.

3.8 Referencias

- 1.- Hernández Mendoza M. "Evaluación de ensambles membrana electrodo de una celda combustible tipo PEM", Tesis de maestría, CIDETEQ (2004)
- 2.- Srinivasan, E. A. Tiacianelli, C. Derouin, A. Redondo J. Power sources, 22, (1988) 359.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y

DISCUSIÓN

4.1 Resultados y Discusión

En este capítulo se describirán los resultados experimentales obtenidos de la caracterización de una monocelda de 5cm^2 , mediante curvas de polarización y espectros de impedancia electroquímica. Se presentan dos secciones: la primera parte consistió en determinar la influencia sobre la operación de la celda de las variables temperatura y presión mediante curvas de polarización, y en una segunda parte, en condiciones de operación normal de la monocelda, se realizaron espectros de impedancia para determinar las contribuciones de los diferentes procesos.

4.2 Resultados Experimentales de la Evaluación del Ensamble membrana-electrodo

4.2.1 Variación de la Presión y Temperatura

En la primera fase experimental fue estudiada una monocelda que utilizaba un ensamble membrana-electrodo construido en esta experimentación con Papel Toray como difusor (ver capítulo 3, sección 3.3.4), y fue operada con base en el diseño experimental factorial mencionado en capítulo experimental, teniendo como variables únicamente la presión de los gases y la temperatura de la celda. En esta sección discutiremos las curvas de polarización, el cuadro experimental y los parámetros electrocinéticos de cada experimento.

4.2.1.1 Análisis de las Curvas de Polarización con base en el Diseño Estadístico

Las curvas de polarización experimentalmente obtenidas se presentan en las Figuras 4.1, 4.2, 4.3, y son presentadas en esta forma para facilitar la interpretación. En las curvas de polarización obtenidas se observa la zona de sobrepotencial de activación ^[1], ^{2]} aproximadamente a potenciales mayores a 0.8 V.

Esta zona está controlada por la cinética de la reacción de reducción de oxígeno, por lo que la dependencia del potencial con la corriente sigue un comportamiento establecido por la ecuación de Tafel, es decir, el potencial varía de manera lineal con el logaritmo de la corriente. A potenciales menores a 0.8 V la respuesta de corriente está dominada por los efectos óhmicos debidos a la resistencia eléctrica de los materiales conductores, y a la resistencia al transporte de iones en la membrana. En esta región de potenciales es posible que las propiedades de la membrana determinen la respuesta de la celda, por lo que se realizó un estudio de impedancia de la celda, presentado en la segunda fase experimental.

La interpretación de los resultados del diseño de experimentos es difícil ya que en las mismas condiciones la respuesta de la celda es muy diferente, por ejemplo el experimento 1 y 5 tienen la misma presión de 30 psi y temperatura de 30°C, pero la potencia máxima en una es el doble que la otra. Otro ejemplo de una respuesta diferente de la celda a pesar de tener las mismas condiciones, son los experimentos 2, 3 y 15 donde la potencia máxima fluctúa entre 1.1 a 1.3 Wcm⁻². Una explicación de que en los primeros experimentos se observe un mayor desempeño es que el drenado no deshidrata la membrana totalmente, y permite que el agua formada sea utilizada inmediatamente por la membrana y no se acumule, y al transcurrir la experimentación si existe esta acumulación de agua que disminuye el desempeño. El último ejemplo que describiremos de cómo influye la historia de la celda en su rendimiento se muestra en las figuras 4.1 y 4.2, y se refiere a que el experimento 8 tiene tres veces mayor potencia máxima que el experimento 5, a pesar de tener las mismas condiciones, y quizás la diferencia se deba a que en el experimento 4 a 80 ° C y baja presión se formó un exceso de agua, y a pesar del drenado posterior la membrana no se deshidrató como en otros experimentos, por lo tanto el ensamble se activó para el experimento 8. Se considera que los resultados de las curvas de polarización son confiables, y que las variables fueron controladas adecuadamente, sin embargo el comportamiento diferente de las curvas de polarización a una misma condición experimental se debe a la historia de operación de la celda.

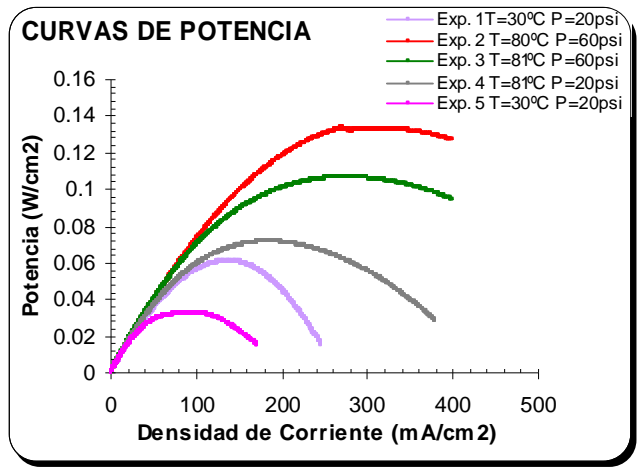
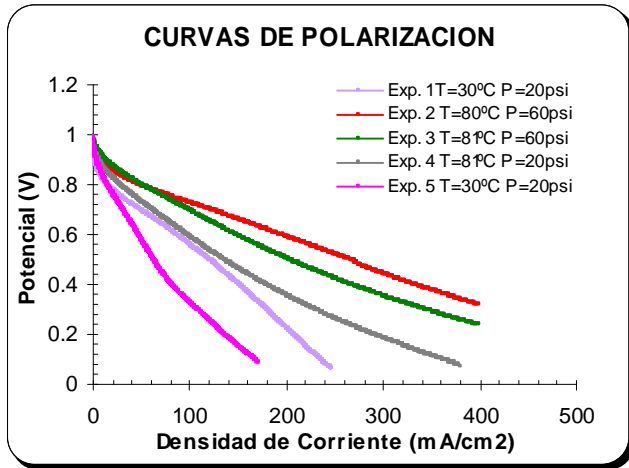


Figura 4.1 Curvas de polarización de una celda de combustible tipo PEM de 5 cm²

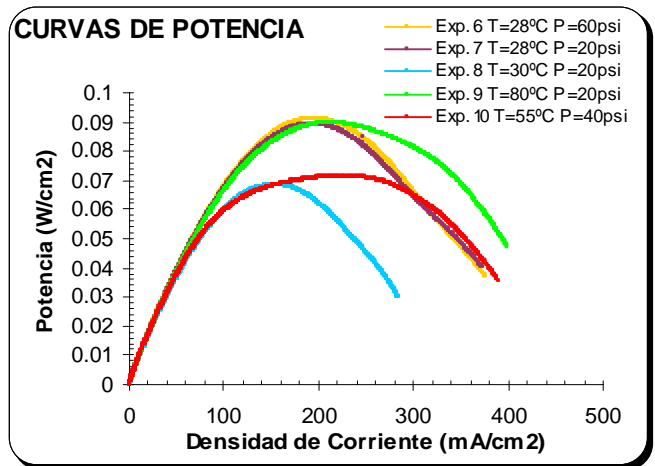
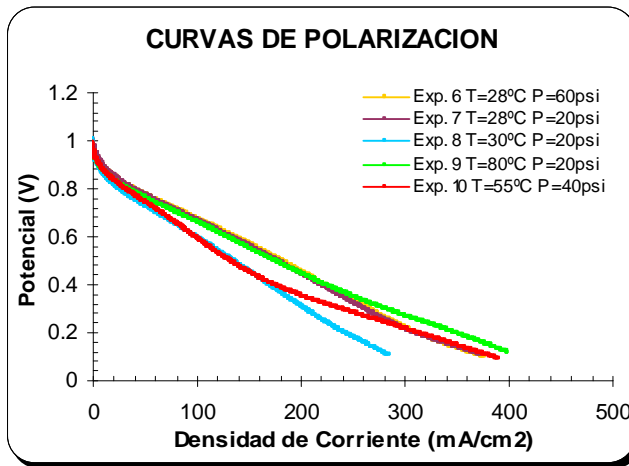


Figura 4.2 Curvas de polarización de una celda de combustible tipo PEM de 5 cm²

En la figura 4.3 el comportamiento de la celda observado es el que comúnmente está reportado en la literatura [4, 5], es decir, a mayor temperatura y presión mayor rendimiento, por ejemplo el experimento 15 de mayor temperatura y presión tiene aproximadamente un 30% mayor potencia máxima que la curva 14 de menor presión y temperatura, por lo que consideramos que los primeros diez experimentos permitieron llegar a la celda a un estado de activación del ensamble constante con el tiempo.

La temperatura de operación de una celda para una aplicación comercial estará alrededor de 80° C, sin embargo en nuestra experimentación se puede observar que mientras la celda se calienta para llegar a esa temperatura su desempeño será circunstancial ya que depende de la historia de la celda, situación no mencionada comúnmente en la literatura [4, 5], ya que en general solamente se menciona que el desempeño aumenta con la temperatura.

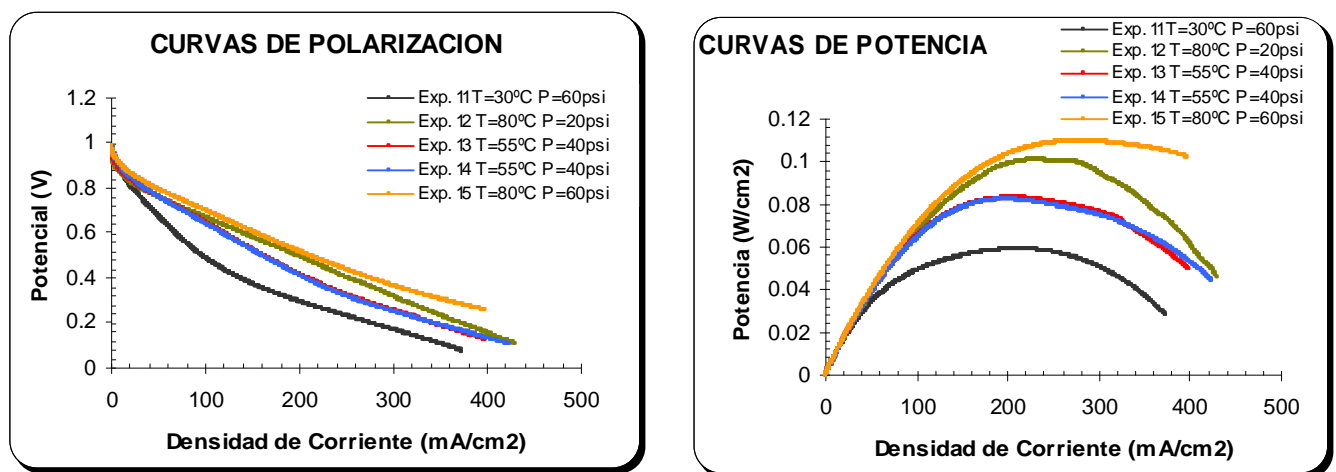


Figura 4.3 Curvas de polarización de una celda de combustible tipo PEM de 5 cm²

Los resultados obtenidos sugieren que los tiempos a esperar para que la celda brinde una potencia estable para una aplicación concreta serán diferentes para cada presión y temperatura de operación, ya que dependen cada vez del uso anterior. Con relación a este fenómeno es necesario desarrollar una metodología de uso mediante automatización, que permita que la celda opere en condiciones estables, y que a su vez aseguren una rápida puesta en marcha de ciclos sucesivos de uso.

En la figura 4.4 se presentan los experimentos clasificados en conjunto según la temperatura a dos presiones diferentes. Se observa que el desempeño de la celda depende de la historia de la misma, situación comentada anteriormente, sin embargo considerando zonas de rendimiento, el rendimiento aumenta con la temperatura [4, 5].

En conclusión los resultados obtenidos del diseño experimental dependen tanto de las condiciones de operación de la celda, como de la historia de los experimentos realizados anteriormente, a pesar del drenado inicial de cada experimento.

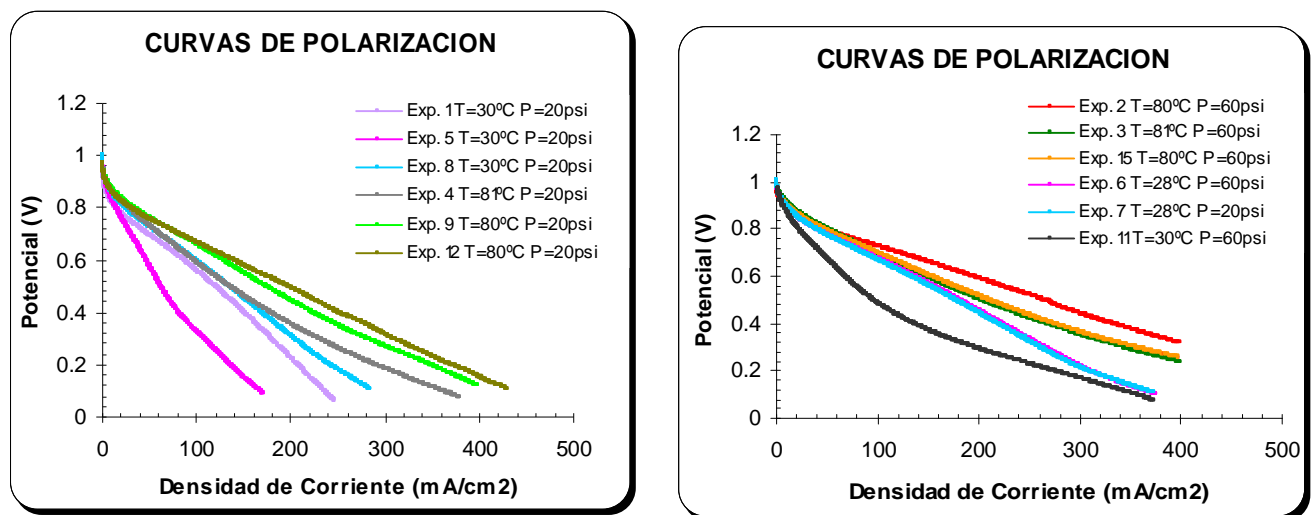


Figura 4.4 Curvas de polarización de una celda de combustible tipo PEM de 5cm² clasificadas respecto a la presión

La tabla 4.1 muestra las condiciones experimentales en la cual se llevó a cabo cada experimento, dichas condiciones están basadas en un diseño experimental factorial. Los diseños factoriales se usan cuando es necesario estudiar el efecto de un conjunto de ciertas variables sobre una respuesta, en nuestro caso las variables son presión y temperatura, y la respuesta es la potencia eléctrica de la celda. En esta investigación no se efectuó un análisis estadístico riguroso, ya que en investigaciones anteriores [3] se observó que la zona de activación se ve influida por la temperatura y que la zona óhmica está afectada por la presión, y que estas variables no tienen un efecto combinado entre ellas. Los resultados experimentales del diseño experimental factorial (Sección 3.6.) permite concluir que la historia de la realización de los experimentos, o de la operación de una celda, es muy importante para el desempeño de la misma.

En la tabla 4.1 se muestran los parámetros b y R del modelo de Srinivasan de las curvas de polarización presentadas anteriormente. En los experimentos de M. E. Hernández ^[3], S. V. Rivas ^[6] y T. Mennola ^[7], se reportó que si el potencial de la celda a circuito abierto es menor a 0.9 V, existen problemas en el armado de la celda, por ejemplo mal ensamble por empaques, cruzamiento de los gases etc. Por lo anterior podemos afirmar que la celda utilizada en esta investigación fue armada correctamente, ya que el potencial de E_0 (tabla 4.1) esta en el intervalo de 1 a 0.96 V. La pseudopendiente de Tafel b (tabla 4.1) varia de 0.065 a 0.140 (V/dec) por lo que está en el orden de magnitud de lo reportado en literatura ^[4] para este parámetro. El parámetro b para una celda combustible tipo PEM se considera que esta relacionada con el rendimiento del electrocatalizador, que en esta experimentación fue Pt. Por lo anterior este parámetro indica que el electrocatalizador de Pt fue preparado aceptablemente para este ensamble. Se considera que la zona de activación en los experimentos presentó un comportamiento similar, y como se mencionó anteriormente está dominada por la cinética de la reacción de reducción de oxígeno.

La variación de R (tabla 4.1.) podría indicar que dicho parámetro incluye varios procesos (por ejemplo difusión) y no solo contribución de carácter óhmico. Cabe aclarar que se varió simultáneamente las dos variables, tanto presión (P) y temperatura (T), y los resultados se presentan en un gráfico 3D (figura 4.5), además se presentan otros dos gráficos de las variables, en proyecciones de 2 planos para mayor facilidad de interpretación, figura (4.6 y 4.7).

Tabla 4.1. Parámetros del modelo de Srinivasan

Exp.	Condiciones Experimentales	E_0 (V)	b (V/dec)	R (ohms/cm ²)	r^2
Exp. 1	T = 30°C				
	P = 20psi	0.9634	0.0658	2.9006	0.9893
Exp. 2	T = 80°C				
	P = 60 psi	0.975	0.0631	1.2312	0.9972
Exp. 3	T = 81°C				
	P = 60 psi	0.9901	0.0728	1.5068	0.9962
Exp. 4	T = 81°C				
	P = 20 psi	0.9747	0.0981	1.8371	0.9930
Exp. 5	T = 30°C				
	P = 20psi	0.9907	0.1236	3.9360	0.9882
Exp. 6	T = 28°C				
	P = 60 psi	0.9982	0.0653	2.0013	0.9968
Exp. 7	T = 28°C				
	P = 60 psi	1.0071	0.0740	1.9783	0.9967
Exp. 8	T = 30°C				
	P = 20 psi	1.0051	0.0886	2.4205	0.9912
Exp. 9	T = 80°C				
	P = 20 psi	0.9705	0.0745	1.6993	0.9970
Exp. 10	T = 55°C				
	P = 40 psi	0.9911	0.0994	1.8167	0.9690
Exp. 11	T = 30°C				
	P = 60 psi	0.9739	0.1418	1.5918	0.9751
Exp. 12	T = 80°C				
	P = 20 psi	0.9732	0.0767	1.5457	0.9968
Exp. 13	T = 55°C				
	P = 40psi	0.9522	0.0710	1.7324	0.9940
Exp. 14	T = 55°C				
	P = 40 psi	0.9822	0.0927	1.6365	0.9917
Exp. 15	T = 80°C				
	P = 60 psi	0.9883	0.0743	1.4440	0.9966

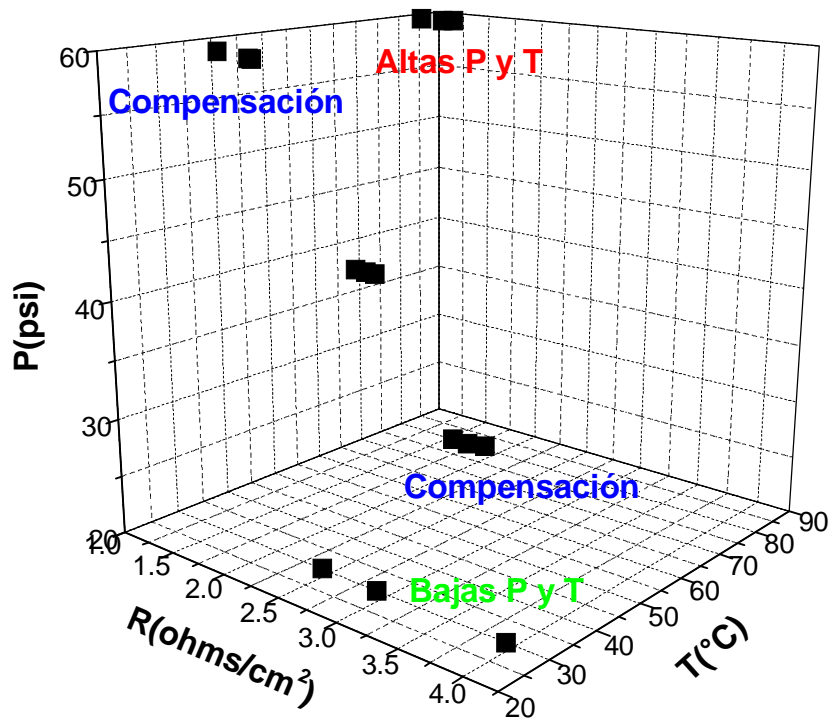


Figura 4.5 Datos obtenidos del modelo de Srinavasan del parámetro R (Resistencia en ohms/cm^2) con respecto a las variables P (Presión en psi) y T (Temperatura en $^{\circ}\text{C}$)

Se observan varias zonas: una a bajas P y T donde se presenta alta resistencia, otra zona a altas P y T donde se presenta baja resistencia, otra zona donde una variable es alta y otra baja y existe un efecto de compensación de una variable con la otra resultando una R mediana, y por último una región central de muy poca dispersión donde las variables están en valores medios y la resistencia también exhibe valores medios. Se considera que la figura 4.5 muestra que los efectos de P y T sobre R se suman linealmente y que no parece existir un efecto del producto de TP . Este comportamiento con un mínimo en la dispersión a valores medianos y alta dispersión en altos y bajos valores de T y P fue observado por M. Hernández ^[3] y S. Rivas ^[6], y por lo tanto corresponde a una variación cuadrática de R con respecto a T y P . En la experimentación realizada en este trabajo se amplió el rango de presiones estudiadas, en comparación de investigaciones anteriores ^[3,6], pero el resultado es el mismo de variación cuadrática, por lo que confirma el hecho de que T y P son variables independientes, y por lo tanto no existe un efecto sinérgico entre ellas.

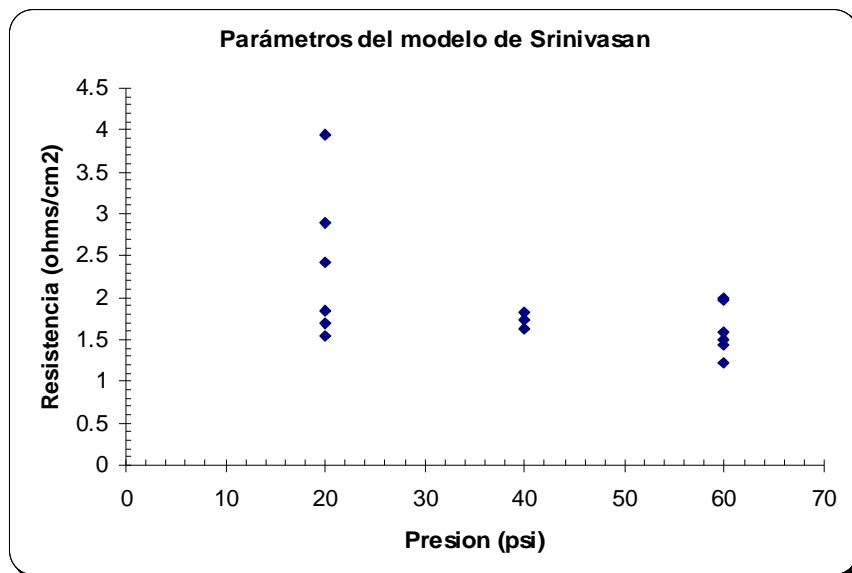


Figura 4.6 Proyección en el plano R P (Resistencia en ohms/cm² y Presión en psi)

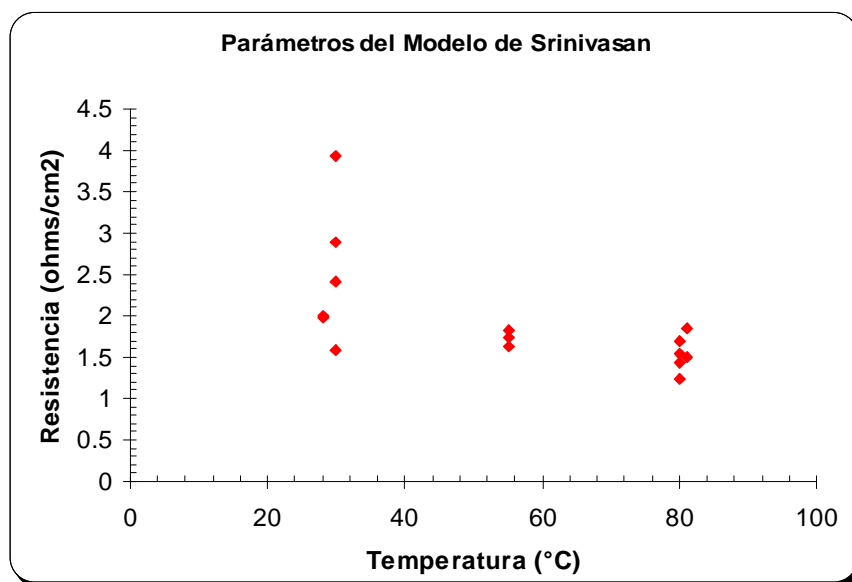


Figura 4.7 Proyección en el plano R T (Resistencia en ohms/cm² y Temperatura en °C)

4.3 Uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica como Técnica de Diagnostico

La primera fase experimental consistió en determinar la influencia durante la operación de la celda de las variables temperatura y presión, y fue presentada en la sección anterior. La segunda fase experimental consistió en realizar espectros de impedancia para separar las contribuciones de los diferentes procesos, y de esta manera poder desarrollar un método de diagnóstico, antes de que la celda cese su funcionamiento por inundación de canales de flujo o de los electrodos por el agua producida en la reacción electroquímica; estas pruebas además complementan los resultados del modelo empleado en la primera fase. Por lo anterior se comparan las condiciones de inundación y no inundación de los canales de flujo. El ensamble estudiado fue con un difusor de papel toray (ver capítulo 3, sección 3.3.4).

Los espectros de impedancia fueron analizados mediante el circuito equivalente presentado en la figura 4.8. Este circuito está compuesto de resistencias, elementos de fase constante e inductores. En el circuito, L_1 representa la inductancia de los cables del montaje u otros componentes de carácter inductivo, R_1 incluye a todas las caídas óhmicas de celda, incluyendo la resistencia protónica de la membrana y la resistencia eléctrica de los platos y de los difusores. Los elementos acoplados en paralelo R_2 - CPE_2 y R_3 - CPE_3 representan las contribuciones a la impedancia de las interfases en el ánodo y el cátodo respectivamente, aunque no distinguibles a priori en el modelo.

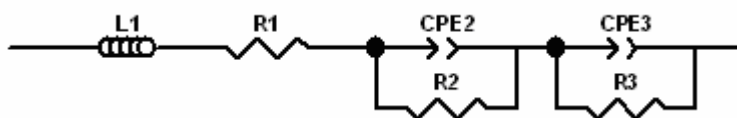


Figura 4.8. Circuito equivalente utilizado para ajuste de los datos experimentales de EIS

4.3.1 Estudio de las condiciones de inundación y no inundación haciendo uso de EIS en la celda de combustible

En esta sección se presentan los resultados experimentales bajo condiciones de inundación y no inundación, así como estudios con EIS para explicar este fenómeno en la celda de combustible obtenidos en la realización de la EIS.

Las condiciones experimentales para el estudio de la EIS, y las curvas de polarización, consistieron en aplicar una presión de 15 psi, y temperatura ambiente (entre 23 y 27°C aproximadamente). Este valor de presión se escogió debido a que es comúnmente utilizada por celdas comerciales. La temperatura ambiente se seleccionó para observar también una efectiva inundación de los canales, favorecida por esa baja temperatura. Se espera que una vez determinada con certeza la respuesta de una celda con canales inundados, en futuras investigaciones se realice en condiciones de operación común de una celda combustible, es decir a mayor temperatura.

4.3.1.1 Inundación progresiva y medición de impedancia al final de la inundación

Se realizaron 9 curvas de polarización sucesivas de una monocelda, para observar el efecto de la inundación de los canales de la celda experimental. La presentación de los resultados se divide en dos grupos, en el primer grupo se reúnen los primeros cuatro experimentos donde se observa el efecto del drenado (figura 4.9), y en el segundo grupo, las 5 curvas restantes (figura 4.10), donde se percibe el efecto de la inundación de los elementos estructurales, en este segundo grupo las curvas se realizaron continuamente sin drenar la celda.

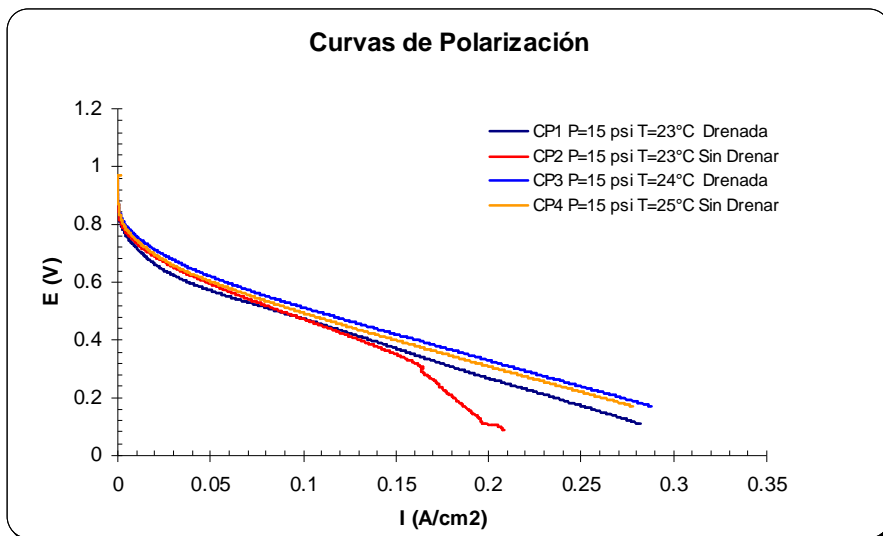


Figura 4.9 Curvas de polarización (CP) de una celda de Combustible Tipo PEM de 5 cm²

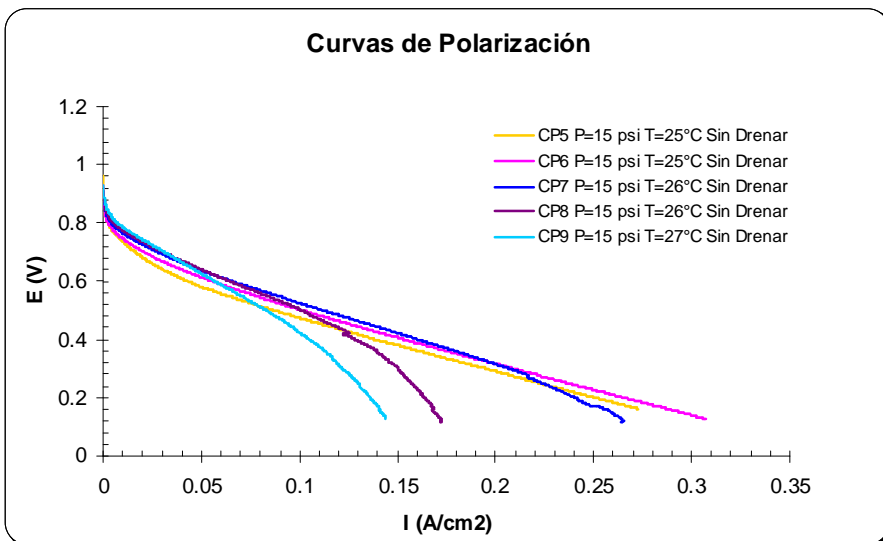


Figura 4.10 Curvas de polarización (CP) de una celda de Combustible Tipo PEM de 5 cm²

En la sección anterior (4.3.1.1) se observó el efecto sobre la curva de polarización de la inundación progresiva de un ensamble (experimentos CP1 a CP9 figura 4.9 y 4.10). Después del experimento CP9, se realizaron mediciones de impedancia de la celda a varios potenciales, los cuales se muestran en la figura 4.11, y en esta misma figura se muestran las tres últimas curvas de polarización de los experimentos CP7, CP8 y CP9. La curva de polarización construida con potenciales de impedancia está ubicada en una región con menor corriente en la zona de activación respecto a las tres últimas curvas.

El objetivo de esta medición es obtener el espectro de una celda que posiblemente tenga los canales inundados. Se observa que las corrientes obtenidas del experimento de medición de impedancia son ligeramente mayores que aquellas de la curva de polarización del experimento CP9 a partir de un voltaje de 0.55 y menores. La curva de polarización construida con potenciales de impedancia presenta una mayor corriente límite con respecto a CP8 y CP9 y por lo tanto menor problemática por transporte de masa. Esto podría explicarse por una posible mayor temperatura local debido a una mayor cantidad de carga que pasa por la celda. Esta mayor cantidad de carga ocurre por el mayor tiempo de la prueba de impedancia. A continuación se realizaron espectros de impedancia a diferentes potenciales, dichos potenciales se muestran en la tabla 4.2. En cada potencial se utilizó un rango de frecuencias de 100000 Hz a 0.1 Hz con una amplitud de 10 mV.

Se considera que los espectros de impedancia a diferentes potenciales señalan la evolución de los procesos internos del ensamble, estos espectros se muestran en la figura 4.12. En esta figura se presentan el diagrama de Nyquist para el potencial de circuito abierto y para otros valores de potencial de celda en los cuales se realizó la medición de EIS.

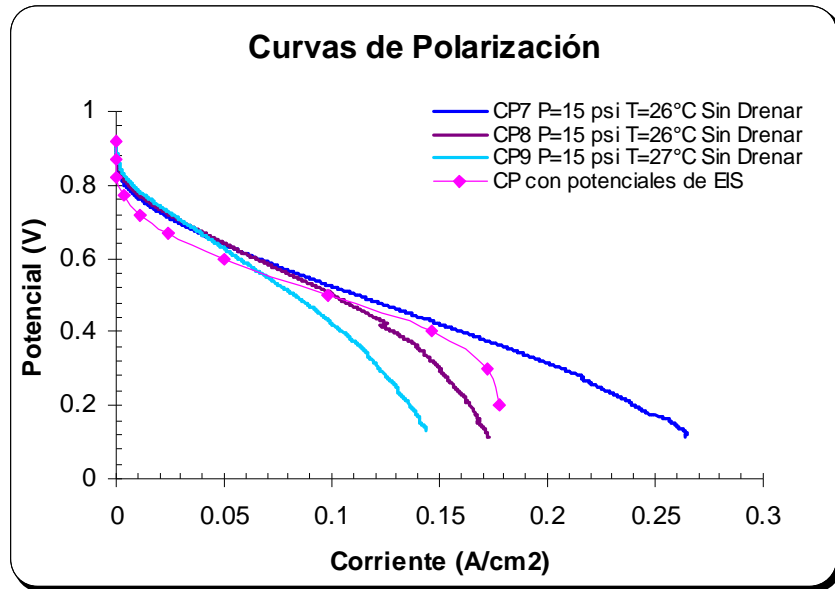


Figura 4.11 Curvas de polarización (CP7, CP8 y CP9) y curva de polarización construida con potenciales de EIS de una celda de combustible de 5 cm²

Tabla 4.2. Los voltajes elegidos para el estudio de EIS, y corrientes obtenidas.

Punto Exp. CP	Voltaje (V)	Corriente (A/cm ²)
1 OCP	0.92	0
2	0.87	0
3	0.82	0
4	0.77	0.0040
5	0.72	0.0110
6	0.67	0.0242
7	0.6	0.0498
8	0.5	0.0980
9	0.4	0.1464
10	0.3	0.1724
11	0.2	0.1782

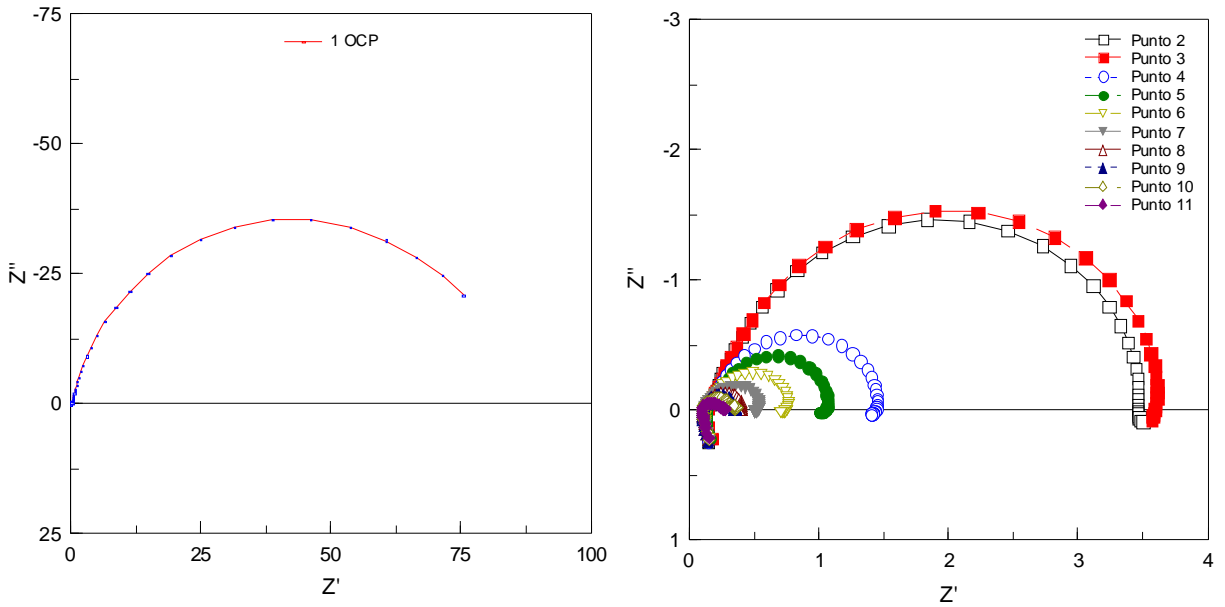


Figura 4.12 Espectros de Impedancia de la CP construida con potenciales de EIS de la figura 4.8

En los espectros de impedancia que se presentan en la figura 4.12 se observa que al potencial de circuito abierto el valor de impedancia es muy alto comparado contra aquellos valores a voltajes en los cuales ya hay producción de corriente, observando también 2 semicírculos y la presencia de un inductor en altas frecuencias. La figura 4.13 muestra diagramas de Bode en donde esa diferencia en el valor de impedancia es más evidente especialmente en frecuencias bajas, en donde las resistencias a la transferencia de carga son más evidentes.

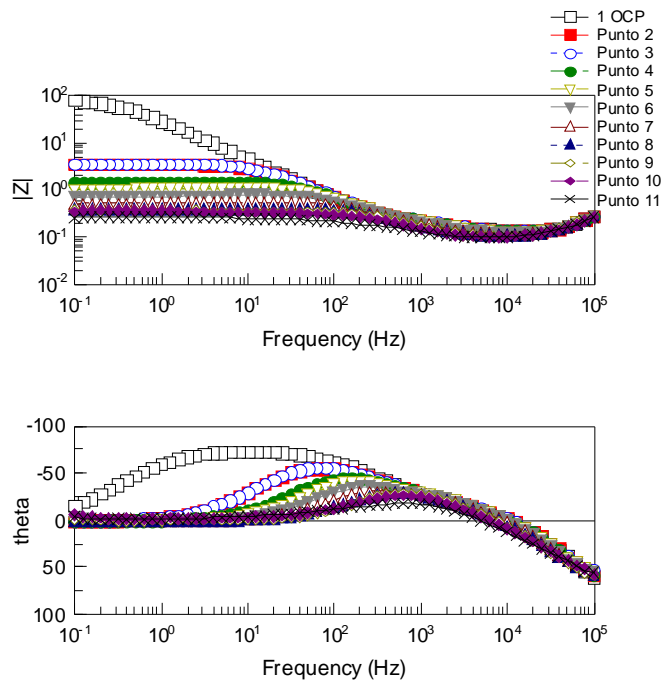


Figura 4.13 Diagramas de Bode de la CP construida con potenciales de EIS de la figura 4.8

Los espectros de impedancia obtenidos para un canal inundado se analizaron mediante el circuito equivalente mostrado en la figura 4.8. En la figura 4.14 se muestra el espectro experimental de impedancia al OCP y el ajuste del circuito en este potencial, y en la figura 4.15 se presentan dos espectros ajustados representativos de los datos experimentales obtenidos en potenciales distintos al OCP. Se observa en las figuras 4.14 y 4.15 que todos los espectros de impedancia pueden ser aceptablemente descritos por el circuito presentado en la figura 4.8, con la salvedad de que el componente inductivo puede ser mejorado.

En la tabla 4.3 se presentan los valores obtenidos del ajuste de los parámetros del circuito equivalente evaluado para todos los datos experimentales de la figura 4.12. Los valores del inductor tienen el mismo orden de magnitud en todos los potenciales.

La resistencia R_2 es mucho menor que la resistencia R_3 en el potencial de circuito abierto y conforme el potencial de celda va disminuyendo la resistencia R_2 sigue siendo ligeramente menor respecto a la resistencia R_3 . Con estos valores presentados en la tabla podemos atribuir la R_2 a la resistencia anódica, donde se lleva a cabo la reacción de oxidación del hidrógeno y la R_3 es la resistencia catódica donde se lleva a cabo la reacción de reducción del oxígeno.

Se observa que los valores del exponente "P" del elemento CPE se acercan a un comportamiento capacitivo.

Todas las resistencias que se obtuvieron al realizar esta experimentación se analizan y se presentan al final del capítulo, en función del potencial.

Los valores de inductancia en todos los casos es muy parecido $3.6 \times 10^{-7} \text{H}$.

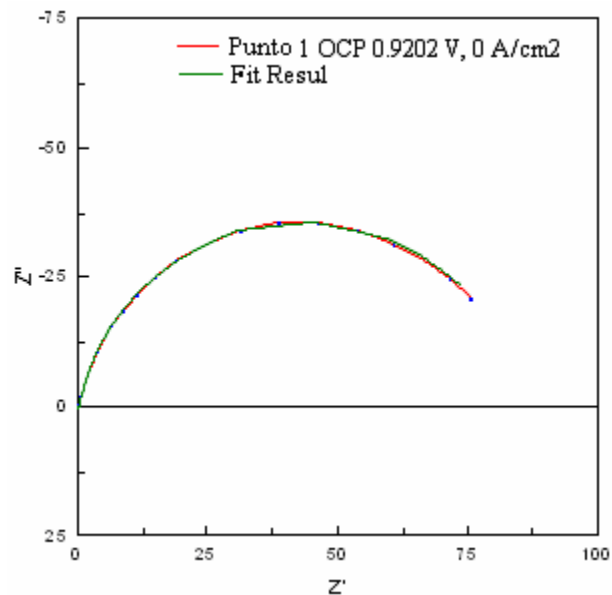
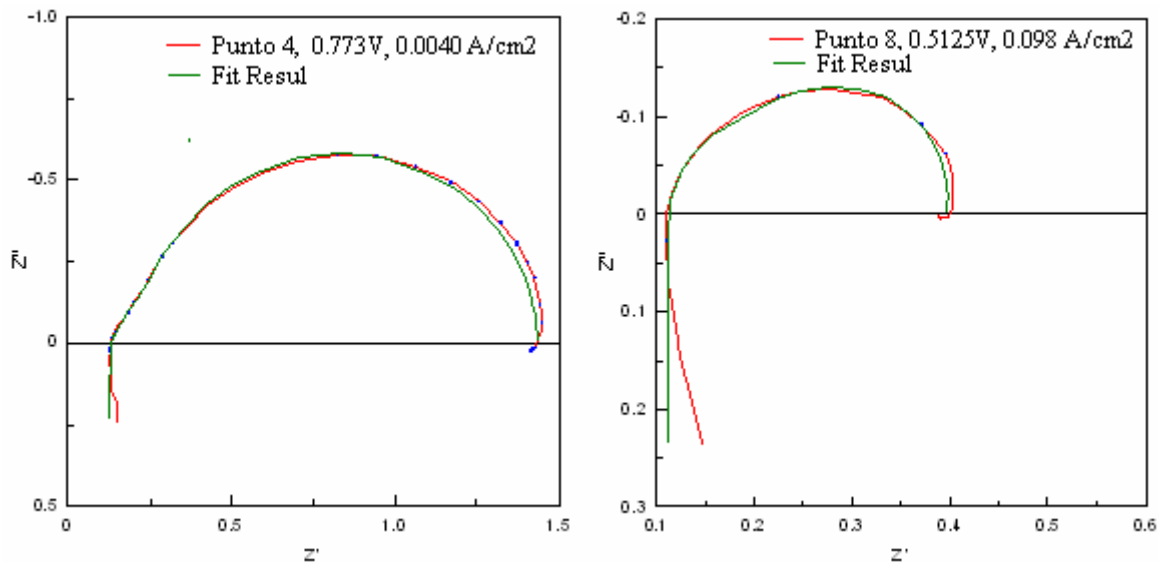


Figura 4.14. Espectro de EIS y ajuste del circuito equivalente al espectro del punto 1 OCP de la tabla 4.2



4.15 Espectros de EIS y ajuste con el circuito equivalente de los puntos 4 y 8, de la tabla 4.2

Tabla 4.3 Valores de los elementos del circuito equivalente ajustado a todos los espectros de la figura 4.12

Punto Exp. CP	Potencial de Celda (volts)	L1 (Henrys)	R1 (ohms)	R2 (ohms)	R3 (ohms)	CPE2-T (Faradios)	CPE2-P	CPE3-T (Faradios)	CPE3-P
1 OCP	0.9202	3.46E-07	0.1502	5.50E-05	73.30	2.19E-02	1.774	4.76E-03	0.90491
2	0.8228	3.72E-07	0.1268	0.1195	3.26	0.16257	0.72571	0.00435	0.92551
3	0.8203	3.57E-07	0.1294	0.1068	3.40	0.00732	0.81325	0.00423	0.92251
4	0.7730	3.70E-07	0.1263	0.1372	1.17	0.00864	0.78441	0.00312	0.97802
5	0.7250	3.56E-07	0.1245	0.1563	0.7647	0.00500	0.84145	0.00246	1.031
6	0.6760	3.61E-07	0.1206	0.1652	0.4544	0.00445	0.85694	0.00217	1.080
7	0.6089	3.67E-07	0.1162	0.1474	0.2603	0.00134	0.90525	0.00195	1.119
8	0.5125	3.73E-07	0.1119	0.0956	0.1876	0.00165	1.006	0.00188	1.050
9	0.4167	3.83E-07	0.1084	0.0304	0.2105	0.00070	1.179	0.00234	1.012
10	0.3102	3.67E-07	0.1054	0.1281	0.1170	0.00228	1.018	0.04900	0.79422
11	0.2125	3.71E-07	0.1028	0.0606	0.1012	0.00192	1.091	0.08797	0.77819

4.3.1.2 Curvas de Polarización y Mediciones de impedancia durante inundación progresiva

En la figura 4.16 observamos cuatro curvas de polarización consecutivas a las mismas condiciones de presión y temperatura de los gases, donde se realizó un drenado previo a la celda antes de iniciar la primera curva de polarización, enseguida se realizó una segunda curva de polarización sin drenado de la celda y posterior a estas dos curvas, se realizaron dos mediciones de impedancia y se construyeron sus curvas de polarización con base en los potenciales y corrientes obtenidas, observando el efecto de una inundación progresiva. Los espectros de impedancias se realizaron en un rango de frecuencia de 100000 Hz a 0.1 Hz con una amplitud de 10 mV.

En las curvas de la figura anterior claramente se observa como va disminuyendo la corriente por acumulación de agua dentro de la celda de combustible, principalmente a altas corrientes.

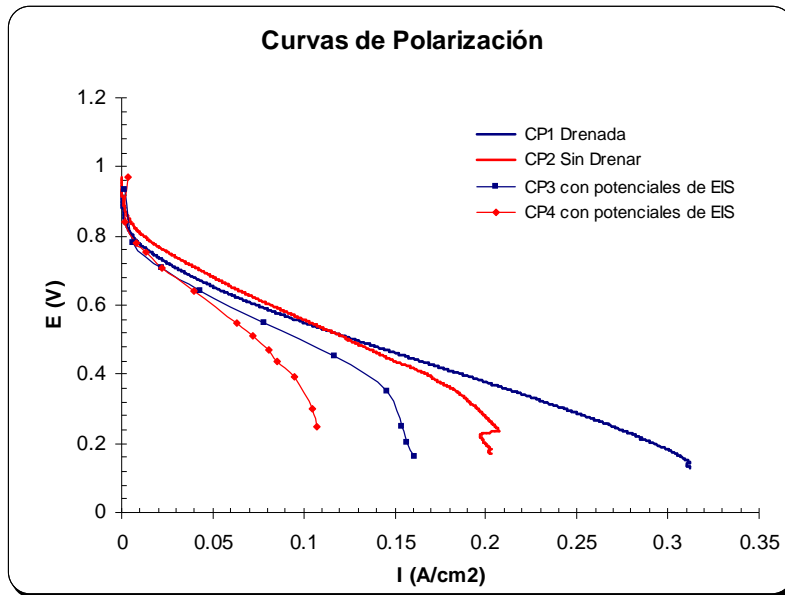


Fig. 4.16 Curvas de polarización (CP1 y CP2) y curvas de polarización construidas con potenciales de impedancia (CP2 y CP3) mostrándose la inundación progresiva

En la tabla 4.4 se presentan los potenciales en los cuales se realizaron las mediciones de impedancia y la corriente obtenida en cada punto, con estos datos se construyeron las curvas de polarización de la figura 4.16 (CP3 y CP4))

Tabla 4.4 Potenciales en los cuales se realizaron las mediciones de impedancia

Punto		Voltaje (V)		Corriente (A/cm ²)	
CP3	CP4	CP3	CP4	CP3	CP4
1 OCP	1 OCP	0.9304	0.9676	0	0
2	2	0.7803	0.8400	0.0060	0.0016
3	3	0.7076	0.7805	0.0218	0.0078
4	4	0.6401	0.7508	0.0430	0.013
5	5	0.5505	0.7077	0.0780	0.0220
6	6	0.4504	0.6404	0.1166	0.0394
7	7	0.3502	0.5608	0.1464	0.0634
8	8	0.2504	0.5102	0.1546	0.0720
9	9	0.2009	0.4703	0.1566	0.0810
10	10	0.1608	0.4406	0.1606	0.0852
	11		0.3905		0.948
	12		0.3007		0.1048
	13		0.2502		0.1076

En la figura 4.17 se muestra los espectros de impedancia de los potenciales antes presentados (tabla 4.4) a los potenciales en los cuales se realizaron las mediciones de impedancia para la curva CP3. Nuevamente a circuito abierto los valores de impedancia son mucho mayores que a otros potenciales, además se observa predominantemente un semicírculo a potencial de circuito abierto, mientras que a otros potenciales se aprecian dos semicírculos así como un componente inductivo, éste a altas frecuencias. El semicírculo mayor a potenciales distintos al OCP generalmente es asociado al cátodo de la celda de combustible (menores frecuencias), mientras que el menor se asocia con la reacción en el ánodo (mayores frecuencias), tal como se maneja en la sección 4.3 de este capítulo. En general también hay un pequeño corrimiento de los diagramas de Nyquist hacia la izquierda del grafico complejo evidenciando un valor cada vez menor de la resistencia óhmica (ver tabla 4.5). Probablemente la mejora en la conducción iónica de la membrana sea favorecida por los valores más altos de corriente, hidratando dicha membrana.

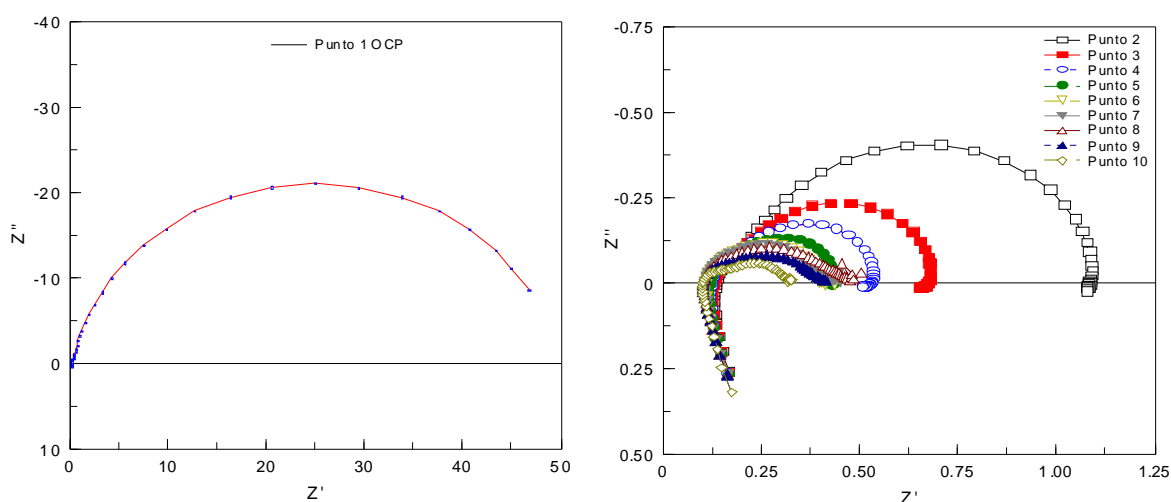


Figura 4.17 Espectros de EIS para los puntos CP3 de la figura 4.16

En la figura 4.18 se presentan los gráficos de Bode correspondientes a la curva de polarización CP3 construida a partir de los potenciales de EIS obtenidos. En estos gráficos observamos la magnitud de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (θ) contra la frecuencia. Adicionalmente al gráfico de Nyquist, las representaciones de Bode contienen información del experimento a medida que la frecuencia es variada.

A bajas frecuencias el valor de la magnitud de la impedancia va aumentando evidenciando que la resistencia a la transferencia de carga es la que domina. Esta magnitud de la impedancia es menor a medida que el potencial de celda disminuye.

En los diagramas de Bode de ángulo de fase vs frecuencia hay un corrimiento de las curvas hacia la derecha. El máximo del ángulo de fase se recorre para diferentes condiciones de inundación. De tal forma que para el potencial menos inundado el corrimiento es hacia la izquierda.

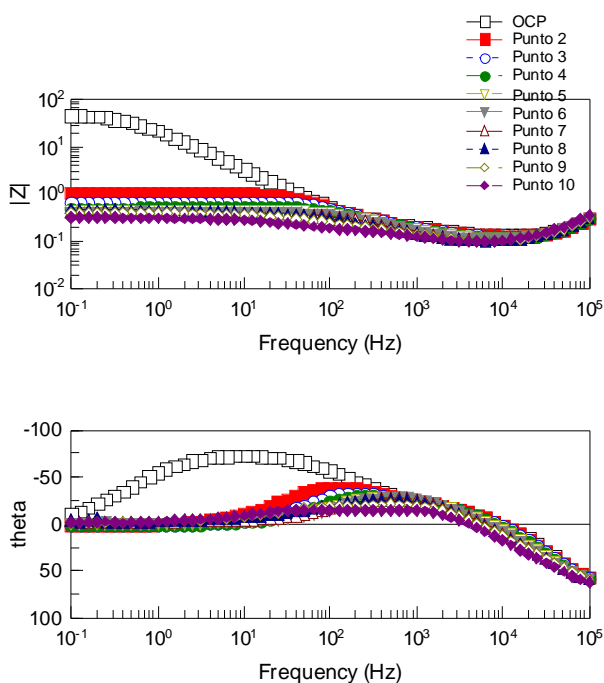


Figura 4.18 Diagramas de Bode puntos CP3 de la figura 4.16

En la figura 4.19 se presentan el ajuste del circuito equivalente para el potencial de circuito abierto y en la figura 4.20 se muestran 2 ajustes representativos de los potenciales en los cuales se midió EIS.

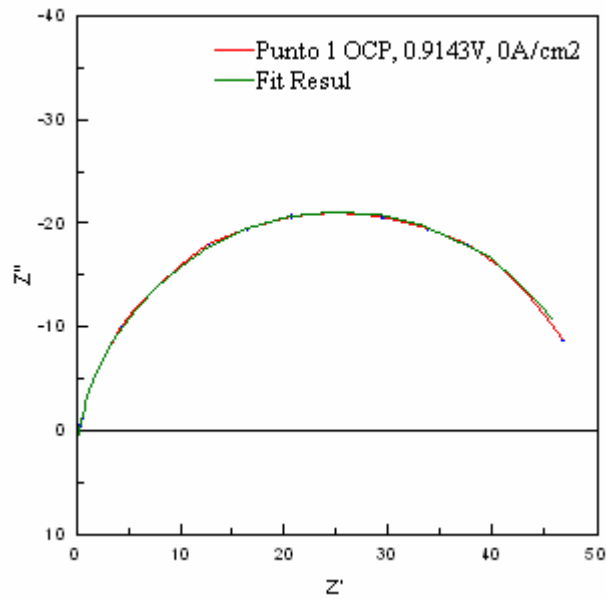


Figura 4.19 Espectros de EIS del punto 1 OCP y ajuste del circuito equivalente para los puntos de la curva CP3 de la tabla 4.4

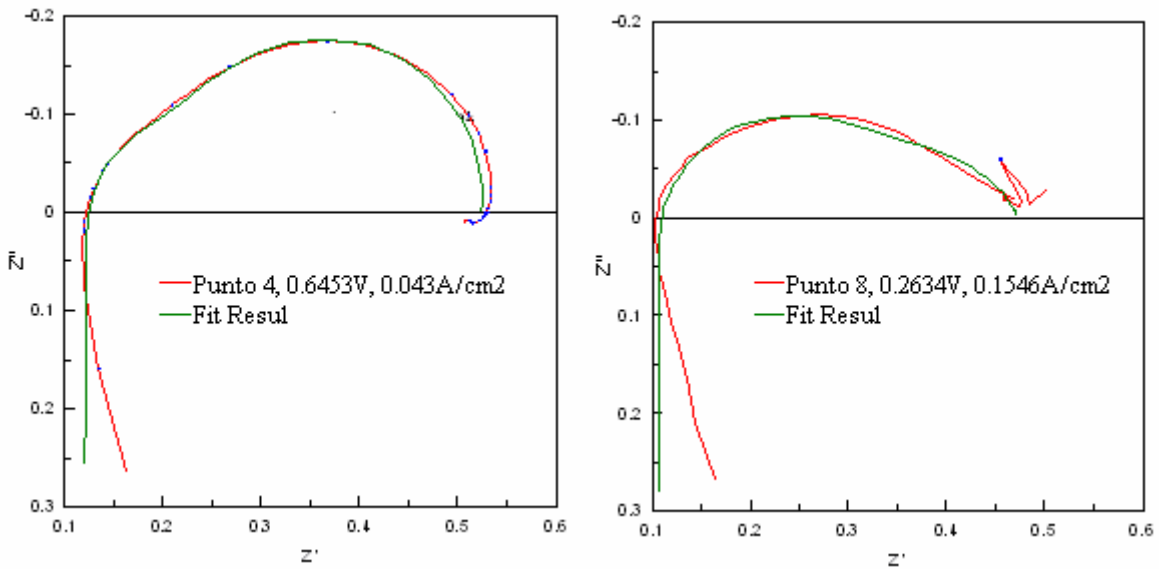


Figura 4.20 Espectros de EIS y ajuste del circuito equivalente para los puntos 4 y 8 de la curva CP3 de la tabla 4.4

En la tabla 4.5 se muestran todos los valores obtenidos del ajuste de los parámetros del circuito equivalente evaluado, estos valores pertenecen a los espectros de la figura 4.17. El elemento inductivo en todos los potenciales de celda se encuentra en el mismo orden de magnitud. La R_2 es menor que la R_3 , conforme va disminuyendo el potencial de celda ambas resistencias van disminuyendo. Nuevamente los valores del exponente “P” el elemento de fase constante (CPE) corresponden a un comportamiento cercano a un capacitor en el sistema electroquímico

Tabla 4.5 Valores de los elementos del circuito equivalente ajustado a los espectros de las figura 4.17

Punto Exp. CP3	Potencial de Celda (volts)	L1 (Henrys)	R1 (ohms)	R2 (ohms)	R3 (ohms)	CPE2-T (Faradios)	CPE2-P	CPE3-T (Faradios)	CPE3-P
1 OCP	0.9143	4.07E-07	0.1301	0.0828	50.23	0.00695	0.83235	0.00742	0.88889
2	0.7802	4.00E-07	0.1273	0.0995	0.8619	0.00981	0.86339	0.00512	0.95564
3	0.7107	4.05E-07	0.1234	0.1222	0.4228	0.00407	0.88014	0.00328	1.039
4	0.6453	4.10E-07	0.1200	0.1194	0.2832	0.00288	0.92646	0.00280	1.077
5	0.5568	4.20E-07	0.1168	0.0761	0.2375	0.00141	1.036	0.00322	1.036
6	0.4600	4.30E-07	0.1126	0.0327	0.2561	0.00069	1.193	0.00467	0.93587
7	0.3620	4.39E-07	0.1080	0.1774	0.1401	0.00316	0.97131	0.10733	0.71642
8	0.2634	4.44E-07	0.1055	0.1960	0.1724	0.00766	0.88234	0.21173	0.68457
9	0.2125	4.40E-08	0.1056	0.0515	0.2414	0.00142	1.13	0.05829	0.74886
10	0.1727	5.21E-07	0.1052	0.0377	0.1764	0.00110	1.18	0.10659	0.74793

En la figura 4.21 se representan los espectros de impedancia en diagramas de Nyquist para la curva CP4 de la figura 4.16, y en la figura 4.22 se muestran los diagramas de Bode. De forma general los espectros son muy parecidos a lo mencionado anteriormente.

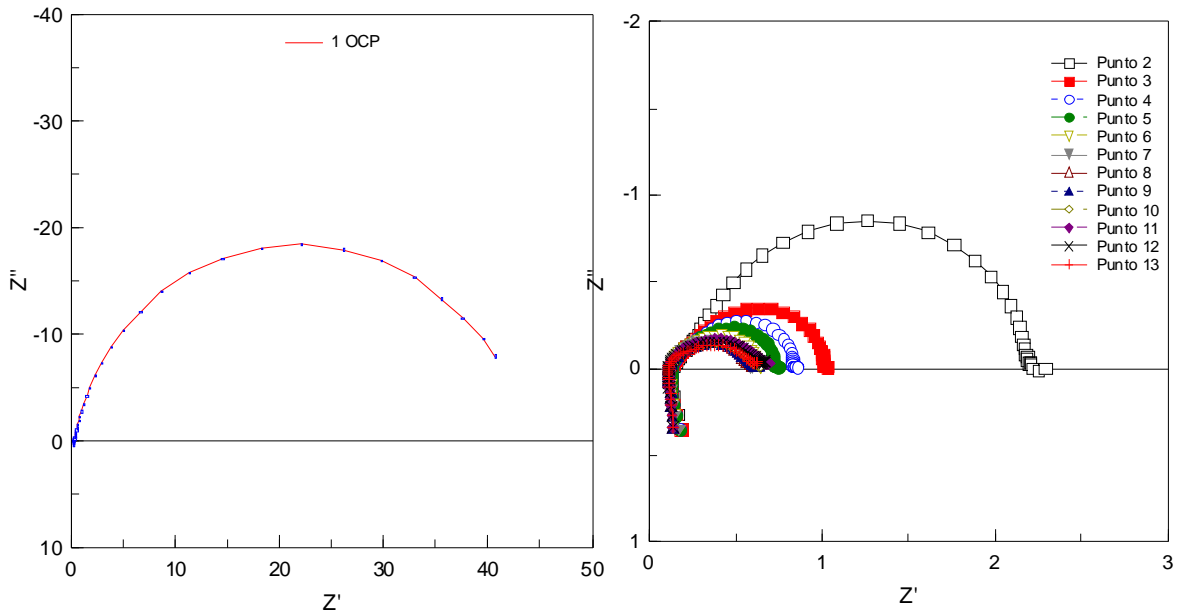


Figura 4.21 Espectros de EIS para los puntos de la curva CP4 de la figura 4.16

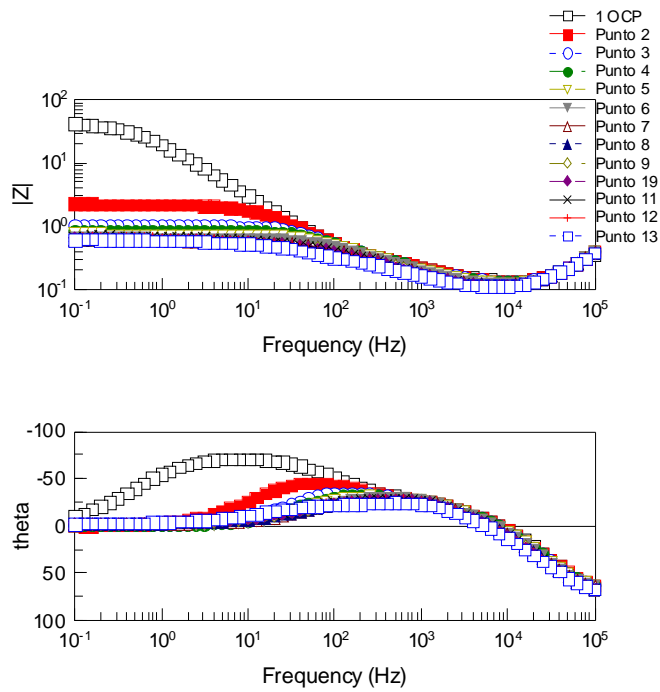


Figura 4.22 Diagramas de Bode, para los puntos de la curva CP4 de la figura 4.16

En las figuras 4.23 y 4.24 se muestran los ajustes a los espectros de la figura 4.21. Se observa que todos los espectros de impedancia pueden ser aceptablemente descritos por el circuito equivalente utilizado. Se muestra que el espectro al OCP ajustado es similar al espectro obtenido experimentalmente, se presentan otras comparaciones de espectros ajustados con los experimentos obtenidos, que reafirman la aceptación del circuito.

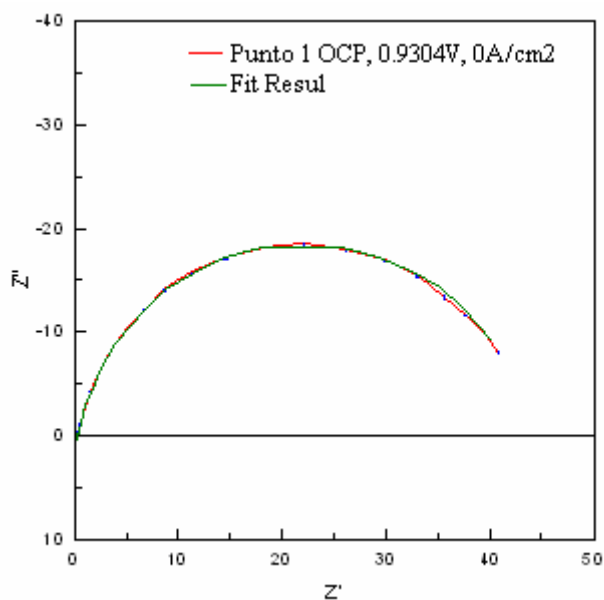


Figura 4.23 Espectros de EIS para el punto 1 OCP y ajuste del circuito equivalente para los puntos de la curva CP4 de la tabla 4.4

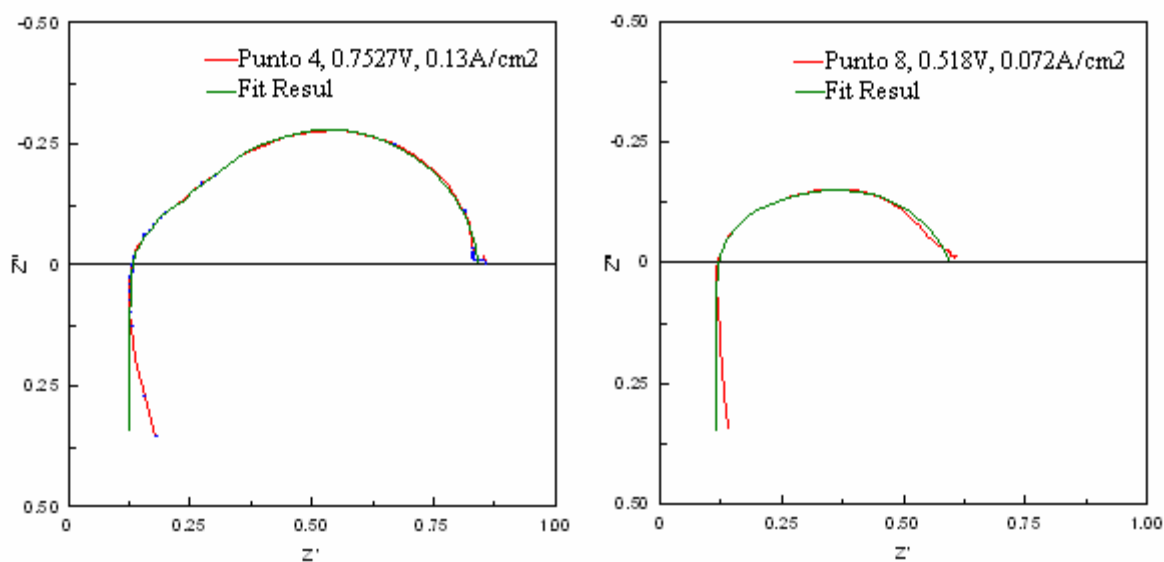


Figura 4.24 Espectros de EIS y ajuste del circuito equivalente para los puntos 4 y 8 de la curva CP4 de la tabla 4.4

En la tabla 4.6 se presentan los valores obtenidos del ajuste de los parámetros del circuito equivalente evaluado para todos los datos experimentales de la figura 4.21, como se ha observado y mencionado anteriormente, de forma muy general los valores obtenidos en esta tabla tienen la misma tendencia. El componente inductivo tiene el mismo orden de magnitud para todos los casos, las resistencias disminuyen conforme disminuye el potencial de celda y R_2 es menor que R_3 y el exponente “P” del elemento de fase constante tiene el comportamiento de un capacitor.

Tabla 4.6 Valores de los elementos del circuito equivalente ajustado a los espectros de las figura 4.21

Punto Exp. CP4	Potencial de Celda (volts)	L1 (Henrys)	R1 (ohms)	R2 (ohms)	R3 (ohms)	CPE2-T (Faradios)	CPE2-P	CPE3-T (Faradios)	CPE3-P
1 OCP	0.9304	5.37E-07	0.1287	0.1543	43.54	0.00928	0.78777	0.00834	0.89274
2	0.8358	5.38E-07	0.1304	0.1509	1.9340	0.00549	0.84786	0.00744	0.91501
3	0.7819	5.38E-07	0.1284	0.1498	0.7388	0.00461	0.86723	0.00629	0.93863
4	0.7527	5.39E-07	0.1271	0.1445	0.5704	0.00427	0.87901	0.00586	0.94502
5	0.7105	5.43E-07	0.1251	0.1300	0.4793	0.00394	0.89677	0.00605	0.93725
6	0.6441	5.48E-07	0.1217	0.0854	0.4312	0.00307	0.95969	0.00820	0.87625
7	0.5582	5.58E-07	0.1170	0.0594	0.4062	0.00243	1.040	0.01359	0.80040
8	0.5180	5.54E-07	0.1136	0.0622	0.4196	0.00297	1.036	0.01938	0.75809
9	0.4783	5.57E-07	0.1120	0.0889	0.4097	0.00383	0.99116	0.02782	0.73450
10	0.4513	5.58E-07	0.1112	0.0942	0.4236	0.00406	0.98302	0.03143	0.72543
11	0.4003	5.60E-07	0.1100	0.0789	0.4900	0.00331	1.01900	0.03102	0.72388
12	0.3058	5.64E-07	0.10885	0.0739	0.47164	0.00268	1.04100	0.03942	0.71163
13	0.2613	5.64E-07	0.10922	0.0680	0.4350	0.00226	1.056	0.05565	0.69379

4.3.1.3 Control de inundación y mediciones de impedancia en condiciones de no inundación

Con la finalidad de definir una estrategia de control sobre la inundación que ocurre en la celda, se realizaron otra serie de curvas de polarización, estas se muestran en la figura 4.25. El fenómeno de inundación vuelve a presentarse lo cual se manifiesta por la caída de corriente a potenciales de celda bajos.

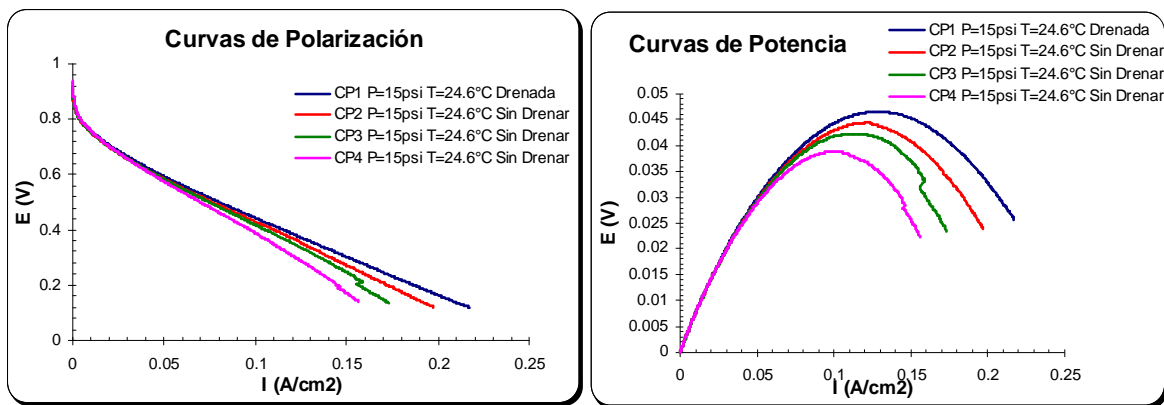


Figura 4.25 Curvas de Polarización (CP) drenando la celda inicialmente (CP1 drenada) y haciendo consecutivamente las siguientes curvas sin drenar CP2, CP3 y CP4

La purga del cátodo (electrodo donde se genera agua) se probó como un método de control de inundación. Así se volvieron a construir curvas de polarización pero esta vez drenando el agua del cátodo antes de cada prueba experimental. En la figura 4.26 se muestran las curvas de polarización controlando la inundación.

Esta estrategia ciertamente produce una acción de mejora en el desempeño de la celda de combustible, evitando una caída de corriente a potenciales de celda bajos.

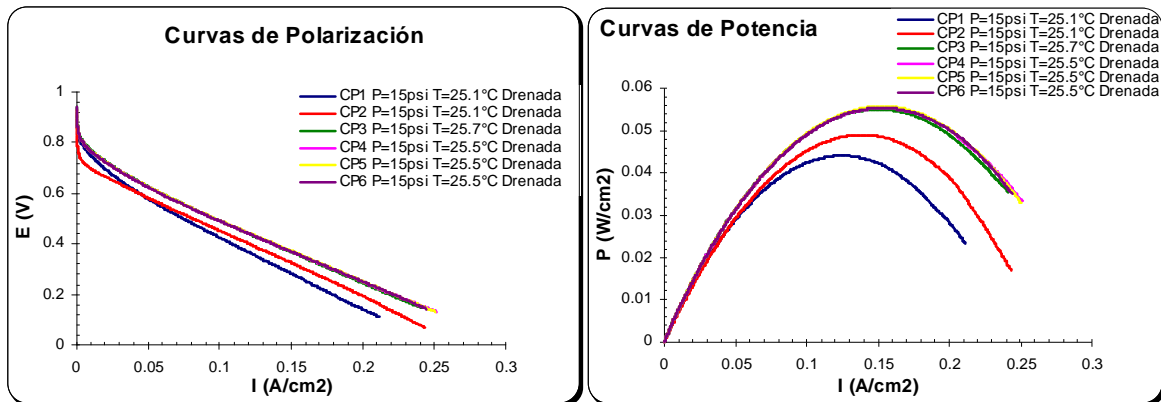


Figura 4.26 curvas de polarización (CP), drenando la celda antes de cada experimento, CP1, CP2, CP3, CP4, CP5 y CP6 drenadas.

Después de haber controlado la inundación en el cátodo se procedió a hacer experimentos de EIS construyéndose así una curva de polarización mediante puntos de impedancia. Las pruebas de EIS se realizaron drenando previamente antes de iniciar la prueba de impedancia, así mismo se controló la frecuencia mínima para evitar tiempos de medición muy altos e impedir la presencia de agua en el cátodo.

Los espectros de impedancias se realizaron a una frecuencia de 100000 Hz a 1 Hz con una amplitud de 10 mV. Con esta frecuencia el tiempo de realización de las pruebas es más corto y se evita la inundación, garantizando un estado estable para las mediciones de EIS.

En la figura 4.27 se muestran las curvas de polarización, una medida con técnica D.C. y otra a partir de datos de EIS y se observa en ambas gran similitud gracias a la estrategia de control tomada.

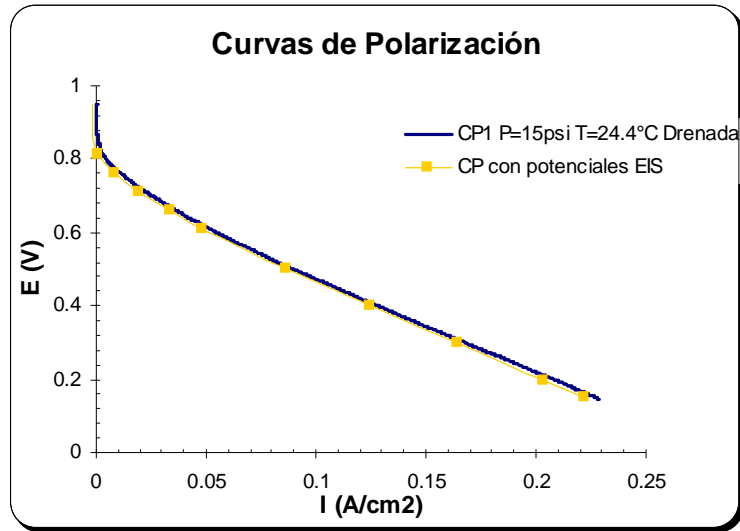


Figura 4.27 Curvas de polarización (CP). Curva de polarización drenando la celda antes del experimento (CP drenada). Curva de polarización, que se construyó con los potenciales, en los cuales se llevo a cabo la medición de EIS, (CP con potenciales de EIS), drenando la celda antes del experimento.

En la tabla 4.7 se presentan los potenciales en los cuales se realizaron las mediciones de impedancia y la corriente obtenida en cada punto, con estos datos se construyó la curva de polarización (CP) de la figura 4.27.

Tabla 4.7 Tabla. Puntos V-I de estudio para la curva de polarización drenada

Punto Exp. CP1	Voltaje (V)	Corriente (A/cm ²)
1 OCP	0.9470	0
2	0.9102	0
3	0.8607	0
4	0.8101	0.0012
5	0.7606	0.0088
6	0.7108	0.0198
7	0.6599	0.0338
8	0.6107	0.0480
9	0.5005	0.0862
10	0.4002	0.1244
11	0.3001	0.1640
12	0.2004	0.2034
13	0.1505	0.2220

En la figura 4.28 se presentan los diagramas de Nyquist también conocido como gráfico en plano complejo para el control de la inundación del sistema. Se muestran los componentes real e imaginario del la impedancia total de la celda. En este caso, la respuesta se caracteriza por la presencia de un semicírculo que predomina y un componente de forma inductiva. Nuevamente podemos apreciar que el valor de impedancia del potencial de circuito abierto es muy alto y la impedancia va disminuyendo cuando ya hay producción de corriente dentro del sistema, observando el corrimiento de los diagramas de Nyquist hacia la izquierda del gráfico en plano complejo.

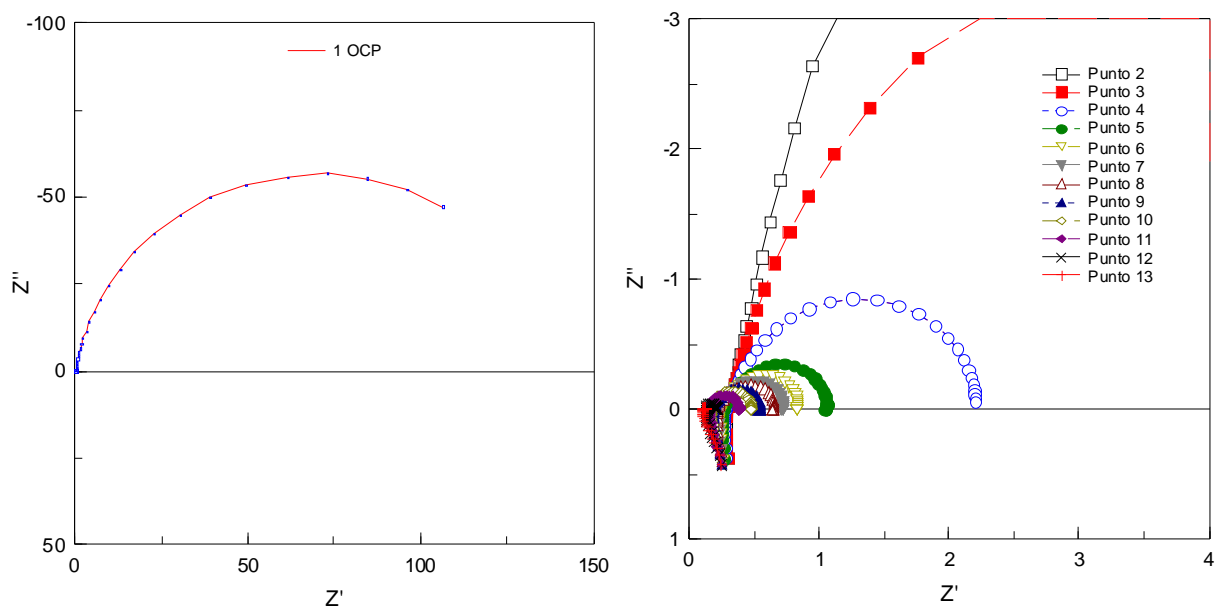


Figura 4.28 Espectros de impedancia de la curva de polarización construida a potenciales de la curva CP1 de la figura 4.27

En la figura 4.29 se presentan los diagramas de Bode, de manera general podemos apreciar claramente la diferencia en el valor de impedancia de la que se habló en el párrafo anterior.

A bajas frecuencias la impedancia es puramente resistiva y conforme baja el potencial la impedancia disminuye mostrándose como un valor cada vez menor de resistencia óhmica.

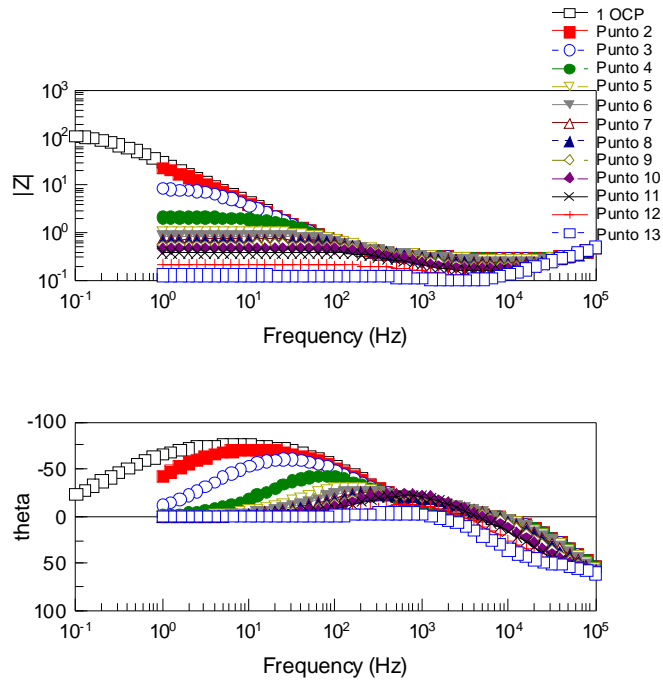


Figura 4.29 Diagrama de Bode de la curva de polarización construida a potenciales de la curva CP1 de la figura 4.27

En las figuras 4.30 y 4.31 se presentan ajustes de espectros de impedancia representativos de los datos experimentales obtenidos de la figura 4.28, donde se observa que los espectros de impedancia pueden ser descritos por el circuito equivalente utilizado. En la figura 4.30 se puede notar que el espectro OCP ajustado es similar al espectro obtenido experimentalmente y en la figura 4.31 se presentan solamente 2 ejemplos representativos de los espectros ajustados con los datos experimentales obtenidos, éstos ajustes reafirman la aceptación del circuito equivalente utilizado.

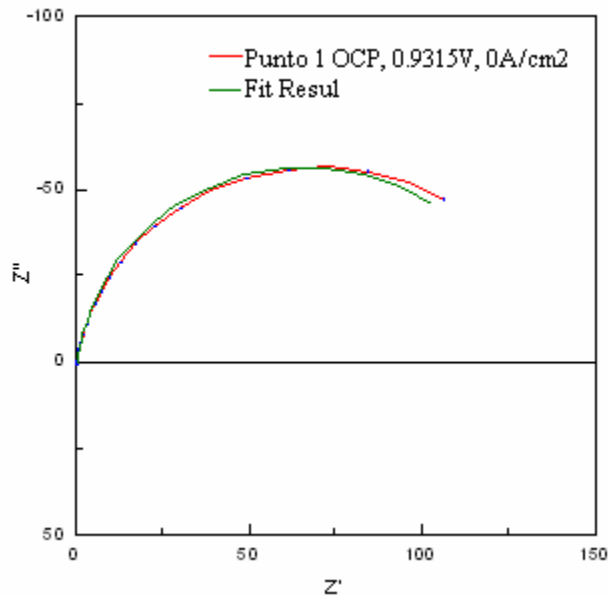
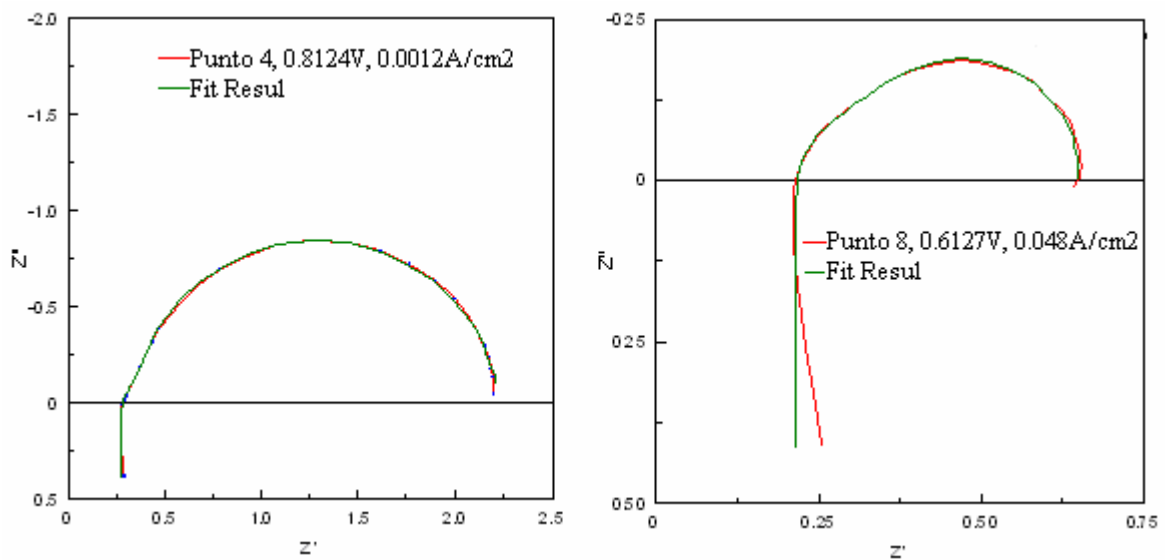


Figura 4.30. Espectros de EIS para el punto 1 OCP y ajuste del circuito equivalente de la tabla 4.7



4.31 Espectros de EIS y ajuste del circuito equivalente al espectro del punto 4 y 8 de la tabla 4.7

En la tabla 4.8 se presentan los valores obtenidos del ajuste de los parámetros del circuito equivalente evaluado para todos los datos experimentales de la figura 4.28.

Los valores del componente inductivo como en todos los casos son muy parecidos, tienen el mismo orden de magnitud para todos los potenciales.

Los elementos de fase constante tiene un exponente "P" cercano a la unidad, por lo tanto se asemejan a capacitores a potenciales altos, aunque no los asignamos a estos, y serán discutidos en la sección 4.4; por último se observa que a potenciales bajos su comportamiento es cada vez menos capacitivo.

Como se menciona en la sección 4.3.1.1, las resistencias se analizan y se presentan al final del capítulo, en función del potencial.

Tabla 4.8 Valores de los elementos del circuito equivalente ajustado a todos los espectros de la figura 4.28

Punto Exp.CP1	Potencial de Celda (volts)	L1 (Henrys)	R1 (ohms)	R2 (ohms)	R3 (ohms)	CPE2-T (Faradios)	CPE2-P	CPE3-T (Faradios)	CPE3-P
1 OCP	0.9315	6.05E-07	0.2711	0.0326	132.6	0.15899	0.82412	0.00559	0.90165
2	0.9018	6.10E-07	0.2721	0.0599	38.11	0.01242	0.77825	0.00574	0.90089
3	0.8618	6.10E-07	0.2706	0.0738	8.963	0.01609	0.74540	0.00535	0.91376
4	0.8124	6.08E-07	0.2658	0.0836	1.879	0.01094	0.78077	0.00483	0.93333
5	0.7618	6.11E-07	0.2530	0.0971	0.070945	0.00593	0.83858	0.00372	0.97345
6	0.7118	6.27E-07	0.2393	0.1121	0.48259	0.00336	0.88682	0.00296	1.013
7	0.6604	6.44E-07	0.2262	0.1170	0.37817	0.00262	0.94133	0.00263	1.036
8	0.6127	6.62E-07	0.2160	0.1104	0.32375	0.00143	0.99916	0.00249	1.043
9	0.5032	7.01E-07	0.1957	0.0803	0.26573	0.00581	1.127	0.00207	1.043
10	0.4034	7.32E-07	0.1808	0.0577	0.23483	0.00033	1.219	0.00167	1.063
11	0.3041	7.69E-07	0.1661	0.0490	0.1641	0.00223	1.289	0.00159	1.099
12	0.2058	8.52E-07	0.1397	0.2141	0.0456	0.00012	1.448	0.00212	1.207

4.3.1.4 Representación grafica de la variación del potencial con las resistencias del circuito equivalente propuesto

En la figura 4.32 se muestra la variación de las tres resistencias involucradas en el circuito equivalente propuesto (figura 4.8) con el potencial de celda. Donde R_1 se propone que está principalmente formada por la resistencia protónica de la membrana, la resistencia eléctrica de los platos y de los difusores, y R_2 se atribuye a la resistencia de transferencia de carga en el ánodo, correspondiente a la reacción de oxidación del hidrógeno, y que es mucho menor que R_3 . Esta última se atribuye entonces a la resistencia de transferencia de carga en el cátodo (electrodo donde se lleva a cabo la reducción de oxígeno).

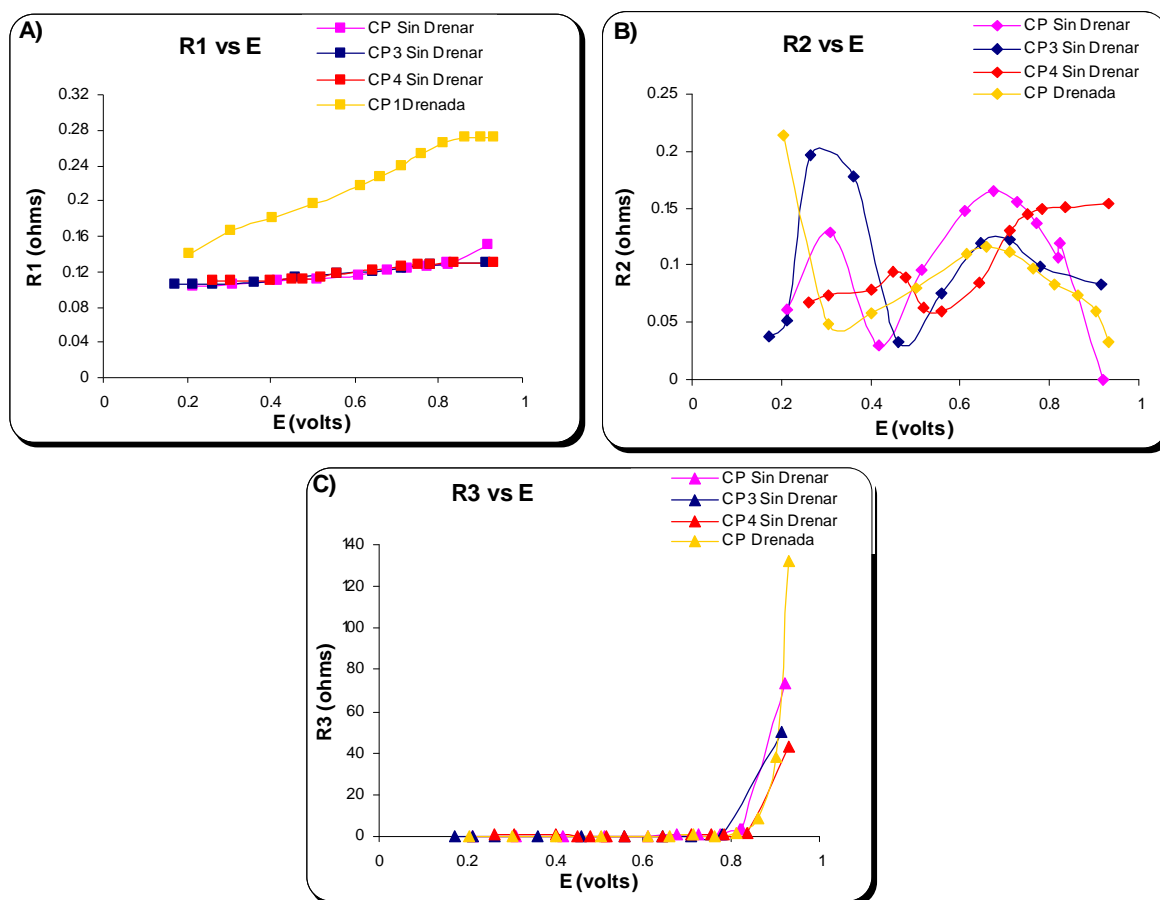


Figura 4.32. Gráficos de voltaje vs resistencia, valores obtenidos mediante el ajuste del circuito equivalente (CE)

En la figura 4.32 gráfico (A) se aprecia un aumento en el valor de R_1 comparado con celdas no drenadas, las cuales proporcionan en todo momento agua para la humidificación de la membrana. Este valor permanece constante en todos los valores de potencial. Cuando la celda es drenada, el valor de R_1 va disminuyendo a medida que dispone de mayor agua, situación que ocurre a menos potenciales de celda.

En la figura 4.32 gráfico (B) el valor de R_2 asociado a la transferencia de carga anódica se mantiene relativamente constante, a lo largo de todo el rango de potenciales lo cual concuerda con la aseveración de mayor influencia catódica en la celda.

Por otra parte en la figura 4.32 gráfico (C), la R_3 atribuida a la resistencia a la transferencia de carga en el cátodo es mucho muy alta especialmente en la zona de activación, cerca del OCP. Este comportamiento es independiente de la condición de drenado en la celda a diferencia del lado anódico.

4.4 Discusión de los resultados de Impedancia

El desempeño de una celda de combustible depende mucho de las propiedades de hidratación de la membrana, por lo tanto para que una celda de combustible opere con un desempeño alto es necesario mantener hidratada la membrana. Además el desempeño de la celda depende tanto de las condiciones de operación como de la historia de uso, es decir se espera que a temperaturas altas y mayor presión se observe un mayor desempeño, pero este rendimiento superior depende del estado inicial de hidratación de la membrana. Por lo anterior los estudios de impedancia se iniciaron con diferentes condiciones de hidratación de la membrana, y se espera que el parámetro R_1 del circuito equivalente (sección 4.3) cambie según este estado de hidratación. En este punto es importante señalar que el circuito equivalente estudiado se ajustó satisfactoriamente en todas las condiciones experimentadas, y que el agua formada en el cátodo esta en forma líquida, debido a que la temperatura aplicada fue de 25 ± 4 °C. En la figura 4.32 se presenta la variación de R_1 con el potencial, y se observa que si se drena la resistencia es mayor.

Lo anterior puede explicarse considerando los resultados de Tsushima^[8], donde se observa por imágenes de resonancia magnética nuclear (Magnetic Resonance Imaging) que en una celda alimentada con gases secos disminuye la hidratación de la membrana si se aumenta la demanda de corriente, por lo que al terminar la prueba la membrana estará poco hidratada (alto valor de R_1), si se drena antes de iniciar otra prueba experimental el agua formada en el cátodo no puede rehidratar por difusión totalmente a la membrana. Con base en lo anterior podemos concluir que la membrana estaba inicialmente dos veces más hidratada, si no se drena la celda antes de la prueba. La variación de R_1 observada en la experimentación es diferente a lo observado por Tsushima^[8], ya que R_1 debería aumentar según los resultados de este investigador, sin embargo su estudio fue realizado con una membrana de un espesor (340 μm) aproximadamente tres veces mayor que el espesor de la membrana 115 (125 μm) utilizada en la investigación, por lo que la difusión en su caso no fue lo suficiente para hidratar la membrana, y en cambio en la membrana estudiada en esta investigación se observa que R_1 no aumenta debido a la hidratación de la membrana por flujo electroosmótico puede compensarse por difusión..

Es decir aunque la membrana se deshidrate a mayores demandas (lo observado por Tsushima^[8]) la difusión puede volver a hidratarla, si la membrana no tiene un gran espesor, y si se deja de demandar corriente el balance de agua permite una hidratación inicial de la membrana, en caso de drenar la celda no existirá difusión que pueda hidratar la membrana.

Se considera que la reacción del ánodo tiene una cinética más rápida que la del cátodo, por lo que comparando R_2 y R_3 se pueda asociar el elemento R_2 -CPE₁ a la oxidación de hidrógeno. Se observa que R_2 tiene el mismo comportamiento por lo que en todas las condiciones estudiadas la reacción de hidrógeno se efectuó con la misma cinética. Con base en la discusión anterior se supone que R_3 debe estar asociada a la reacción de reducción de oxígeno. Se observa que R_3 cambiaba tres órdenes de magnitud desde potencial de OCP a la zona de caída óhmica. El comportamiento de R_3 se describirá con base en el modelo de la película fina/aglomerado inundado^[9]. En este modelo el electrocatalizador disperso en vulcan forma un aglomerado que es inundado por el electrolito. Los aglomerados están casi cubiertos por una película de electrolito, y están separados entre sí por conductos hidrofóbicos por los cuales circula el oxígeno.

La respuesta de R_3 se puede explicar si este parámetro indica el estado de la película de electrolito, el cual al drenarse tiene una alta resistencia, y disminuye al generarse agua. El comportamiento de R_3 es incongruente a la suposición de que los poros de la capa difusora estuvieran inundados en una celda sin drenado inicial, ya que en este caso la resistencia debería ser alta y esto no se observa experimentalmente. Por lo tanto consideramos que la capa difusora teflonizada expulsa hacia los canales el agua formada, y el rendimiento aumenta cuando esta agua es desalojada por drenado, ya que en caso contrario el agua acumulada obliga a un suministro de gas por pulsos, ya que sistemáticamente el agua se almacena en el canal hasta que la presión es suficiente para desalojarla del canal y esparcirla hacia fuera de la celda.

Los elementos de fase constante evaluados con el circuito equivalente no son relacionados con elementos fisicoquímicos de la celda, y son consideramos como parte de la impedancia total de la celda, la cual es graficada en las figuras 4.13, 4.18, 4.22 y 4.29. Se observa que el modulo de impedancia es un orden de magnitud mayor en las pruebas sin drenado inicial que las pruebas con drenado, lo cual reafirma que en estas celdas fluye menos corriente eléctrica, quizás debido a la gran cantidad de agua que se produce por la reacción electroquímica que se lleva a cabo en el cátodo, y que inunda los canales de flujo de grafito, y de esta manera se reduce el suministro de oxígeno.

4.5 Referencias

1. - J. Larminie, a. Dicks "Fuel Cell Systems Explained", John Wiley & Sons, Ltd, England, 2001.
- 2.- Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. Derouin, A. Redondo J. Power sources, 22, (1988) 359.
- 3.- Hernández Mendoza M. "Evaluación de ensambles membrana electrodo de una celda combustible tipo PEM", Tesis de maestría, CIDETEQ (2004)
- 4.- Gastieger H. A., Gu W., Makharia R., Mathias M. F., Sampalli B (2003) Handbook of fuel cells Edited John Wiley & Sons, England, Chapter 46, Volume 3, 599.
- 5.- Kocha S. S., Handbook of Fuel Cells Editorial John Wiley & Sons, England, Chapter 43, Volume 3, (2003), 547-548).
- 6.- Rivas Gandará S, "Diseño y construcción de un stack de celdas de combustible de membrana de intercambio de protones", Tesis de maestría, CIDETEQ, (2004).
- 7.- T. Mennola, "Design and experimental characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells", Tesis de maestría, Department of Engineering Physics and mathematics, HELSINKY UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (2000).
- 8.- Shohji Tsushima, Kazuhiro Teranishi and Shuichiro Hirai, Electrochemical and Solid-State Letters, A269-272,(2004).
- 9.- Ernesto R. González, Edson A. Ticianelli y Hebe M. Villillas, Electroquímica y Electrocatálisis, Vol. 1b, 87-91 (2002).

CAPITULO V

CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones

1.- De manera general la Presión y Temperatura tiene un efecto positivo sobre la celda. Mayores valores de P y T favorecen un mejor desempeño de la celda, esto confirma lo ya conocido por las leyes de la Fisicoquímica.

2.- El historial de la celda tiene un fuerte impacto en el desempeño, mostrado mediante curvas estacionarias de Potencial – Corriente (E vs I). Esta influencia está principalmente asociada al grado de humidificación de la membrana y la cantidad de agua presente en los elementos estructurales de la celda.

3.- Con el ajuste del modelo de Srinivasan sobre los datos del diseño experimental se encontró una variación cuadrática de R con respecto a T y P y que T y P son variables independientes, y por lo tanto no existe un efecto del producto de PT.

4.- Se demostró que una condición de inundación gradual ocurre en la celda durante pruebas sucesivas de E vs I, con el diseño de celda utilizado.

5.- Se demostró que lo anterior también ocurre si se utilizan mediciones de EIS a lo largo de varios potenciales (pruebas potenciostáticas), por lo que este tipo de pruebas requiere un control para garantizar un estado estacionario y no de gradual cambio como lo es la acumulación de agua.

6.- El uso de un procedimiento de purga favorece el desalojo de excedentes de agua proporcionando una condición suficientemente estable para realizar mediciones de ... E – I y de EIS, en tanto estas últimas no tengan una duración excesiva (i.e. $f < 1\text{Hz}$)

7.- El factor tiempo determina una condición “estacionaria” ó dinámica dependiendo de la duración de una prueba. Tiempos menores a 150 segundos garantizan estado estable para mediciones de EIS a un potencial dado.

8.- Se encontró un circuito equivalente que describe el comportamiento de impedancia de la celda con razonable precisión.

9.- La condición de hidratación de la membrana es constante (saturada) una vez que la celda presenta algún grado de inundación a cualquier valor de voltaje de celda. Esta disminuye después de purgar el agua pero se recupera a medida que llega a potenciales menores y un número mayor de curvas medidas sucesivamente.

10.- Ya que los canales en las placas de grafito corren paralelos a los flujos de gases, la remoción de agua en esa zona es mas fácil que aquella que pudiera acumularse en las capas de difusión ó catalítica, las cuales son perpendiculares a los flujos además de ser mas internas, significando sitios con mayor dificultad para tal remoción aún cuando tales capas son tratadas para ser hidrofóbicas. Sin embargo, el agua en tales regiones (campos de flujo) pudo ser desalojada con la purga practicada.

11.- La reacción catódica tiene mucha mayor influencia en la potencia generada por la celda, especialmente en la zona de activación. Esto es independientemente del estado de inundación, como ya se sabía por literatura.

12.- La resistencia a la transferencia de carga anódica se mantiene constante a lo largo del potencial durante ambas condiciones (inundada ó no inundada).

ANEXOS

ANEXOS

Anexos del Capítulo II

2.1 Gráfico de Nyquist

En la siguiente figura se muestra un gráfico típico de Nyquist para un circuito eléctrico simple (capacitancia en paralelo con una resistencia mostrado en la parte superior derecha del gráfico).

Los datos de altas frecuencias están sobre el lado izquierdo del gráfico donde predomina la resistencia y las bajas frecuencias están sobre el lado derecho del gráfico donde encontramos el capacitor. Esto sólo se cumple cuando ambos elementos se acoplan en paralelo.

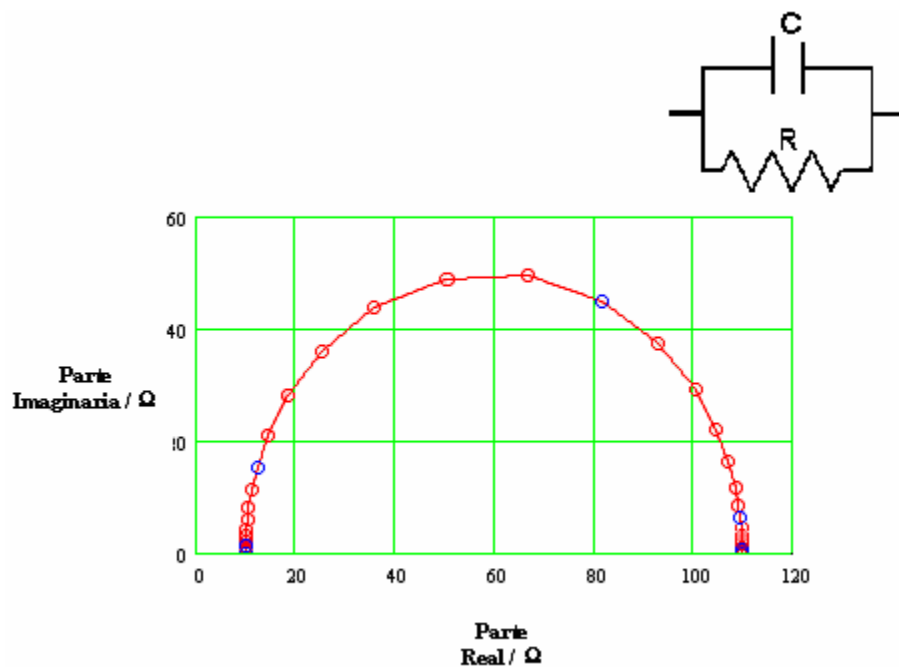


Figura 2.1 Grafico de Nyquist

2.2 Gráficos de Bode

2.2.1 Gráfico de Bode-Modulo

Gráfico de Bode para un circuito eléctrico simple (capacitancia en paralelo con una resistencia, mostrado en la parte superior del gráfico).

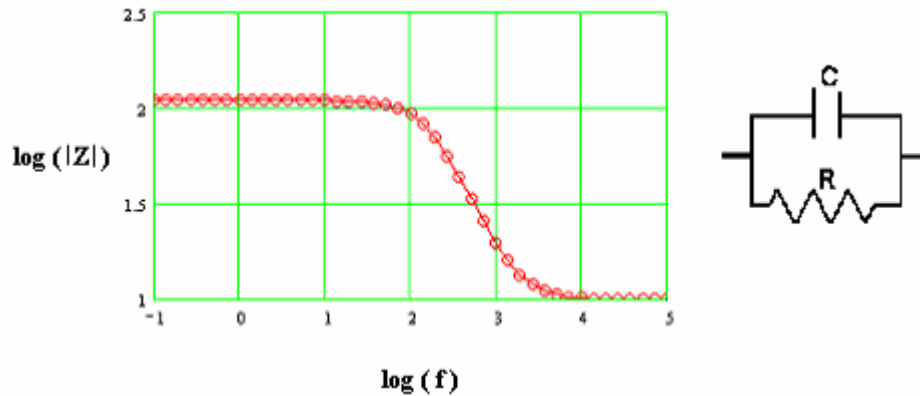


Figura 2.2 Gráfico de Bode-Modulo

2.2.2 Gráfico de Bode-Fase

Gráfico de Bode para un circuito eléctrico simple (capacitancia en paralelo con una resistencia, mostrado en la parte superior del gráfico).

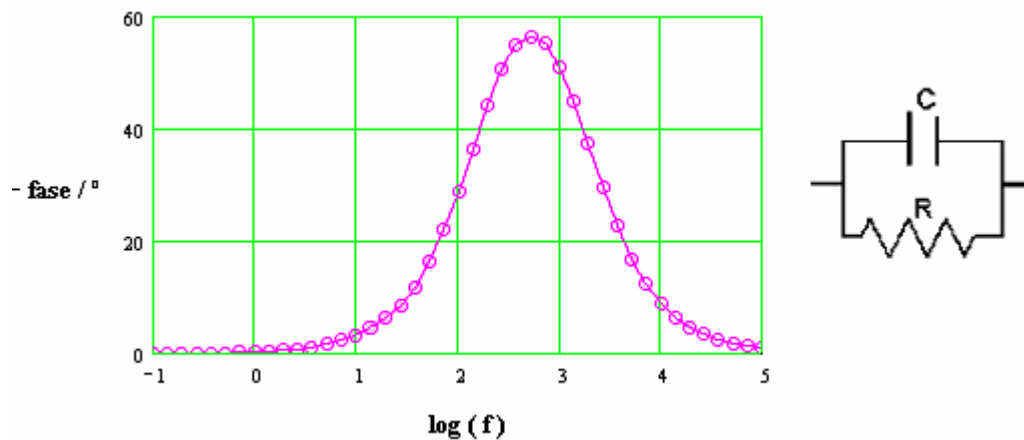


Figura 2.3 Gráfico de Bode-Fase

2.3 Representación esquemática de la instrumentación utilizada en estudios de EIS.

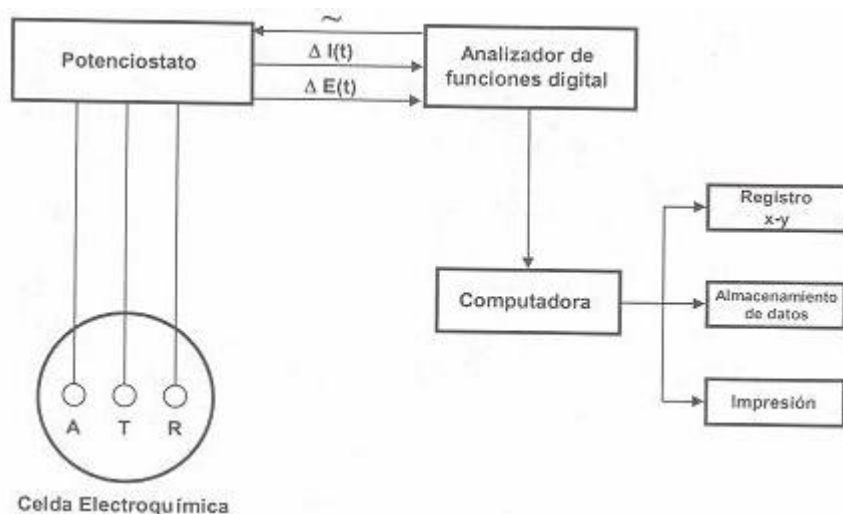


Figura 2.4 Representación esquemática de la instrumentación utilizada en estudios de EIS. A=electrodo auxiliar, T=electrodo de trabajo, R=electrodo de referencia

Anexos del Capitulo III

3.1 Membrana de nafion

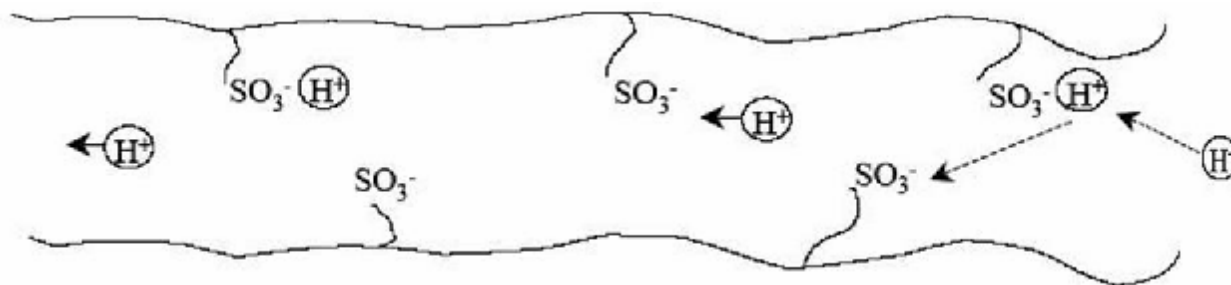


Figura 3.1 Transporte de iones dentro de la membrana

3.2 Resistencia de la membrana (nafion 115) mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

En la realización de los experimentos utilizamos una celda de Devanathan con electrodos de platino a una frecuencia de 10000 a 0.1 Hz con una amplitud de 10mV. La figura "A" muestra esquemáticamente el montaje del sistema experimental. Se midió EIS a la solución de ácido sulfúrico 1 y 0.5M y a la membrana de nafion con ambas soluciones.

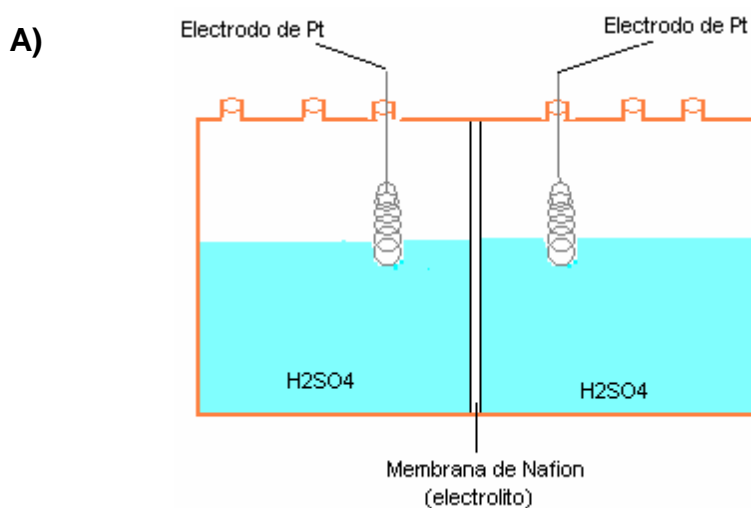


Figura 3.2 Celda de Devanathan

En las siguientes figuras se muestran los diagramas de Nyquist y de Bode para las soluciones de ácido sulfúrico y para la membrana 115 con las soluciones utilizadas, en el que se observa un comportamiento aparentemente lineal que puede ser asociado únicamente a una contribución resistiva en serie con una contribución capacitiva.

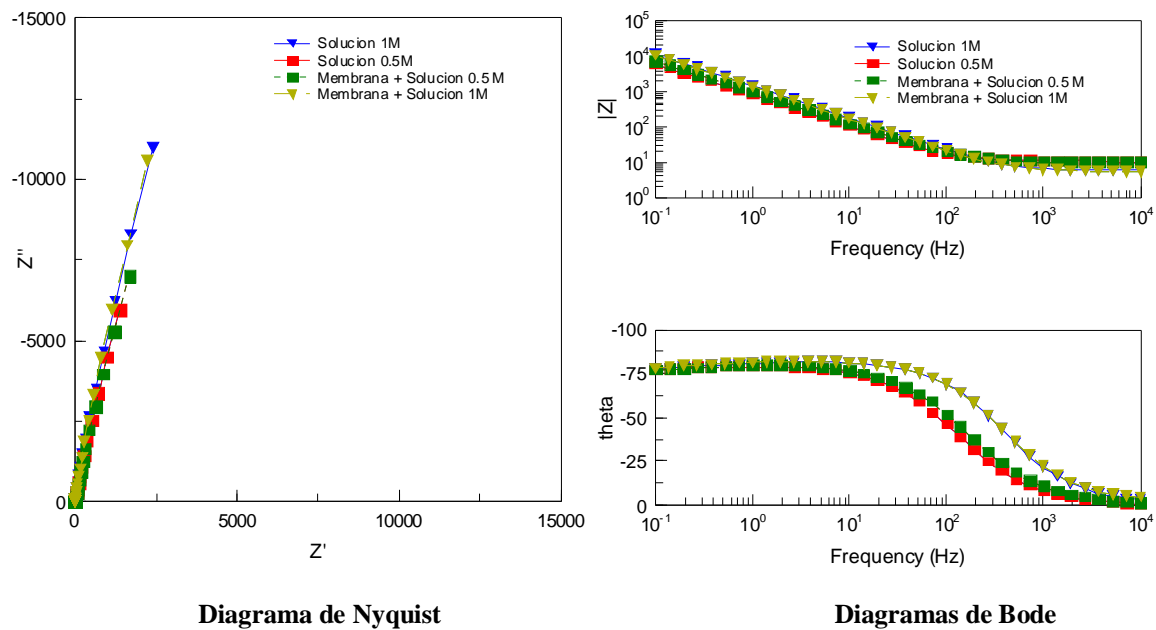


Figura 3.3 Diagramas de EIS

El circuito equivalente utilizado para el ajuste de los datos experimentales se muestra en la figura siguiente.

Donde:

R_1 = Resistencia de la membrana y solución

R_2 = Resistencia a la transferencia de carga

CPE1= Elemento de fase constante que representa la capacitancia de la doble capa.

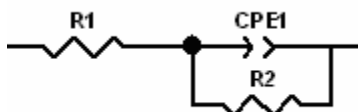


Figura 3.4 Circuito Eléctrico Equivalente

Tabla 3.1 Parámetros del circuito equivalente

Nombre	R_1	CPE1-T	CPE2-P	R_2
Solución 0.5M	10.31	0.00024	0.89629	79234
Membrana y Solución 0.5M	9.59	0.00020	0.89633	82923
Solución 1M	5.786	0.00012	0.91793	97002
Membrana y Solución 1M	5.404	0.00013	0.91763	10769

3.3 Fotomicrografías del Catalizador depositado en la membrana

Con el depósito que se realizó sobre la membrana de nafion a simple vista se cubrió toda el área de 5cm², todas las zonas fueron cubiertas por el electrocatalizador pero el depósito no fue uniforme como lo muestran las fotomicrografías que se realizaron con el microscopio electrónico de barrido, en donde se observaron tres zonas diferentes, una parte lisa, una rugosa y porosa y otra con huecos.

La fotomicrografía A y B son zonas lisas que estaban presentes en el área, fotomicrografías realizadas a 100 y 1000 aumentos. Esta zona contenía 57% Vulcan y 42% Platino

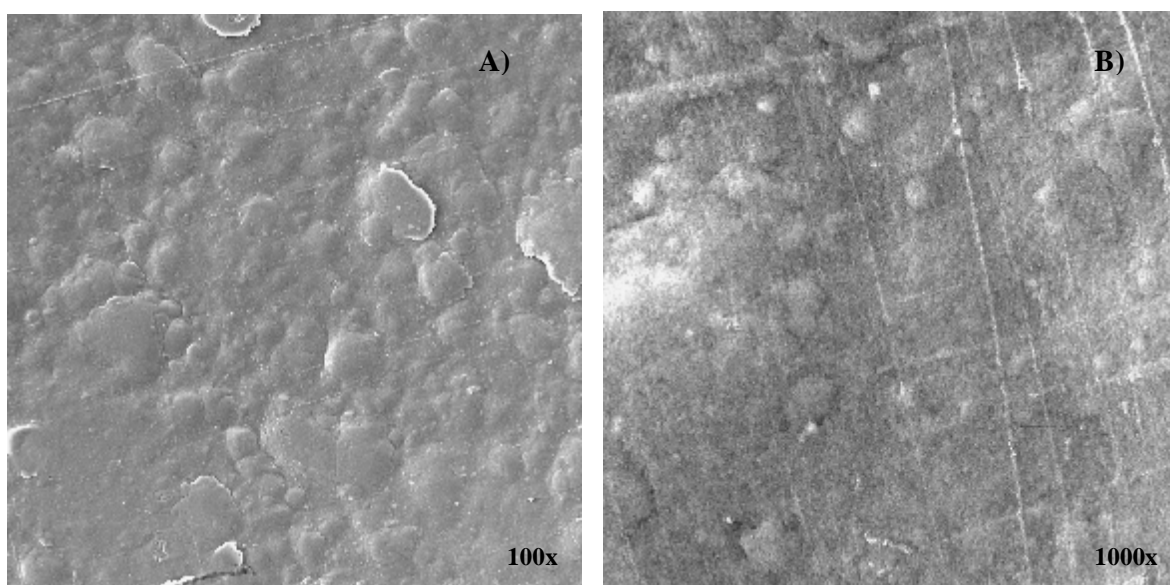


Figura 3.5 Fotomicrografías del electrocatalizador depositado en la membrana en un área lisa

La fotomicrografía C y D son zonas porosas y rugosas que estaban presentes en el área, fotomicrografías realizadas a 1000 y 10000 aumentos. Esta zona contenía 65% Vulcan y 35% Platino.

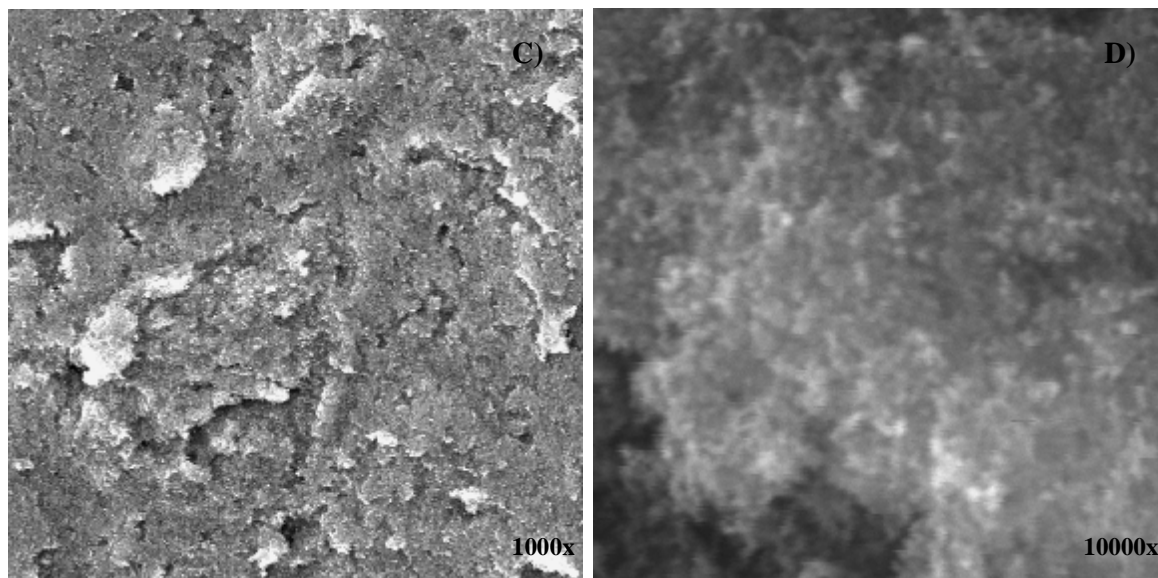


Figura 3.6 Fotomicrografías del electrocatalizador depositado en la membrana en un área porosa

La fotomicrografía E es una zona que contenía orificios, quizás debido a que las partículas impactan con diferentes velocidad, fotomicrografías realizadas a 1000 aumentos

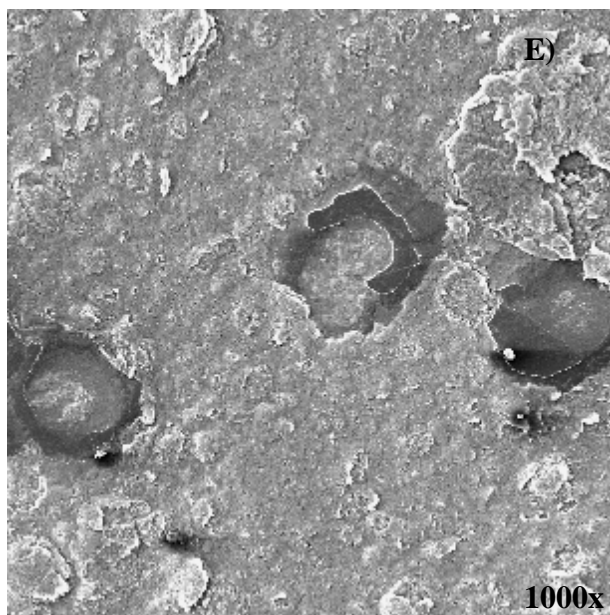


Figura 3.7 Fotomicrografías del electrocatalizar depositado en la membrana en un área con orificios

3.4 Propiedades de las placas colectoras de corriente o placas de flujo

Las placas colectoras de corriente o placas de flujo son de grafito comercial importado de Alemania de la marca "SINGRACED. Los flujos al entrar se separan y circulan en forma paralela y al final se encuentran entre si.

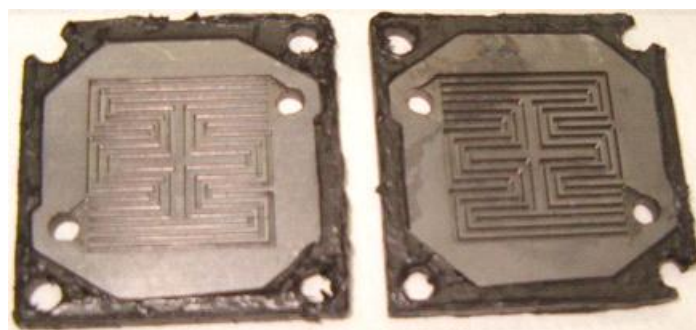


Figura 3.8 Platos de grafito con canales de flujo y sellos de hilo plástico comercial

Las placas del material fueron perfiladas y cuadradas a 3.8 cm, y a un grosor de 4mm. Las perforaciones, en las esquinas, para los tornillos pasantes son de 5mm de diámetro y permiten que el tornillo tenga 1mm de holgura, para el aislante eléctrico. Los canales de flujo fueron cortados con una punta de 1/32" de diámetro, o sea, que los canales son de 0.79mm de ancho, y tienen una profundidad de 0.9 mm ^[2].

Tabla 3.2 muestra las propiedades físicas del material utilizado para las placas colectoras de corriente de grafito, para uso de platos colectores de corriente eléctrica.

	Placas SG
Resistencia eléctrica (Ω)	3.9X10-3(Ω.in)
Resistencia a la flexión (psi)	5800
Densidad (g/cm ³)	2.1
Coefficiente de permeabilidad (cc/min)	6X10-4

Tabla 3.2 Propiedades físicas del material, para uso de platos colectores de corriente eléctrica.

3.5 Sellos

Los gases reactantes entran por los orificios del campo de flujo y se difunden por toda el área activa de la MEA, el H_2 por el ánodo y el O_2 por el cátodo, sin mezclarse. Estos sellos se encargan de asegurarse que los gases no se fuguen de la celda, permanezcan dentro del área activa y no se mezclen entre ellos.

Los empaques hechos con este material tienen la ventaja de una buena elasticidad y pueden ser hechos de las dimensiones necesarias, por lo que permite que la presión de los tornillos se aplique casi directamente a la membrana, asegurando un buen contacto entre grafito-MEA. Sus desventajas son: su construcción no es muy fácil y un tanto artesanal, para asegurarse que el sello no va adherirse a la membrana, es importante dejar secar por completo el sello, se tiene que esperar cuando menos 12 horas para que seque por completo y, al ser abierta y cerrada la celda, el material se destruye por lo que hay que remover el sello y depositar nuevo material.

El hilo de plástico presenta muy buenas propiedades de elasticidad, su único inconveniente es que necesariamente se tiene que contar con un canal del espesor del mismo hilo y de profundidad un poco menor, alrededor del área activa en las placas de grafito.

El hilo usado, en la celda es de 1.8mm de diámetro, los canales para este sello son del mismo ancho y de 1.4mm de profundidad ^[2].



Figura 3.9 Sello de hilo

3.6 Placas terminales de aluminio

La función principal de las placas finales, es de soporte para las conexiones mecánicas, en ellas se encuentran los conectores de entrada y salida de gases, y los conectores para la toma de corriente. También como apoyo para lograr una mayor compresión mecánica en el ensamble. El material para su construcción debe tener como principales características: Ser un material altamente conductor y tener un alto coeficiente de resistencia mecánica a la compresión. Estas placas son construidas de aluminio, y maquinadas en el taller del IIE (Instituto de Investigaciones Eléctricas).

Las placas de aluminio se perfilaron y cuadraron a 4.0 cm, con lo cual se deja 1mm como área de protección. Los conectores de gas son de 3 mm de diámetro interior, de tipo roscable, para facilitar la instalación y desinstalación. Las entradas de gas son aisladas de fugas, entre la placa de aluminio y la de grafito, con unos sellos de anillo (o-ring), en la parte posterior a los conectores se hacen las perforaciones de estos sellos de 1.1mm de profundidad, con lo cual se permiten 0.3mm de material para sellar. Las terminales eléctricas son tipo roscables de aluminio, para conectores tipo banana, se colocan en el centro de la parte superior, también funcionan para distinguir la posición de la celda ^[2].

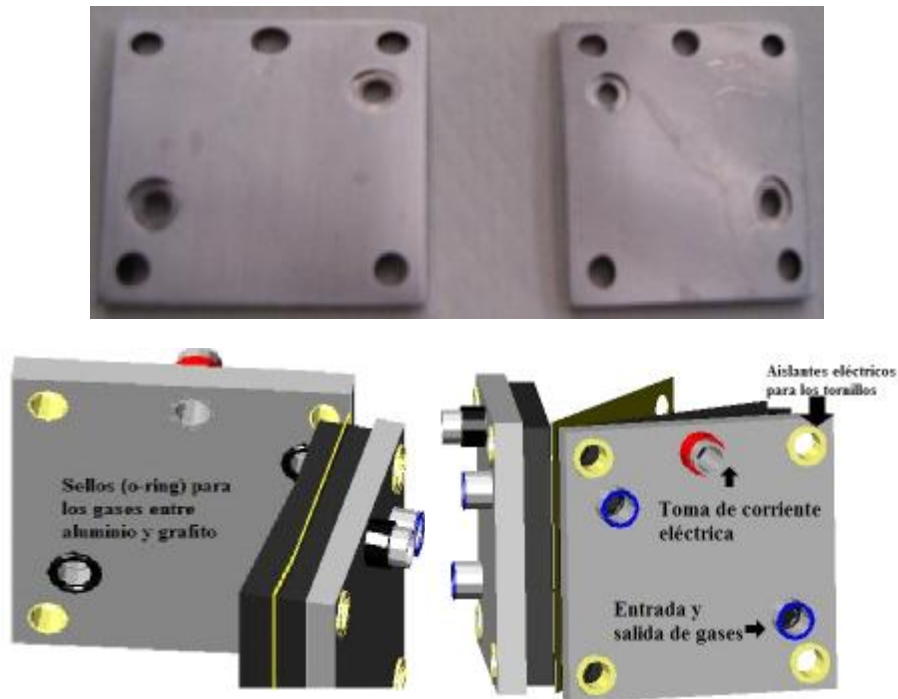


Figura 3.10 Placas de aluminio con entradas para los gases reactantes y para la toma de corriente eléctrica

3.7 Referencias

- 1.- Carrette L, Friedrich KA, Stimming U (2000) Fuel Cells 1:5
- 2.- Romeli Barbosa Pool, "Diseño, Construcción y Evaluación de una Celda de Combustible de intercambio protónico", Tesis de Licenciatura, IIE 2004.