



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA**



**“Ensamble y evaluación de una celda
combustible tipo PEM ”**

PRESENTADO POR:

I.Q. Oscar Vallejo Puerta

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Julio 2003.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q. Oscar Vallejo Puerta

DIRIGIDA POR

Dr. Germán Orozco Gamboa

SINODALES

Dr. Raúl M. Ortega Borges
Presidente

Firma

Dr. Germán Orozco Gamboa
Secretario

Firma

Dr. Homero Castañeda López
Vocal

Firma

Dr. René Antaño López
Vocal

Firma



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del “Dr. Germán Orozco Gamboa”

AGRADECIMIENTOS

Gracias familia por apoyarme en todo cuanto necesite, por quererme, por extrañarme; permitirme estar lejos de ustedes durante todo éste tiempo. Al regalo de Dios Esteph y al regalo de la vida mi Peluso.

Gracias compañeros y amigos Cideteq, hijos y nietos en Toluca, en cualquier lugar y momento. Mi segundo hogar “El Kikos Palace” en mi querido Querétaro, que extrañaré.

Gracias gente de Cideteq por permitir vivir la experiencia de formar parte de ti. Doctores, administrativos, amigos.

Como olvidar a:

El Dr. Roberto Hernández Castellanos, al Ing. Víctor Tello y a los Ángeles de “Cande” que con su valiosa colaboración se llevo a buen termino este trabajo. Gracias

RESUMEN

Se diseñó y construyó una monocelda combustible tipo PEM (de dimensiones totales 160 x 160 x 51 mm). El campo de flujo se labró a mano en una configuración serpentin sobre una placa de grafito, con dos canales que cubren el área geométrica de la capa catalítica (50cm²). Se hicieron comparaciones del desempeño de la monocelda combustible con Nafion[®] 115 y 117, reafirmando que la mejor opción es la membrana Nafion[®] 115. Se construyeron utilizando como electrocatalizadores compuestos de Rh ó Ru, como sustituto de Pt en el cátodo; aunque el desempeño de la monocelda fue superior con Pt, los materiales de Rh ó Ru mostraron ser prometedores, como sustitutos del Pt para la reacción de reducción de oxígeno. El desempeño de la monocelda se evaluó por medio de curvas i-V a diferentes condiciones de flujo y presión de reactivos, también se realizaron descargas a corriente constante durante tiempos relativamente largos; el manejo de flujos altos no permitió observar con certeza los beneficios del aumento de presión en la desempeño de la monocelda.

El aparato con el que se realizaron las diferentes pruebas de descarga, es un Módulo de la Prueba (MP) diseñado en Cideteq. Este MP cumple con las funciones básicas de un modulo comercial, que son la demanda controlada de corriente o voltaje a una celda combustible, y además puede operar con el apoyo de una computadora o independientemente. El MP sólo permite la medición de las zonas de activación y caída ohmica.

ABSTRACT

A single fuel cell type PEM (total dimensions 160 x 160 x 51 mm) was designed and built. The flow field was made by hand in a serpentine configuration on a graphite plates, with two channels covering the geometric area of the catalytic layer (50cm²). They were carried out comparisons in the performance of the single cell with Nafion[®] 115 and 117, reaffirming that the best option is the Nafion[®] 115. We had the luck to be able to built assemble with materials of Rh or Ru like a substitute of Pt in the cathode; although the performance of the single cell was superior with Pt, the materials of Rh or Ru showed to be promising as substitute of the Pt for the reduction reaction of oxygen. The performance of single cell was evaluated at different conditions of flow and pressure of reagents by means of i-V curves, as well as prove from discharge to constant current for relatively long times; the handling of high flow didn't allow to observe with certainty the benefits of the increase of pressure in the performance of the single cell.

The apparatus used to carry out the different discharge tests, is a Test Module (MP) designed in Cideteq, the MP Cideteq allow the construction of the polarization curves, but in an incomplete way, since is not able to acquire data of the transfer region; the MP Cideteq fulfills the basic functions of a commercial module, demand current or voltage to a fuel cell, it can operate connected to a computer or independently.

CONTENIDO

CAPITULO 1. PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LAS CELDAS COMBUSTIBLE

	PAG.
1.1. Antecedentes.....	7
1.2. Historia de la celda combustible.....	8
1.3. Tipos de celdas combustible.....	10
1.4. El hidrógeno como combustible.....	14
1.5. Celda combustible tipo PEM.....	15
1.5.1. Electroquímica de operación de la PEMFC.....	16
1.5.2. Elementos de una celda combustible tipo PEM.....	19
1.6. Curvas de polarización.....	25
1.7. Eficiencia de la celda combustible.....	29
1.8. Elementos periféricos de una celda combustible tipo PEM.....	31
1.9. Retos tecnológicos de la las PEMFC.....	31

CAPITULO 2. ESCENARIO DEL TEMA DE INVESTIGACIÓN

2.1. Introducción.....	33
2.2. Justificación.....	33
2.3. Objetivos.....	34
2.4. Planteamiento del problema.....	34
2.5. Evaluación de celdas combustible.....	35

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CELDA COMBUSTIBLE

3.1. Introducción.....	37
3.2. Modulo de pruebas CIDETEQ.....	38
3.3. Diseño y construcción de una celda combustible tipo PEM.....	40
3.4. Elaboración del ensamble membrana–electrodo.....	42
3.5. Evaluación de la celda combustible construida.....	45

3.5.1. Elementos del sistema de evaluación.....	45
3.5.2. Procedimiento de descarga de la monocelda combustible tipo PEM.....	49
3.5.3. Evaluación de los MEA's fabricados.....	49

CAPITULO 4. RESULTADOS Y TRATAMIENTO DE DATOS

MEA Tipo 1, Nafion [®] 117 Pt - Pt.....	51
MEA Tipo 2, Nafion [®] 115 Pt - Pt.....	54
MEA Tipo 2 vs Tipo 1.....	55
MEA Tipo 2. Descarga a corriente constante.....	56
MEA Tipo 2. Variación de flujo y presión de oxígeno.....	57
MEA Tipo 2. Variación de flujo de oxígeno e hidrógeno.....	57
MEA Tipo 3, Nafion [®] 115 Pt – Ru _y (CO) _n	59
MEA Tipo 3 vs MEA Tipo 2.....	60
MEA Tipo 3. Variación de flujo y presión de oxígeno e hidrógeno.....	60
MEA Tipo 4 Nafion [®] 115 Pt – Rh ₆ (CO) ₁₆	61
MEA Tipo 4 vs Tipo 2.....	62
MEA Tipo 4. Variación de flujo de oxígeno.....	64
MEA Tipo 4. Variación de flujo de hidrógeno.....	65
MEA Tipo 4. Variación de presión de hidrógeno.....	66

CAPITULO 5.

Conclusiones.....	67
Perspectivas.....	68

APÉNDICE

A. Manejo del paquete para controlar el MP por medio de una PC.....	69
B. Pruebas de descarga en baterías Plomo – ácido.....	71
C. Combinaciones Hidrógeno – Oxígeno, controlando Flujo – Presión.....	76

REFERENCIAS	77
--------------------	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

	PAG.
1.2.1. Sistema de Celdas de William R. Grove.....	8
1.2.2. El P2000, de la Ford Motor Company, es un vehículo de cero emisiones que utiliza una celda a hidrógeno directo de electrolito polimérico.....	9
1.3.1. Diagrama general de la producción de electricidad en la Celda Combustible.....	10
1.4.1. Comparación de eficiencia en sistemas generadores de energía.....	15
1.5.1.1. Partes fundamentales y funcionamiento de una Celda Combustible tipo PEM.....	17
1.5.1.2. Estructura química del Nafion®.....	18
1.5.2.1. Celda combustible tipo PEM de tres monoceldas (stack), con cabezales en acrílico y herraje en acero inoxidable, ensamblada en Cideteq S.A.....	19
1.5.2.2. Estructura química del Teflon®.....	20
1.5.2.3. Membrana de electrolito polimérico con electrodos porosos compuestos por partículas de platino uniformemente soportado sobre partículas de carbón.....	21
1.5.2.4. Efecto del tamaño de nano cristales de Pt sobre carbón y su efecto en la actividad catalítica.....	23
1.5.2.5. Sitio que ocupa el difusor en la Celda Combustible.....	24
1.5.2.6. Plato colector con campo de flujo en configuración de serpentín.....	25
1.6.1. Curva de polarización representando las 3 zonas de caída de potencial.....	26
3.1.1. Elementos del Sistema de Evaluación de Celdas Combustible. Equipos periféricos utilizados.....	38
3.2.1. Modulo de descarga de Celdas Combustible Cideteq.....	39
3.3.1. Diseño del campo de difusión de gases y placas de apriete.....	41

3.3.2. Placa de apriete y placa de grafito ya con el campo de difusión.....	42
3.4.1. Acondicionamiento de difusores.....	43
3.4.2. Carga de Platino sobre Nafion®	44
3.4.3. Ensamble Membrana – Electrodo	45
3.5.1.1. Elementos del Sistema de Evaluación de Celdas Combustible.....	46
3.5.1.2. Esquema del montaje empleado.....	48
4.1 Curvas de polarización del MEA Tipo 1 (Datos experimentales).....	52
4.2. Curvas de polarización del MEA Tipo 1 (Ajuste por computadora)..	54
4.3. Curvas de polarización, MEA Tipo 1 vs. Tipo 2.....	55
4.4. Curvas de descarga a corriente constante MEA Tipo 2.....	56
4.5. Curvas de polarización MEA Tipo 2, variación de flujo y presión de oxígeno.....	58
4.6. Curvas de polarización MEA Tipo 2, variación en flujo de oxígeno..	58
4.7. Curvas de polarización, MEA Tipo 2 vs. Tipo 3.....	60
4.8. Curvas de polarización, MEA Tipo 2 vs. Tipo 4.....	62
4.9. Curvas de polarización, MEA Tipo 4 a presión constante, flujo de oxígeno variable.....	64
4.10. Curvas de polarización, MEA Tipo 4 a presión constante, flujo de oxígeno variable.....	64
4.11. Curvas de polarización, MEA Tipo 4 a presión constante, flujo de hidrógeno variable.....	65
4.12. Curvas de polarización, MEA Tipo 4 a flujo constante, presión de hidrógeno variable.....	66
4.13. Curvas de polarización, MEA Tipo 4 a flujo constante, presión de hidrógeno variable.....	66

ÍNDICE DE TABLAS

1.3.1. Comparación de las Tecnologías en Celdas Combustible –Datos Básicos.....	12
1.6.1. Δg_f , FEM máxima y eficiencia límite para la celda de hidrógeno.....	27
3.5.1.1. Combinaciones de Presión – Flujo para Oxígeno.....	47
3.5.1.2. Combinaciones de Presión – Flujo para Hidrógeno.....	47
3.5.3.1. Resumen de pruebas realizadas a lo diferentes MEA's construidos.....	50
4.1. Valores obtenidos del ajuste con JMP [®] para el MEA Tipo 1.....	53
4.2. Valores obtenidos del ajuste con JMP [®] , MEA Tipo 1 vs. Tipo 2.....	55
4.3. Valores obtenidos del ajuste con JMP [®] , para el MEA Tipo 2.....	57
4.4. Valores obtenidos del ajuste con JMP [®] , MEA Tipo 2 vs. Tipo 3.....	59
4.5. Valores obtenidos del ajuste con JMP [®] , MEA Tipo 2 vs. Tipo 4.....	61
4.6. Valores obtenidos del ajuste con JMP [®] , variación de flujo y presión en reactivos.....	63

“ El desarrollo sostenible es aquél que permite satisfacer nuestras necesidades presentes sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades.

... El desarrollo sostenible no es un estado de armonía inmutable, sino más bien un procesos de cambio en el que la explotación de los recursos, la orientación del desarrollo tecnológico y el cambio institucional se hacen compatibles tanto con las necesidades futuras como con las presentes”

Nuestro futuro común
(Informe de la Comisión Brundtland),
Comisión Mundial sobre el Desarrollo y Medio Ambiente, 1987

CAPITULO I

PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LAS CELDAS COMBUSTIBLE

1.1. Antecedentes

La energía es fundamental para el desarrollo social y económico de la humanidad. Las Naciones Unidas han estimado que en la última década del siglo XX la población mundial fue de cinco mil novecientos millones de personas (5.9×10^9), con una tasa de crecimiento del 1.8 %, y que la demanda de energía creció con una tasa del 3 al 4% [1].

En México en el período 1994-2000 la demanda de electricidad y la capacidad de generación instalada crecieron promedio 5.1% anual y 2.3% anual. En 2001 capacidad instalada fue de 39,774 MW para satisfacer la necesidad nacional de electricidad y se estima que para el año 2008 la demanda será de 70,000 MW [2], por lo que será necesario duplicar dicha capacidad [3].

Actualmente el sector energético de nuestro país sufre cambios y la nueva política energética contempla el aprovechamiento de los recursos naturales como el sol, agua viento, biomasa para la generación de energía renovable [1].

Dentro de este contexto una de las tecnologías de generación de energía eficientes y ambientalmente amigables son las “Celdas Combustible” [4], llamadas también “Pilas de Combustible” o en habla inglesa como “Fuel Cells”. *Las Celdas Combustible son dispositivos que convierten energía química directamente en energía eléctrica con base en reacciones electroquímicas* [5] obteniéndose como producto energía y agua. Es una tecnología con amplias perspectivas para la producción de electricidad descentralizada no contaminante. Además, se complementa de excelente manera en la cogeneración de energía a partir de sistemas eólicos (tipo molino) y solares (fotovoltaicas) [6].

A pesar de ser una tecnología conocida desde 1839, no fue hasta la década de los 1960's que la Celda Combustible comenzó su desarrollo gracias al programa espacial norteamericano [5,7,8].

1.2. Historia de la celda combustible

En 1839 el juez y científico galés Sir William R. Grove, fabricó la primera Celda Combustible, usando hidrógeno y oxígeno sobre electrodos de platino [7].

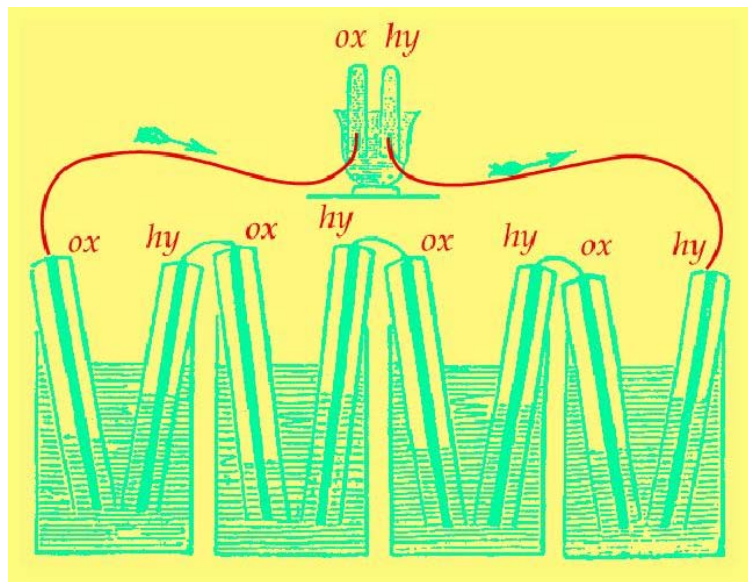


Figura 1.2.1. Sistema de Celdas de William R. Grove [8]

Grove utilizó cuatro celdas grandes: cada una contenía hidrógeno y oxígeno, en ellas se producía electricidad que se usaba para descomponer agua en hidrógeno y oxígeno en una celda más pequeña, como se muestra en la Figura 1.2.1 [8,9]. En aquel entonces, esta tecnología no representaba competencia contra las tecnologías generadoras de energía a base de carbón mineral o vegetal, como la máquina de vapor.

A la celda combustible le tomó alrededor de 120 años poder ser utilizada en una aplicación práctica. General Electric fabricó celdas combustible para la NASA en 1960's, primero de electrolito sólido y después alcalinas. La NASA empleó las celdas combustible para suministrar energía a los módulos de vuelo en los programas espaciales Géminis y Apollo; otras funciones de las celdas combustible eran

proporcionar agua a la tripulación y mantener cargadas las baterías de los módulos. Como resultado de lo anterior, la industria comenzó a reconocer el potencial comercial de la celda combustible; sin embargo los altos costos de inversión y las barreras tecnológicas fueron los principales impedimentos para su fabricación en masa.

Para los años 1980's y 1990's aumento el interés tanto gubernamental como privado en la producción y aplicación de las celdas combustible y actualmente diversas compañías en todo el mundo están trabajando en lograr un producto a bajo costo y con un alto rendimiento, confiable y con un tiempo de vida razonable. Quizá su principal atractivo es el beneficio ambiental, al alcanzar en algunos casos cero descargas contaminantes [8] dependiendo del tipo de celda combustible empleada. Las celdas combustible forman parte de las medidas contra la contaminación del aire y cambios climáticos en algunos países [10], en especial en lo que se refiere a parques vehiculares de transporte publico. Autobuses, taxis, camiones repartidores que emplean gas natural, baterías recargables, celdas combustible, tecnología híbrida (combustible fósil y celdas combustible) son opciones ya disponibles para un transporte limpio [11-13]. Autos eléctricos como el de la figura 1.2.2 son ejemplos del impulso que las compañías automotrices le brindan a esta tecnología como sustituto de los combustibles fósiles [14]. Casos como los de hospitales, hoteles, compañías o localidades apartadas [15] que emplean celdas combustible para generar un porcentaje de la electricidad que consumen diariamente, son ejemplos de uso estacionario.

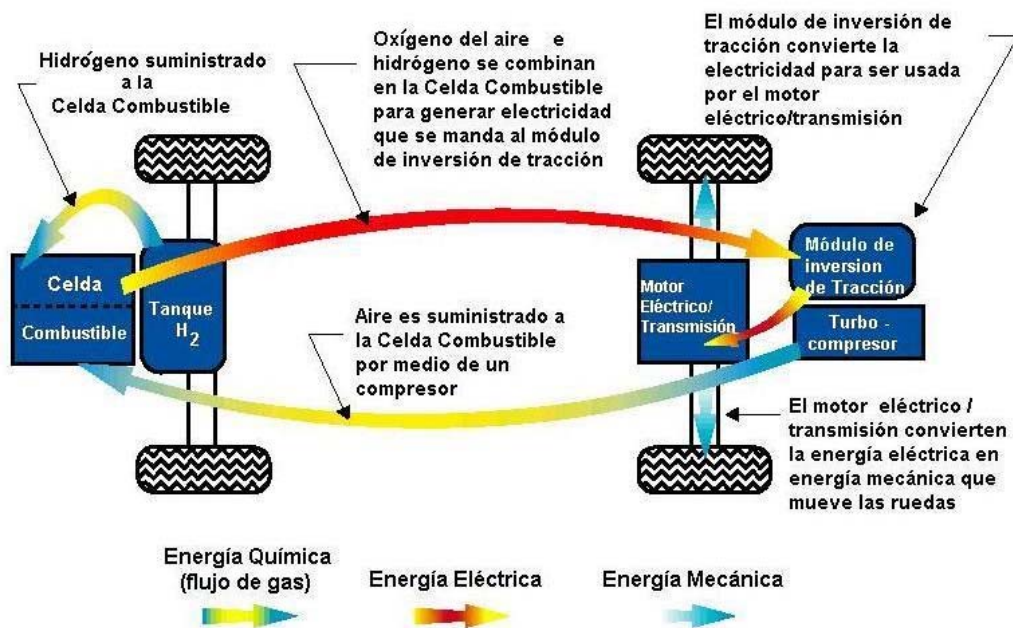


Figura 1.2.2. El P2000, de la Ford Motor Company, es un vehículo de cero emisiones que Utiliza una celda combustible a hidrógeno directo de electrolito polimérico [8].

1.3. Tipos de celdas combustible

Las celdas combustible tienen el mismo principio de funcionamiento que una batería: constan de dos electrodos separados por un electrolito. En la batería, uno de los electrodos es generalmente un metal sólido, que cambia de estado de oxidación, convirtiéndose en otro compuesto químico durante la producción de electricidad; la energía producida está limitada por la cantidad de este metal y, al agotarse, la electricidad deja de producirse. En la celda combustible el electrodo no se consume, un reductor (el combustible, generalmente H_2 de alta pureza) y un oxidante generalmente O_2 son constantemente suministrados (Figura 1.3.1) . Una celda combustible puede producir electricidad tanto tiempo como combustible y oxidante se le proporcionen. Además del H_2 puro, existen otras opciones, compuestos que pueden utilizarse como combustible y que presentan bastante atractivo frente al hidrógeno H_2 puro por las dificultades que presenta su producción y almacenamiento. Entre ellas destaca el hidrógeno de reformado, obtenido a partir de hidrocarburos (mezcla de H_2 , CO_2 , N_2 y trazas de CO). Otra opción es el uso de metanol líquido (el metanol se oxida directamente en el ánodo), con la ventaja de poder trabajar a temperaturas relativamente bajas. En lo que se refiere al oxidante, la opción frente al oxígeno puro es el empleo de aire. Los productos obtenidos dependen del combustible como puede verse en la figura 1.3.1.

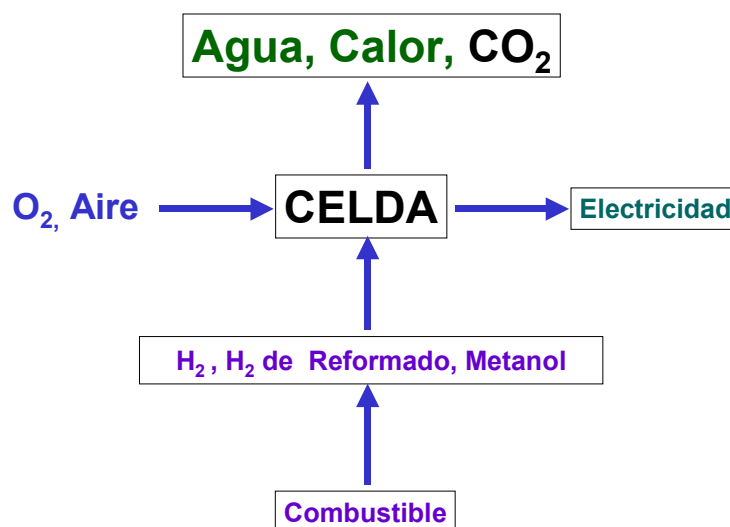


Fig. 1.3.1. Diagrama general de la producción de electricidad en la Celda Combustible.

Además de las características del combustible y el oxidante, otra limitación para la aplicación de las celdas combustible radica en la durabilidad de los materiales que constituyen los electrodos y el electrolito.

El tipo de electrolito define propiedades importantes, particularmente la temperatura de operación de la Celda Combustible. Y las tecnologías de Celdas Combustible son clasificadas generalmente con base en el electrolito que utilizan. Principalmente son cinco tipos los que se han desarrollado:

- ❑ Alcalinas
- ❑ De Ácido Fosfórico
- ❑ De Carbonatos Fundidos
- ❑ De Óxidos Sólidos
- ❑ De Electrolito de Membrana Polimérica

Cada una de ellas, al operar a diferentes temperaturas se tiene la posibilidad de satisfacer mejor las necesidades de una aplicación particular (Tabla 1.3.1.). La operación a altas temperaturas permite una alta eficiencia, la posibilidad de usar más tipos de combustible y catalizadores menos costosos.

Tabla 1.3.1. Comparación de las Tecnologías en Celdas Combustible – Datos Básicos [5,8,16]

Celda Combustible	Electrolito	Temperatura de Operación (°C)	Reacción Electroquímica	Combustible Primario
De Membrana de Electrolito Polimérico (PEM)	Polímero orgánico sólido Poli-Perfluorosulfónico ácido	60 – 100	Ánodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Celda: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	H ₂
A Metanol Directo (DMFC)		50 – 100	Ánodo: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ Cátodo: $\frac{3}{2} O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ Celda: $CH_3OH + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	Metanol, Etanol
Alcalina (AFC)	Disolución de Hidróxido de Potasio empapando una Matriz	90 – 100	Ánodo: $H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2} O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$ Celda: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	H ₂
De Ácido Fosforico (PAFC)	Ácido fosforico líquido empapando una Matriz	175 – 200	Ánodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Celda: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	Gas Natural, H ₂
De Carbonato Fundido (MCFC)	Disolución líquida de litio, sodio y/o carbonatos de potasio, empapando una Matriz	600 – 1000	Ánodo: $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Celda: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	Gas Natural, Coal gas
De Oxido Sólido (SOFC)	Oxido de Zirconio sólido al que se le agrega una pequeña cantidad de Ytria	600 – 1000	Ánodo: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ Cátodo: $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ Celda: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	Gas Natural, Coal gas

Tabla 1.3.1. Comparación de las Tecnologías en Celdas Combustible – Datos Básicos (Continuación)

Oxidante	Eficiencia		Componentes de Sistema	Aplicaciones	Ventajas	Desventajas
	Teórica	Práctica				
O ₂	83	60	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Celda, <input type="checkbox"/> Transformador 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Transporte, <input type="checkbox"/> Potencia Portátil, <input type="checkbox"/> Electricidad útil. 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Menos problemas de corrosión y mantenimiento, <input type="checkbox"/> Bajas temperaturas, <input type="checkbox"/> Rápida respuesta de arranque 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Bajas temperaturas requieren catalizadores costosos <input type="checkbox"/> Alta sensibilidad a impurezas en el combustible
Aire	80	40 - 50	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Reformador, <input type="checkbox"/> Celda, <input type="checkbox"/> Transformador 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Electricidad útil <input type="checkbox"/> Transporte 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Bajas temperaturas de operación, <input type="checkbox"/> Disponibilidad de combustible 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Paso directo de el alcohol hacia el cátodo
O ₂	83	60	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Celda, <input type="checkbox"/> Desalojador de agua, <input type="checkbox"/> Transformador 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Militar, <input type="checkbox"/> Aeroespacial 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> La reacción en el cátodo es más rápida en electrolito alcalino, por lo tanto alto rendimiento 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Costoso eliminar el CO₂ del combustible
Aire	80	55	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Reformador, <input type="checkbox"/> Convertidor, <input type="checkbox"/> Generador de vapor, <input type="checkbox"/> Celda, <input type="checkbox"/> Transformador, <input type="checkbox"/> Sistema intercambiador de calor 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Electricidad útil, <input type="checkbox"/> Transporte 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Alcanza eficiencias arriba del 85% en cogeneración electricidad y calor, <input type="checkbox"/> Puede funcionar con H₂ no puro 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Necesita Pt como catalizador, <input type="checkbox"/> Otorga baja corriente y potencia
Aire	78	55 - 65	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Generador de vapor, <input type="checkbox"/> Celda, <input type="checkbox"/> Transformador, <input type="checkbox"/> Uso de balance del equipo por calor y el resto del la entalpía para turbinas de vapor o calentadores 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Electricidad útil 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Ventajas de la alta temperatura 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> La alta temperatura favorece a la corrosión y avería en los componentes de la celda
Aire	73	60 - 65	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Pre reformador, <input type="checkbox"/> Generador de vapor, <input type="checkbox"/> Celda, <input type="checkbox"/> Transformador, <input type="checkbox"/> Uso de balance del equipo por alta temperatura calorífica 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Electricidad útil 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Ventajas de la alta temperatura, <input type="checkbox"/> Ventajas del electrolito sólido 	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> La alta temperaturas favorece la avería en los componentes de la celda

1.4. El hidrógeno como combustible

El hidrógeno u otros combustibles ricos en él son indispensables para las diferentes tecnologías de Celdas Combustible (tabla 1.3.1). Para su empleo, los factores críticos son su estado físico y la posibilidad de almacenamiento. La producción de hidrógeno líquido ha aumentado considerablemente desde principios de los 1950's, primero a causa del desarrollo de armas nucleares y después gracias al programa espacial de Estados Unidos. El almacenamiento de H₂ a nivel criogénico es una tecnología de apoyo muy importante para su transporte y almacenamiento [17]. En los procesos criogénicos se requiere la producción y utilización de temperaturas, por debajo de -148° C [18]; en el caso del H₂, se llega a una temperatura de -250° C. Por lo anterior el gran problema del hidrógeno sigue siendo el almacenamiento y el transporte; el consumo de energía para poder licuarlo a esa temperatura es demasiado alto. Los tanques para hidrógeno son grandes y el almacenarlo en cantidades adecuadas a bordo de un vehículo aun representa un problema significativo y, el transporte de hidrógeno por ductos es menos eficiente que para otros gases. No es tóxico o contaminante, es difícil de detectar sin sensores adecuados pues es incoloro, inodoro y su flama en el aire es casi invisible.

El hidrógeno presenta sin embargo la ventaja de ser el elemento más abundante en el universo; prácticamente todo se encuentra en combinación con otros elementos, puede obtenerse de una amplia variedad de compuestos tales como: gas natural, carbón, biomasa, agua, de los residuos sólidos, llantas y desechos del petróleo por mencionar algunos. Por más de un siglo, el hidrógeno ha sido considerado un combustible conveniente y limpio. Actualmente, aproximadamente el 95% de todo el hidrógeno se produce por el reformado al vapor del gas natural, que es el método energéticamente más eficiente de producción a gran escala [8].



El hidrógeno es un portador de energía que puede transformarse en electricidad, tiene el más alto contenido energía por unidad de peso que cualquier otro combustible. Permite la combustión a altas relaciones de compresión y altas eficiencias en

máquinas de combustión interna. Cuando se le combina con el oxígeno en Celdas de Combustible electroquímicas, el hidrógeno puede producir electricidad directamente rebasando los límites de eficiencia del Ciclo de Carnot actualmente obtenidos en plantas generadoras de potencia (figura 1.4.1). A diferencia de un motor de combustión interna, las celdas combustible requieren de mantenimiento mínimo al no tener partes en movimiento.

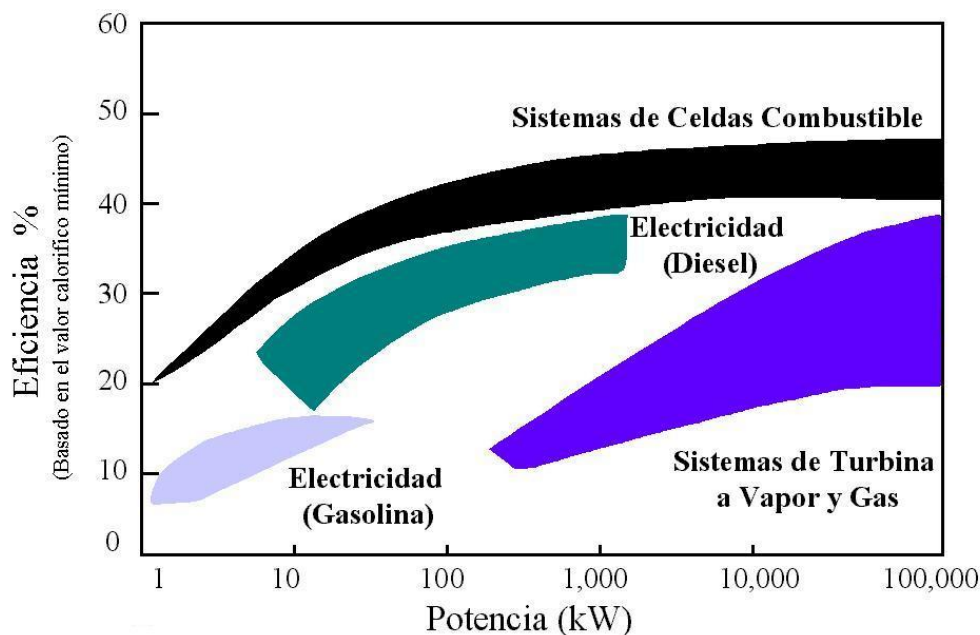


Figura 1.4.1. Comparación de eficiencia en sistemas generadores de energía [19]

El factor más importante y que nunca debe dejar de tomarse en cuenta, es el hecho de que cualquier esquema basado en energía renovable debe incluir una forma de almacenamiento de energía integrada, para poder ser un sistema de energía sustentablemente “viable”. El almacenamiento es la clave para la introducción de un sistema de producción de energía [20].

1.5. Celda combustible tipo PEM

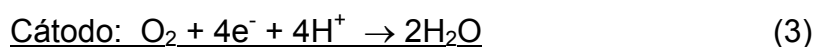
La Celda Combustible de *Electrolito Polimérico* (PEMFC) también conocida como “Celda Combustible de Membrana de Intercambio Protónico” ha tomado la delantera sobre las demás tecnologías de celdas combustible, éstas ofrece la más elevada densidad de potencia que cualquier otro sistema de celdas combustible; mientras se

mantengan las condiciones favorables para la membrana, la celda opera con un aceptable rango de eficiencia. El que estas celdas combustible operen a temperaturas relativamente bajas permite usos portátiles como en las industrias automotriz, de comunicaciones, incluso en los transbordadores espaciales y el uso estacionario no esta descartado [21]. La PEMFC permite plantear la visión de una economía basada en el hidrógeno [22].

1.5.1. Electroquímica de operación de la PEMFC

El oxígeno es un reactivo que se obtiene directamente de la atmósfera. El hidrógeno se puede obtener a partir de hidrocarburos, gas natural, o por electrólisis de agua. Los países que han desarrollado tecnología para producir H₂ son Alemania, EUA, Japón, Canadá, Bélgica y Arabia Saudita.

Como en toda reacción electroquímica, dentro de la Celda Combustible tipo PEM suceden dos semi-reacciones separadas: una de oxidación en el ánodo y otra de reducción en el cátodo.



En el ánodo, el hidrógeno se oxida liberando e⁻ y produciendo iones H⁺ (Ec. 2), los electrones pasan al cátodo por medio de un circuito externo, los protones atraviesan la membrana (el electrolito) llegando al cátodo. En el cátodo, el oxígeno reacciona con los electrones y con los iones H⁺, tomándolos del electrodo y del electrolito respectivamente, generando agua (Ec. 3) [8,9] (figura 1.5.1.1). El grado de transformación del H₂ y O₂ determina la cantidad de agua generada y de energía obtenida. Este grado de avance depende directamente de las características de los electrodos siendo el Pt el mejor material [9]. Por las dificultades prácticas y de operación de usar electrodos de Pt masivo, en las celdas combustible se usa Pt nanoparticulado disperso en un soporte conductor, la estructura de los electrodos es porosa lo que incrementa enormemente el área de superficie activa, el área del electrodo es un problema vital, pues tanto la oxidación como la reducción se llevan a

cabo en la superficie del electrodo; el desempeño de un diseño de celda combustible a menudo se expresa en términos de $\text{corriente}/\text{cm}^2$.

El buen funcionamiento de una PEMFC depende también de las características de la membrana usada, al igual que un ácido que posee iones H^+ libres, ciertos polímeros pueden también contener iones móviles H^+ , con este tipo de polímeros se elabora la membranas de intercambio protónico, esta membrana permite la conducción iónica, pero no la eléctrica que es obligada fluir por un circuito externo, aquí es donde la energía del combustible, ahora eléctrica, es aprovechada por algún sistema que requiera esa energía generada por la celda.

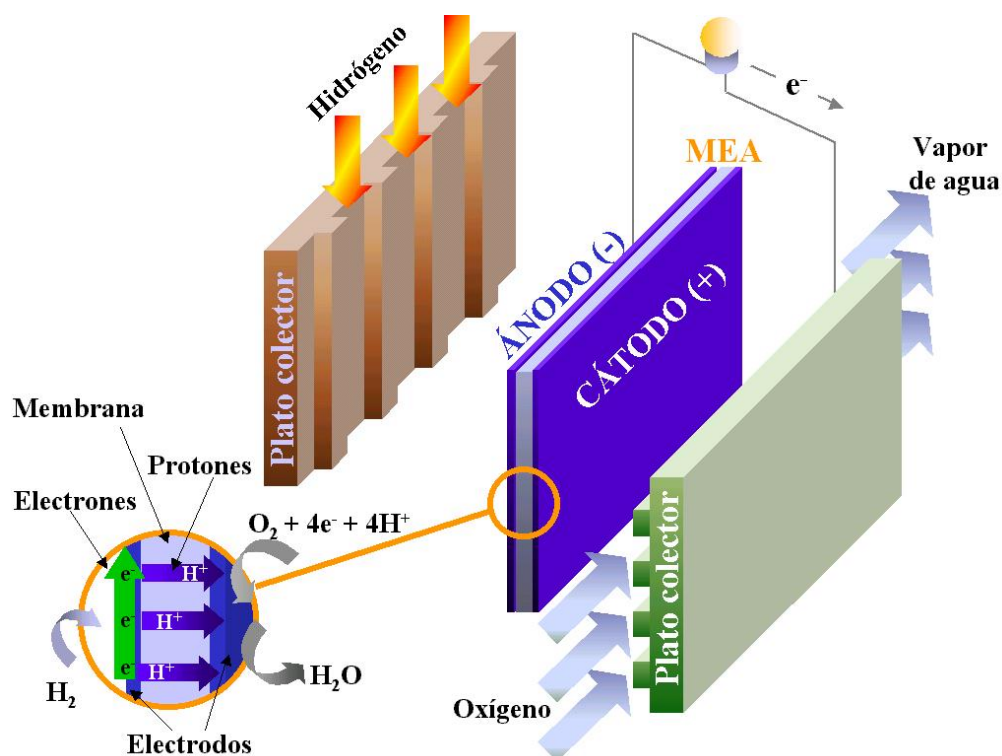


Figura 1.5.1.1. Partes fundamentales y funcionamiento de una Celda Combustible tipo PEM [23]

La membrana de intercambio protónico, es un polímero orgánico sólido usualmente un ácido poliperfluorosulfónico. Un material de membrana típico es el Nafion[®] de Du Pont (Figura 1.5.1.2). El Nafion[®] tiene las siguientes características:

1. Al igual que el Teflón[®], el Nafion[®] tiene una cadena principal fluorocarbonada con cientos de unidades $-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$ a todo lo largo.

2. Las cadenas laterales, $-O-CF_2-CF-O-CF_2-CF_2-$, conectan la cadena principal a la tercera región.
3. Los clusters iónicos terminales de las cadenas laterales consisten iones de ácido sulfónico, $SO_3^- H^+$.

Los iones negativos SO_3^- , están unidos permanentemente a la cadena lateral y no se pueden mover. Sin embargo, cuando la membrana se hidrata, los iones H^+ se vuelven móviles; así, cuando los protones son tomados de la membrana al ser requeridos en el cátodo para la formación de agua, los iones H^+ producidos en el ánodo migran en el Nafion[®] manteniendo la electro neutralidad como un flujo constante de la carga positiva a través de éste, pasando de un sitio SO_3^- a otro sitio SO_3^- dentro de la membrana. Por medio de este mecanismo, el electrolito sólido “hidratado” es un excelente conductor de protones [8].

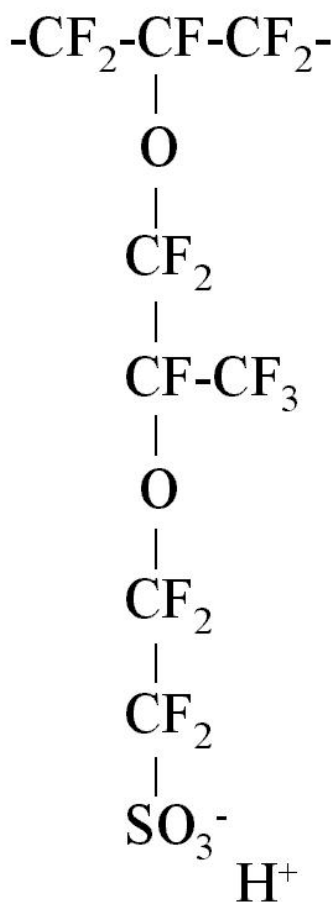


Figura 1.5.1.2. Estructura química del Nafion[®] [8,9]

1.5.2. Elementos de una celda combustible tipo PEM

La Celda Combustible tipo PEM tiene una configuración filtro prensa ya sea como monocelda o como “stack” (figura 1.5.2.1). El stack es un conjunto de monoceldas, las monoceldas se conectan en serie con el fin de aumentar el voltaje de operación. Por ejemplo, el potencial estándar de operación de una monocelda comercial es alrededor de 0.7 Volts [8], este voltaje se multiplica por el número de monoceldas combustible que integren al stack.

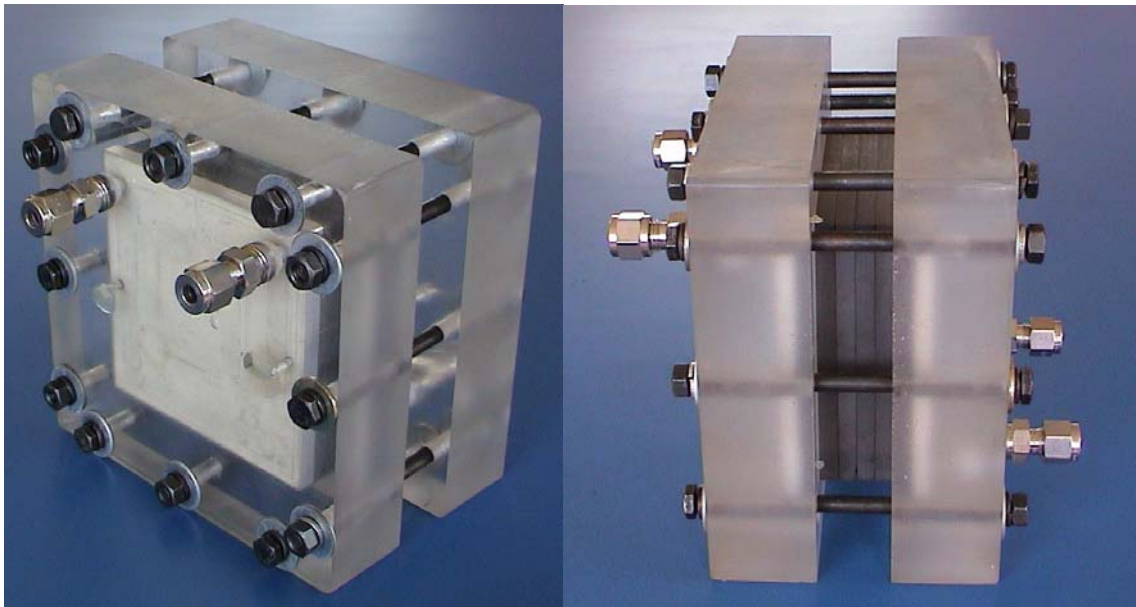


Figura 1.5.2.1. Celda combustible tipo PEM de tres monoceldas (stack), con cabezales en acrílico y herraje de acero inoxidable, ensamblada en Cideteq.

Los materiales de la celda combustible tipo PEM no se exponen a grandes presiones ya que la celda trabaja a presión relativamente baja, como las empleadas en éste trabajo ($< 2\text{atm}$). De esta manera, se elimina la necesidad de sistemas auxiliares (compresoras, bombas), ya que los gases reactivos están envasados muy por arriba de ésta presión, solo se requiere de indicadores/controladores de flujo y presión. Los componentes principales de la celda combustible tipo PEM son: el electrolito, los electrodos, los difusores “baking layers”, los platos colectores “flow fields/current collectors”. Todas estas partes se mantienen comprimidas por un par de cabezales que con juego de tornillos que permiten inmovilizar y sellar la celda. Los cabezales o “placas de apriete” incluyen los conectores para la conducción de los gases (entradas y salidas de gas, figura 1.5.2.1) y se pueden fabricar con materiales ligeros como

aluminio o plásticos reforzados. El material del electrodo, es de vital importancia para el desempeño de la celda combustible, como se mencionó en la sección anterior. El electrolito sólido (la membrana) y los electrodos forman juntos el MEA, siglas en inglés de “Membrane Electrode Assemble”, el Ensamble Membrana Electrodo. El diseño y material de cada elemento en la celda combustible se encamina a maximizar la corriente que puede obtenerse del MEA, el corazón de la celda combustible tipo PEM.

Electrolito. El electrolito es un polímero parecido a un plástico al que comúnmente se le refiere como membrana, su apariencia varia dependiendo del fabricante, pero el común es el uso de polímeros fluorosulfonados. El Nafion[®] de DuPont (Figura 1.5.1.2) es la membrana estándar para la celda combustible tipo PEM. El Nafion[®] es transparente, su grosor varia entre 50 – 175 micras, aunque delgada, una PEM separa efectivamente al H₂ del O₂ y su naturaleza orgánica la convierte en un aislante eléctrico, por lo que los electrones son rechazados.



Figura 1.5.2.2. Estructura química del Teflon[®] [9]

La cadena principal del Nafion[®] está basada en el Teflon[®] (Figura 1.5.2.2), los fuertes enlaces flúor-carbono lo hacen resistente al ataque químico y le otorga resistencia mecánica; y algo muy importante, es fuertemente hidrófobo así es como el agua producida es removida, no permitiendo un exceso que inunde al MEA. Anteriormente se hablo las cadenas laterales del Nafion[®] y que el final de esas cadenas son iones de ácido sulfónico, el resultado de estos iones SO₃⁻ y H⁺ origina la atracción mutua entre iones “+” y “-“ de cada molécula, resultando que las moléculas laterales tiendan a clusters por toda la estructura del material; siendo el ácido sulfónico altamente hidrófilo, se forman regiones hidrófilas alrededor de los clusters de las cadenas laterales sulfonadas, dentro de estas regiones hidratadas los iones H⁺ son atraídos débilmente (relativamente) a los grupos SO₃⁻, siendo capaces de moverse. De aquí el nombre “*membrana de intercambio protónico*“, así en ingles “*Proton Exchange Membrane*” (PEM).

El Nafion[®] limita a la celda combustible al rango de temperatura en la cual el agua es líquida. La operación de una Celda Combustible tipo PEM por arriba de los 100°C es posible presurizándola, con el fin de mantener a el agua en estado líquido, pero esto disminuye la vida útil de la membrana.

Aparte de DuPont con su serie de Nafion[®], existen otras compañías fabricantes de membranas como Asahi Chemicals (membrana Aciplex[®]) o Asahi Glass (membrana Flemion[®]), también Gore y Aventis; pero ninguna consigue superar aún al Nafion[®]. Por este motivo existen investigaciones en busca de nuevas opciones de electrolito con mejor resistencia a temperaturas por arriba de los 100°C [24], menos costosas y de sencilla elaboración.

Electrodos. Ambos electrodos, ánodo y cátodo, son de difusión gaseosa. Son electrodos porosos la mayoría contienen nano partículas de platino soportadas uniformemente sobre partículas de carbón. Los aglomerados de carbón son unidos y externamente hidrofobizados por una cantidad apropiada de PTFE (figura 1.5.2.3). El PTFE forma un sistema hidrófobo para la conducción del gas [11]. La clave en la fabricación de los electrodos es la selección apropiada del material, minimizar su cantidad y diseñar una estructura estable donde se forme la interface electrolito-gas-electrodo [25].

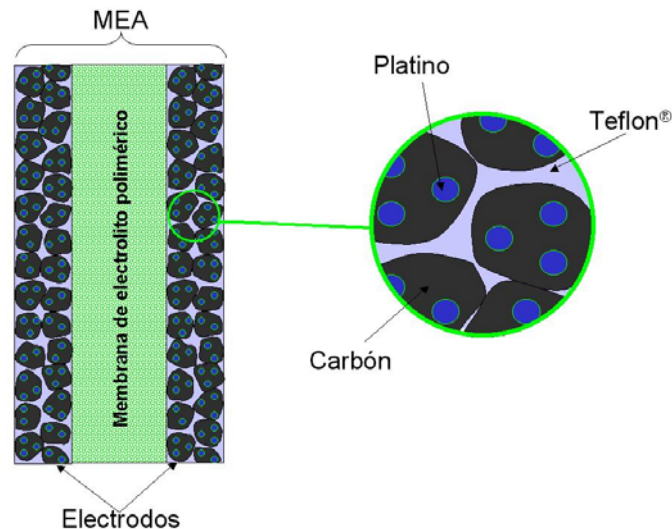
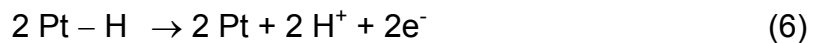


Figura 1.5.2.3. Membrana de electrolito polimérico con electrodos porosos compuestos por partículas de platino uniformemente soportadas sobre partículas de carbón [8,11].

Las semi-reacciones (2) y (3) sólo pueden ocurrir a una gran velocidad sobre una superficie de platino, el platino es el mejor material capaz de generar altas proporciones de reducción de oxígeno a temperaturas relativamente bajas (~80°C) [8,9]. El Pt es el único material lo suficientemente reactivo para unirse con el hidrógeno (Ec. 5) y después liberarlo (Ec. 6) para formar el producto final, facilitando el proceso en los electrodos. De igual forma con el oxígeno. Las ecuaciones 5 y 6 no son los únicos mecanismos de adsorción y desorción de hidrógeno sobre platino.



La celda empleada por William Grove en 1839 utilizaba electrodos de platino, pero esto no resulta viable pues el Pt es un material costoso y el uso de una estructura grande totalmente sólida de platino no garantiza que la transformación de los reactivo se vea favorecida ya que estamos hablando de procesos que llevan a cabo en superficies, más aún lo encontrado en los estudios de T. Jan Hwang et al [26]., donde se estudió la cantidad de platino en los electrodos, observándose que un aumento en la carga de platino de 0.05 a 1.0 mg/cm² no incrementa el desempeño de la celda combustible. Ahora bien, ya que la capa catalítica debe cubrir la mayor área posible, partículas de carbón soportan a las nano partículas de platino (1-10 nm), el carbón es poroso y tiene una alta superficie interna disponible de aproximadamente 100m²/g [11], así es como se minimiza el contenido de platino y se maximiza la superficie del área activa disponible. Los mismos poros del carbón difunde el gas a través del electrodo permitiendo el contacto con el Pt. Ambos Pt y carbón conducen muy bien a los e⁻, así los electrones son capaces de moverse libremente a través del electrodo. Una alta dispersión del catalizador es clave para generar un significativo flujo de corriente en la celda combustible [8]. El tamaño de las partícula de Pt es también es importante, ya que disminuir demasiado o aumentar demasiado ocasiona la caída de su actividad catalítica como se muestra en la figura 1.5.2.4.

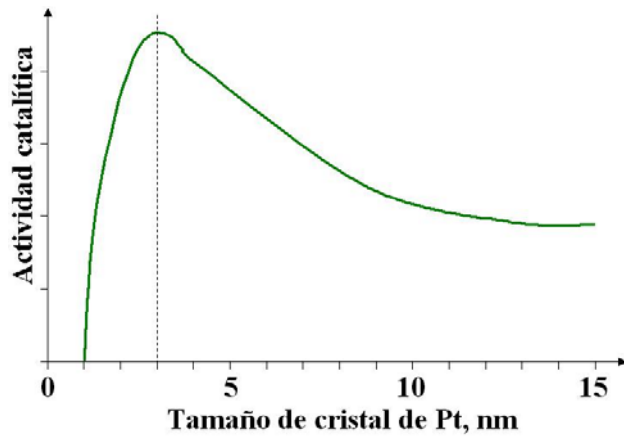
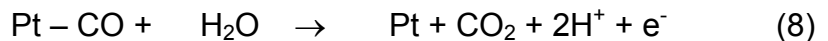


Figura 1.5.2.4. Efecto del tamaño de nanocristales de Pt sobre carbón y su efecto en la actividad catalítica [11].

La tecnología de PEMFC necesita de hidrógeno altamente puro, la presencia de CO a nivel de ppm envenena el catalizador. La presencia de impurezas (NH_3 , H_2S , olefinas, CO) aún a nivel de trazas en el abastecimiento de H_2 puede traer serias consecuencias en el comportamiento de las PEMFC. A los 80°C el CO presenta un alta afinidad por Pt (Ec. 7), y el H_2 (Ec. 5) compite con el CO por los sitios activos del Pt, pero al ser mayor la afinidad del CO por el Pt provoca que la corriente disminuya debido a que no hay suficientes sitios catalíticos para mantener la reacción de adsorción Pt – H (Ec. 5).



Con el aumento de la temperatura (120-130) se ayuda a transformar el CO en CO_2 (Ec. 8) favoreciendo la oxidación del H_2 , pero al incrementar la temperatura por arriba de los 100°C , la membrana comienza a deshidratarse [7]:



Difusores. Los difusores o “backing layers” se encuentran entre el plato colector y el MEA (figura 1.5.2.5). El material debe ser conductor eléctrico, usualmente están hechos de papel carbón poroso o tela de carbón con un espesor entre 100-300 micras, su porosidad asegura la efectiva difusión de cada

gas hacia el catalizador en el MEA. El material de los difusores también permite que el agua generada en el cátodo salga de la celda evitando que esta se inunde, a menudo los difusores se impermeabilizan con Teflon[®] para que en lo posible la mayoría de los poros en la tela no se bloqueen con el agua producida impidiendo el flujo de gas. Es un componente crítico para lograr un alto desempeño en una PEMFC [27].

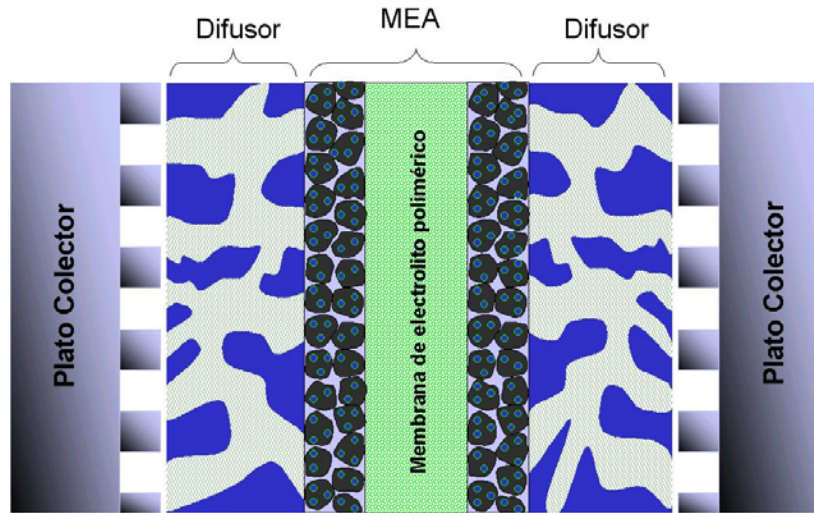


Figura 1.5.2.5. El difusor es la siguiente capa que cubre a la membrana después de los electrodos, el difusor se encuentra en contacto con el campo de flujo del plato colector en una PEMFC [8,11].

Platos colectores. Esta sección de la celda combustible juega un doble papel al funcionar como colector de corriente y como campo de flujo de gases, de aquí el nombre de “flow fields/current collector”. El campo de flujo en contacto con los difusores, procura brindar una entrada y salida a los gases de reacción, así como distribuir el gas por toda el área geométrica que cubren los electrodos. El campo de flujo también funciona como un circuito de enfriamiento, desalojo de agua y gases exhaustos. En una monocelda los dos platos, uno del lado del ánodo y el otro del lado del cátodo son la última parte de la celda (figura 1.5.2.5). Pero al tratarse de un “Stack” ambas caras del plato tienen grabado un campo de difusión, al corresponder una cara al cátodo y la otra al ánodo, y reciben comúnmente el nombre de “platos bipolares”. Las dimensiones de los canales (anchura y profundidad) del campo de flujo, al igual que la geometría del recorrido tiene un gran impacto en la efectividad de la distribución uniforme de los reactivos a través del área activa del MEA (figura 1.5.2.6).

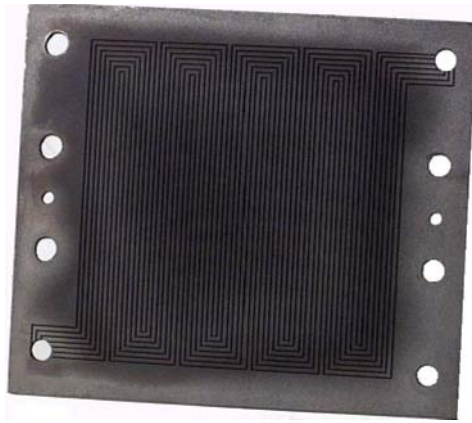


Figura 1.5.2.6. Plato colector con campo de flujo en configuración de serpiente [28].

El material con que se fabrican estos platos debe ser un material ligero, que posea buena resistencia mecánica, impermeable a los gases de reacción y conductor de electrones [8]. Comúnmente se usa grafito o se fabrican con fibra de carbono “carbon-fiber” pero también se hacen pruebas con metales como el acero inoxidable o materiales compuestos, además de la todas las características mencionadas su maquinado en serie debe ser factible [29].

1.6. Curvas de polarización

La oxidación de hidrógeno (Ec. 2) sobre platino en comparación con la reducción de oxígeno (Ec. 3) es cinéticamente más favorable ya que la reducción de oxígeno es aproximadamente 100 veces más lenta. Por lo que, cuando la PEMFC opera con hidrógeno de alta pureza y se cuenta con una gran área activa, la reacción catódica es la principal limitante en el proceso neto [8] (Ec. 4).

Las curvas características corriente-potencial o “curvas de polarización” (figura 1.6.1) constituyen una de las herramientas de diagnóstico más usada para evaluar el desempeño de una celda combustible [30]. La curva de polarización muestra el comportamiento típico $i-V$: un aumento de corriente eléctrica generada por la celda combustible, acompañado de una disminución en el voltaje de la celda [7]. Esta disminución del voltaje a todo lo largo de la curva $i-v$ se divide en tres zonas: Activación, Ohmica y de Transporte.

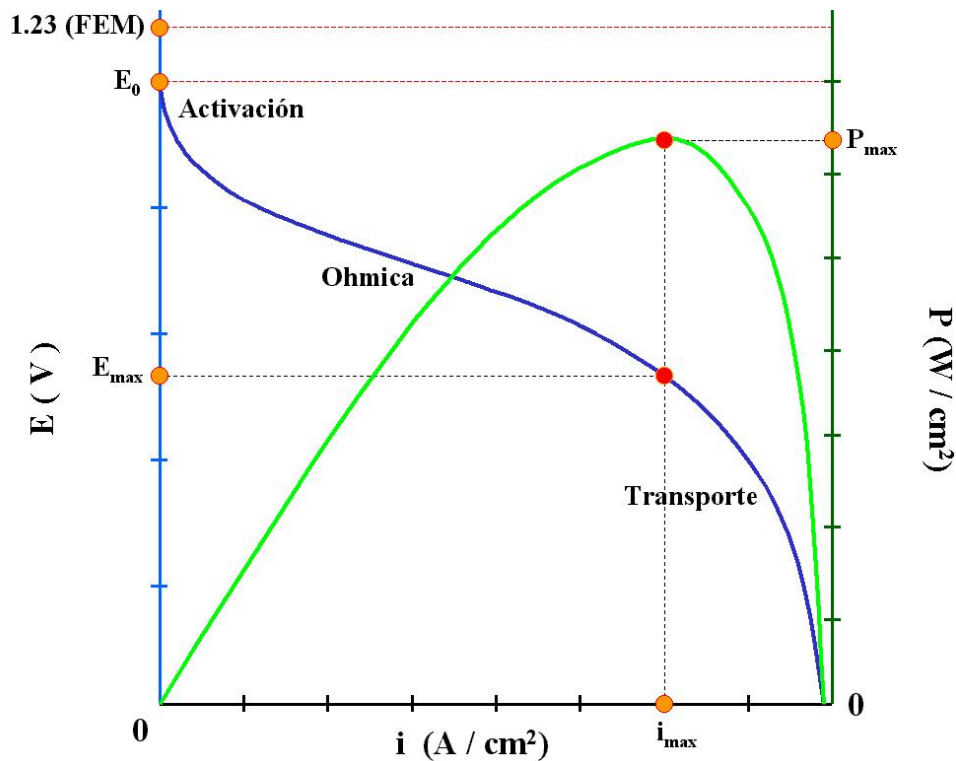


Figura 1.6.1. Curva típica i-V o curva de polarización, representa 3 zonas de caída de potencial "sobrevoltaje": 1) Activación, 2) Ohmica y 3) Transporte de masa. Es típico incluir la escala de potencia, para conocer el punto i-V, donde se alcanza el máximo poder de la celda y representar la corriente en densidad de corriente.

La Fuerza Electro Motriz o FEM es el voltaje reversible a circuito abierto, el E_0 teórico. En una celda combustible de hidrógeno operando por debajo de los 100°C tiene un valor aproximado de 1.2 V, que es el caso del PEMFC. El máximo potencial teórico FEM de reacción de la ecuación (4) que corresponde a la energía libre (ΔG°) a 25°C y 1 atm., es de 1.229 V.

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\left(\frac{-237200\text{ J}}{2 \times 96487\text{ J/V}}\right) = 1.229\text{ V} \quad (9)$$

En condiciones de circuito abierto, 80°C y presión estándar de 1 atm, el voltaje disminuye debido al aumento de la temperatura. Asumiendo que ΔH y ΔS no cambian el valor del potencial pasa de 1.229 V a 25°C a 1.18 V a 80°C [8]

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\left(\frac{-228200\text{ J}}{2 \times 96487\text{ J/V}}\right) = 1.18\text{ V} \quad (10)$$

Tabla 1.6.1. Δg_f , FEM máxima y eficiencia límite para la celda combustible de hidrógeno [9]				
Agua producida	Temp. (°C)	Δg_f (kJ/mol)	FEM _{max} (Volts)	Eficiencia límite
Líquida	25	-237.2	1.23	83%
Líquida	80	-228.2	1.18	80%
Gas	100	-225.3	1.17	79%
Gas	200	-220.4	1.14	77%
Gas	400	-210.3	1.09	74%
Gas	600	-199.6	1.04	70%
Gas	800	-188.6	0.98	66%
Gas	1000	-177.4	0.92	62%

La tabla 1.6.1 muestra la variación de la FEM con el aumento de la temperatura. Experimentalmente, sin embargo el aumento de la temperatura incrementa el potencial real a circuito abierto. El valor de E_0 siempre es menor a la FEM, esto se debe a las reacciones que se llevan a cabo sobre la superficie de los electrodos, porque parte del voltaje generado se pierde en la reacción química que transfiere los electrones del ánodo al cátodo. Ésta pérdida de voltaje (figura 1.6.1, zona de “Activación”) se debe a que el transporte de carga en cualquier material o proceso tiene un límite en la velocidad de reacción, límite que está influenciado por la activación de un catalizador y el área del catalizador que está en contacto con el electrolito, así como la accesibilidad de los gases para formar las fases dentro del MEA. Motivo por el cual las pérdidas en esta región pueden disminuir con el uso de catalizadores de baja resistencia de activación o incrementando la superficie disponible de catalizador por unidad de volumen del electrodo; otras opciones son aumentar la temperatura y la presión.

La segunda región, la *zona ohmica*, no tiene correlación con procesos químicos en el electrodo. Es la caída de voltaje debida a los componentes resistivos de la celda ya sean los conductores eléctricos (metal o carbón), sumada a la resistencia en conductores iónicos (membrana de electrolito polimérico) [11]. Las pérdidas óhmicas en el electrolito son dominantes y se reducen por la disminución de la separación de

los electrodos y el incremento de la conductividad iónica del electrolito. Teniendo en cuenta que tanto en el electrolito como en los electrodos en las pérdidas de voltaje están regidas por la Ley de Ohm:

$$V = IR \quad (11)$$

La resistencia R incluye la resistencia iónica, electrónica y de contacto.

La pérdida de voltaje en la tercera zona se debe a la resistencia generada por el *transporte de masa*, polarización por concentración. Los reactivos son consumidos en el electrodo por la reacción electroquímica, entonces el potencial disminuye debido a la incapacidad de los elementos de la celda para mantener la concentración inicial de los fluidos, los procesos de transferencia de masa dominan bajo corrientes altas [31]. La magnitud del cambio en la concentración de los reactivos dependerá de la corriente que sea tomada de la celda y a factores físicos relacionados con la adecuada circulación de los reactivos alrededor de los electrodos y a la velocidad de renovación [9].

Datos importantes adicionales al E_0 experimental son los resaltados en la figura 1.6.1. La potencia máxima alcanzada por la celda combustible resultante del producto:

$$P_{\max} = (i_{\max}) (E_{\max}) \quad (12)$$

Donde i_{\max} es la corriente a la cual la potencia es máxima, al igual que E_{\max} es el voltaje de la celda cuando la potencia de la celda es máxima.

Investigadores en años recientes han trabajado en el desarrollo de ecuaciones que se ajustan muy bien al comportamiento i vs E de los datos experimentales, como S. Srinivasan [32]:

$$E = E_0 - b \log i - Ri \quad (13)$$

$$E_0 = E_r + b \log i_0 \quad (14)$$

Donde E es el potencial de celda a la corriente i , E_0 es el potencial a circuito abierto, b la pendiente de Tafel, R la resistencia, E_r es el potencial reversible de la celda e i_0 es la

corriente de intercambio; b e i_0 pertenecen a reacción de reducción de oxígeno. R representa la resistencia, la cual causa la variación lineal del potencial de la celda con la densidad de corriente, R representa la contribución de resistencia de las tres zonas en la curva de polarización. Srinivasan et al. usaron ésta ecuación empírica para describir el comportamiento i vs V en una monocelda. Pero la ecuación (13) no satisface completamente el comportamiento de una curva de polarización típica ya que sufre una desviación en la zona de transferencia de masa. Por ello D. Chu et al [31] desarrollaron un nuevo modelo que permite describir de mejor manera toda la curva i vs V (Ec. 15).

$$E_i = E_0 - B \log (1000 i) - Ri - i_m m \exp (ni_m) \quad (15)$$

Los valores adicionales m y n describen limitaciones por transferencia de masa, m y n son parámetros que dependen de las condiciones de operación como temperatura, flujo, presión y humedad.

Es necesario considerar que las ecuaciones (13) y (15) son empíricas y que existen otros modelos que incluyen más fenómenos ocurridos en el interior de la celda, sin embargo aún no existe un modelo que permita describir el comportamiento de un “stack” en toda su complejidad, tan sólo se han logrado buenos ajustes.

1.7. Eficiencia de la celda combustible

La eficiencia de cualquier celda combustible es la relación entre la potencia eléctrica que genera y el combustible que consume .

$$\eta_{f_c} = \frac{\text{potencia eléctrica generada } (P_{f_c})}{\text{combustible consumido } (F_{in})} \quad (16)$$

La potencia generada por la celda esta dada por el producto $P_{f_c} = V \cdot I$ [=] Watts. La potencia del combustible consumido es un producto de la velocidad de consumo de H_2

(g/s) y su contenido energético $\Delta H = 142000$ J/g. La velocidad de consumo de H_2 en la reacción electroquímica (4) esta determinada por la Ley de Faraday:

$$q_{H_2} = \frac{mI}{nF} \quad (17)$$

donde:

m = peso molecular del Hidrógeno

I = corriente (A)

n = número de electrones involucrados (2)

F = constante de Faraday (96,450 C/mol)

Entonces la potencia del H_2 consumido es:

$$F_{in} = q_{H_2} \cdot \Delta H = \frac{m\Delta H}{nF} I \quad (18)$$

y para la reacción (4), $F_{in} = \frac{m\Delta H}{nF} = 1.482 V$, que es llamado potencial termoneutral o reversible y corresponde al máximo de energía posible resultado de la reacción (4). Por lo tanto la eficiencia de la celda combustible es la relación de el voltaje de operación actual y 1.482 V [33].

$$\eta_{f_c} = \frac{V}{1.482} 100\% \quad (19)$$

Para nuestros datos obtenidos el voltaje V en la ecuación (19) es E_{max} . Por lo que nuestros datos de eficiencia alcanzados en las diferentes pruebas se obtuvieron con:

$$\eta_{f_c} = \frac{E_{max}}{1.482} 100\% \quad (20)$$

1.8. Elementos periféricos de una celda combustible tipo PEM

En la operación de las celdas combustible se necesitan equipos periféricos que están relacionados con el suministro de gases, sección de humidificación y acondicionamiento de energía. El funcionamiento de la celda se puede dividir en 4 grandes subsistemas :

1. Subsistema de generación, adecuación, almacenamiento y transporte de gases: Este subsistema tiene como función fundamental la de garantizar el suministro de forma segura, y con las condiciones de temperatura, humedad y presión requeridas, de los gases reactantes a la celda, y de esta manera se tenga un funcionamiento eficiente del sistema de generación eléctrica.
2. Subsistema de generación de electricidad: Este subsistema lo forman la conexión de monoceldas en serie. En cada monocelda ocurrirán las reacciones electroquímicas que generan la energía eléctrica.
3. Subsistema de acondicionamiento y transporte de la energía eléctrica: La energía generada por las monoceldas es de corriente directa, por lo que dependiendo del uso de la misma se necesitaran elementos electrónicos, que permitan las características de descarga deseada.
4. Subsistema de consumo de energía: Esta compuesto por todos aquellos equipos que actúan como consumidores de la energía generada.

El sistema de la celda combustible y sus elementos periféricos es complejo, por lo que el objetivo final de la ingeniería de la celda combustible, debe ser el mejoramiento energético del sistema completo, no solo de la celda o uno de sus elementos aislados, sino de la integración de la celda con sus subsistemas.

1.9. Retos tecnológicos de las PEMFC

A pesar de que los adelantos técnicos han resuelto gran parte del funcionamiento de la celda, es necesario aún un mayor desarrollo tecnológico para una plena entrada de las

celdas combustible en el mercado de la producción energética. A continuación se enumeran las barreras tecnológicas a vencer:

1. Desarrollo de placas difusoras de gases ligeras, delgadas a bajo costo.
2. Mejoras en el reformado y la utilización del hidrógeno sobrante de la celda.
3. Mejores técnicas de dispersión para una carga de platino mínima en electrodos.
4. Síntesis de materiales alternativos que sustituyan el uso del Pt, y que permitan operar la celda a niveles significativos de CO, SO₂ y óxidos de nitrógeno contenidos en el combustible, sin presentar pérdida de eficiencia como en el caso del Pt.
5. Técnicas de producción masiva del MEA a bajo costo.
6. Síntesis de Membranas con mayor capacidad de transporte iónico y resistentes a temperaturas de operación por arriba de los 100°C.
7. Generación y purificación de H₂ con un sistema de transporte seguro y almacenamiento en un volumen razonable y a bajo costo.
8. Investigar los fenómenos de transporte de masa y calor para evitar una pérdida de eficiencia.
9. Integración de la celda con el sistema total.

En cada una de las áreas mencionadas se necesita más investigación, aunque se puede considerar que las celdas combustible tipo PEM son ya una tecnología madura.

CAPITULO 2

ESCENARIO DEL TEMA DE INVESTIGACIÓN

2.1. Introducción

La necesidad de generación de energía "limpia" crece día con día debido a los problemas ambientales, por ejemplo el calentamiento global, asociados al uso de fuentes convencionales de energía a partir de combustibles fósiles. En este escenario, las celdas combustible PEM pueden atender satisfactoriamente la necesidad de generación de energía con bajo impacto ambiental ya que tanto el combustible empleado (hidrógeno) como los productos formados (agua) no producen un impacto negativo directo al ambiente. Por lo anterior, se realizan esfuerzos en diferentes partes del mundo enfocados al desarrollo y aplicación de celdas tipo PEM seguras y eficientes; en este sentido, se han obtenido resultados satisfactorios en aplicaciones ligadas al transporte y las comunicaciones, y se espera estar en la capacidad de utilizarlas ampliamente en las primeras décadas del siglo XXI, ya que se pueden usar en sistemas portátiles o estacionarios y operar a temperaturas relativamente bajas (<100° C) con altas densidades de potencia.

El presente trabajo se centra en el desarrollo de celdas combustible PEM, por las ventajas que presenta con respecto a las otras celdas combustible y a los sistemas generadores de energía basados en el ciclo de Carnot (figura 1.4.1).

2.2. Justificación

Debido a la naturaleza electroquímica de las celdas combustible PEM y por la necesidad de fuentes alternativas de energía, el desarrollo de la tecnología de su fabricación forma parte de las líneas estratégicas de trabajo del Centro Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. El CIDETEQ cuenta con la experiencia en el desarrollo de celdas de membrana, y se han desarrollado celdas de electrólisis de membrana para la industria cloro-álcali. Un producto químico secundario de estas

celdas es hidrógeno puro humedecido, siendo éste es el mejor combustible para una celda combustible PEM. Por lo anterior en el CIDETEQ se desarrollará la tecnología de celdas combustible PEM, primero para la utilización de hidrógeno generado por la industria cloro-álcali, con la futura expectativa de ampliarse al hidrógeno producido por reformado.

2.3. Objetivos

El objetivo general del CIDETEQ es desarrollar la tecnología de celdas combustible de electrolito polimérico. Siendo este trabajo de tesis la primera investigación realizada sobre el tema, por lo que se planteó como objetivo desarrollar los conocimientos y habilidades necesarios para la manufactura de platos colectores, y del ensamble membrana electrodo (MEA). Además se estableció el objetivo de diseñar, construir y evaluar una monocelda combustible PEM; caracterizándola bajo diferentes condiciones de flujo y presión de reactivos, hidrógeno y oxígeno de alta pureza.

2.4. Planteamiento del problema

En los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo para el desarrollo de la tecnología de celda combustible a nivel de laboratorio y prototipo, sin embargo para su aplicación masiva aún falta mejorar los materiales que son utilizados en su construcción. Por lo anterior el presente trabajo de tesis incluye nuevos materiales que se enumeran a continuación :

1. Se escogió Nylamid[®] como material para la fabricación de las placas de apriete, en lugar de los materiales usualmente usados como es el aluminio o acero inoxidable. La razón de esta decisión se basó en que el Nylamid[®] es relativamente ligero, tiene buena resistencia mecánica, fácil de manipular para conseguir un diseño deseado. Además se espera que el Nylamid[®] no permita la pérdida de corriente eléctrica por su alta resistencia eléctrica.

2. En los platos colectores se eligió grafito del utilizado como electrodo en la industria de la galvanoplastia, debido a su buena conducción eléctrica. Para el campo de flujo, que son los canales o surcos en la superficie del plato colector, se escogió un diseño de serpentín doble, ya que este modelo ha probado ser viable [35,36].
3. La construcción del MEA se hizo con procedimientos ya reportados por varios autores, y se escogió platino como electrocatalizador para la fabricación del mismo. Se usaron productos de pirolisis de compuestos carbonílicos de rutenio como electrocatalizadores para el cátodo, ya que estos materiales han mostrado ser candidatos para la sustitución de platino en la reacción de reducción de oxígeno [37-42]. En investigaciones previas dentro de nuestros laboratorios se ha observado que el carbonilo de rodio, presenta actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno [43]. Por lo que se construyeron MEA's con estos electrocatalizadores para el cátodo, y se compararon con ensambles de platino bajo las mismas condiciones en Monocelda, principalmente sobre Nafion[®] 115.
4. Se escogió como empaques Parafilm[®] (de uso común en laboratorios) y polietileno de alta densidad (platico tipo celofán). Se esperaba que la elasticidad de estos elementos permitan un buen sellado.

2.5. Evaluación de celdas combustible

En la evaluación de celdas combustible se debe determinar la curva de descarga en diferentes condiciones de operación. Para simular la respuesta de corriente potencial obtenida, se deben considerar los siguientes tres elementos estructurales y los fenómenos allí ocurridos :

1. Los campos de flujo (platos colectores), difusores (tela de carbón) y electrodos donde ocurre el transporte de la moléculas de gas (electrodo a difusión gaseosa).
2. La capa catalítica donde ocurre la reacciones electroquímicas.
3. La Membrana polimérica donde tanto los iones y el agua son transportados, y esto afecta la conductividad de la membrana.

En las curvas de descarga o polarización la influencia de los tres elementos anteriores, se observará en el sobrevoltaje de la celda. El primer elemento influirá en la corriente límite de difusión, el segundo en el sobrevoltaje de activación, y el tercer elemento en sobrevoltaje de resistencia eléctrica de la membrana.

Existen alrededor de 20 modelos para explicar y simular una curva de polarización de una celda combustible [44], y considerando que en este trabajo de tesis se desea evaluar el comportamiento de catalizadores, se escogió utilizar el modelo de Srinivasan [32,45,46], cuya formula analítica fue presentada la Sección 1.7.

$$E = E_0 - b \log i - Ri \quad (13)$$

$$E_0 = E_r + b \log i_0 \quad (14)$$

En este modelo se realizan varias simplificaciones a considerar que el sobrevoltaje es la suma de términos linealmente independientes, que la corriente global esta controlada por el proceso de activación del cátodo, que las resistencia de la celda siguen la ley de ohm. Por último este modelo considera que la zona de activación sólo depende de los parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CELDA COMBUSTIBLE

3.1. Introducción

En el (Sección 1.8) se menciona que el funcionamiento de la celda se puede dividir en 4 grandes subsistemas, que permitan el suministro de reactivos, y acondicionamiento de energía. En la Figura 3.1.1 se muestra un diagrama con los elementos de estos subsistemas que fueron utilizados en la experimentación, y a continuación enumeraremos cada uno de ellos:

1. *Subsistema de generación, adecuación, almacenamiento y transporte de gases:* Se utilizaron dos tanques de gases de Oxígeno e Hidrógeno del ultra alta pureza, grado 4.3 y 4.5 (Praxair®) respectivamente, con sus válvulas reguladoras. Los reguladores de los tanques se conectan a la celda mediante tubos de Teflon® de diámetro externo 6 mm e interno de 3 mm. En el caso de hidrógeno, el gas debe humedecerse antes de entrar a la celda, por lo tanto se burbujeaba en agua desionizada (18 M Ω) contenida en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. La salida de los gases de la celda también se conectó a tubos de Teflon® con las mismas dimensiones.
2. *Subsistema de generación de electricidad:* Se utilizó una monocelda combustible tipo PEM, cuyos detalles de construcción se presentarán en este capítulo. En la monocelda se efectuaban las reacciones electroquímicas generadoras de energía eléctrica.
3. *Subsistema de acondicionamiento y transporte de la energía eléctrica:* La energía generada por las monocelda fue de corriente directa, y no se utilizaron equipos para realizar acondicionamiento. Se utilizaron dos multimetros marca Fluke® modelo 179 y 45, para medir el voltaje y la corriente respectivamente.

Las conexiones eléctricas fueron realizadas con cables de cobre que forman parte de los accesorios de los multimetros.

4. *Subsistema de consumo de energía:* En la experimentación se utilizó un equipo desarrollado en el CIDETEQ para descarga la celda. Este equipo controla el consumo de la energía generada, y permite el monitoreo de potencial y corriente. El equipo desarrollado en el CIDETEQ se le nombrara como Modulo de Pruebas (MP).

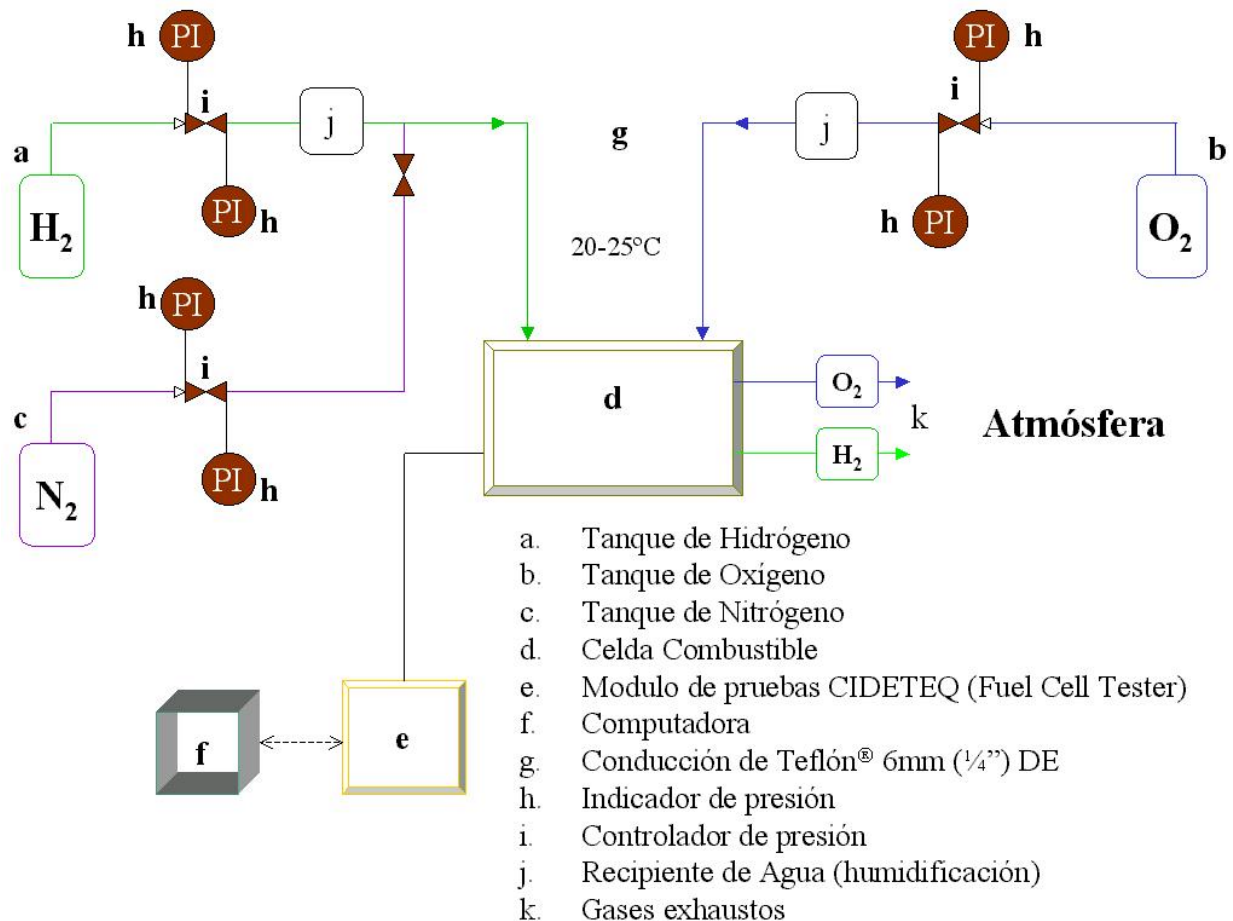


Figura 3.1.1. Elementos del Sistema de Evaluación de Celdas Combustible. Conexiones de equipos periféricos utilizados

3.2. Modulo de pruebas CIDETEQ

En el CIDETEQ se diseñó y construyó una Modulo de Pruebas (MP), para controlar la corriente o el voltaje de la celda combustible durante una descarga de corriente (Figura 3.2.1). Este equipo permite realizar las curvas corriente-potencial (Sección 1.6), y de

esta manera evaluar el desempeño de la celda. Con base en este equipo será posible estudiar sistemáticamente la eficiencia de la celda según sean introducidas variables de diseño y construcción. El MP puede operar en forma independiente o conectada a una computadora según sea la selección introducida en el tablero del MP.



Figura 3.2.1. Modulo de Descarga de Celdas Combustible Cideteq

El control del equipo mediante la computadora se realizó con el paquete LabVIEW[®] 5.1 de National Instruments, en versión de demostración y compatible con ambiente Windows. El Apéndice A se describe el método de operación con el paquete en LabVIEW[®]. En el MP se elige un parámetro constante, voltaje o corriente y el equipo permite monitorear la respuesta de la celda. En todas las mediciones se controla la corriente observando la variación de voltaje. De esta manera se construyeron las curvas corriente-potencial en condiciones determinadas de operación de la celda. En pantalla como se puede apreciar pueden ser monitoreados las variaciones corriente-voltaje, además de insertar y modificar sus valores y tiempo.

Con el fin de certificar el buen funcionamiento del MP, se realizaron descargas en baterías plomo-ácido comerciales de 6 V, previas a la descarga de la Celda Combustible diseñada. Los resultados de este análisis se muestran en el Apéndice B.

3.3. Diseño y construcción de la monocelda combustible tipo PEM

Se diseñó y construyó una monocelda combustible tipo PEM de dimensiones totales 160x160x51 mm. El campo de flujo con una configuración en serpentín se elaboró manualmente sobre placas de grafito en un área geométrica de 50 cm², los canales son aproximadamente de 1mm de diámetro con una geometría triangular y una longitud 1.46m (Figura 3.3.1a); cabe mencionar, que al realizar este trabajo en forma manual, el resultado final depende totalmente de la persona que lo esté realizando, limitando reproducibilidad en la elaboración. Se eligió la configuración en serpentín por ser la más común, además de que ha mostrado resultados satisfactorios [4,9]. Las caras de los campos de flujo quedan de tal manera que la corriente de los gases esta en una disposición a flujo transversal y el gas entra y sale por la misma cara de la celda. Los conectores de los gases en acero inoxidable son para tubería de 6mm (1/4") de diámetro externo y se escogió tubería teflón por su resistencia ante ambos gases. Las placas de apriete de dimensiones 160x160x25.4 mm se diseñaron de tal manera que los platos colectores quedaran empotrados en un nicho en la placa de apriete de las mismas dimensiones de los platos colectores (100x100x12.7mm).

La razón de elegir al grafito para los platos colectores se debe a que este es un buen conductor eléctrico, resistente a las condiciones de operación y es relativamente fácil la elaboración del campo de flujo. Las placas de apriete se construyeron en Naylamid[®], el cual es un material mecánicamente resistente y fácil de maquinar. El herraje al igual que los conectores para la tubería de Teflon[®] es en acero inoxidable y consta de 12 tornillos que aseguran el cierre hermético de la monocelda (Figura 3.3.2b).

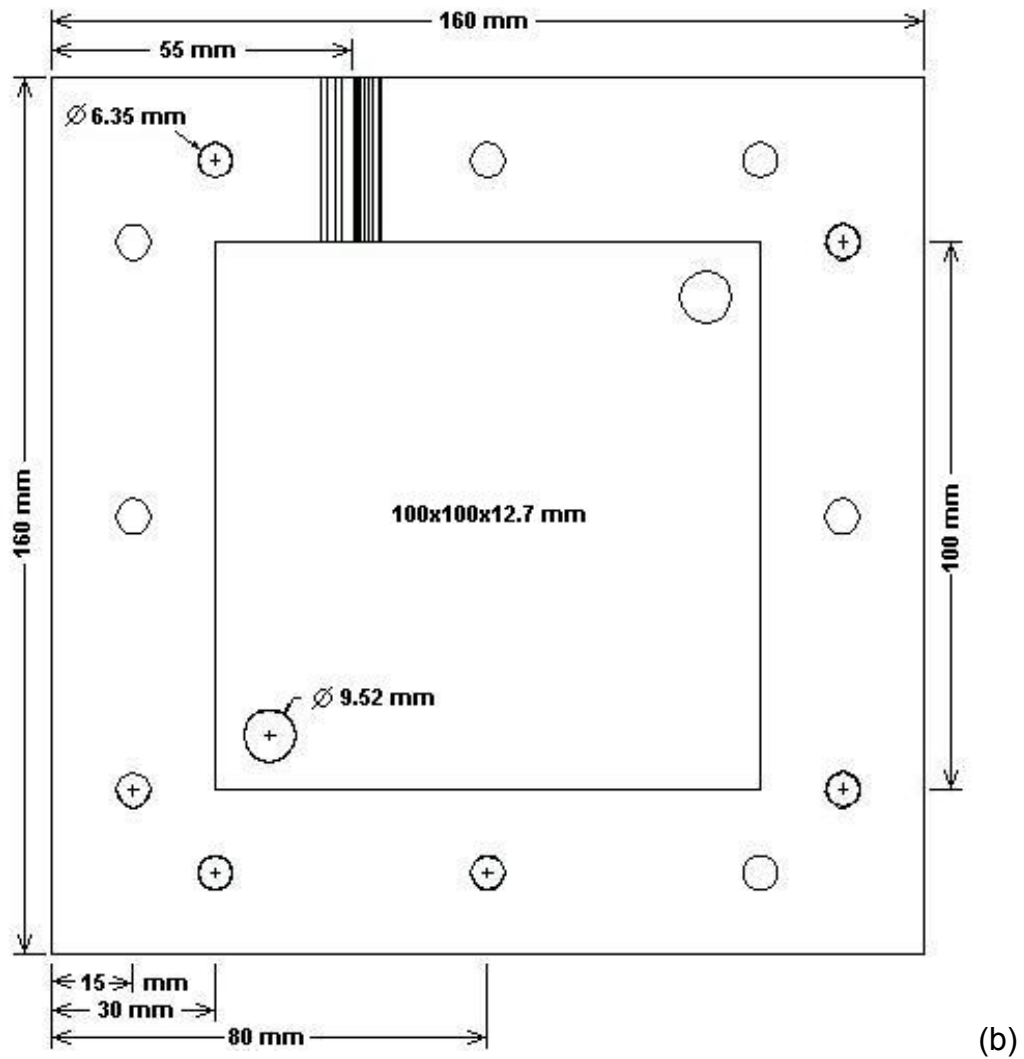
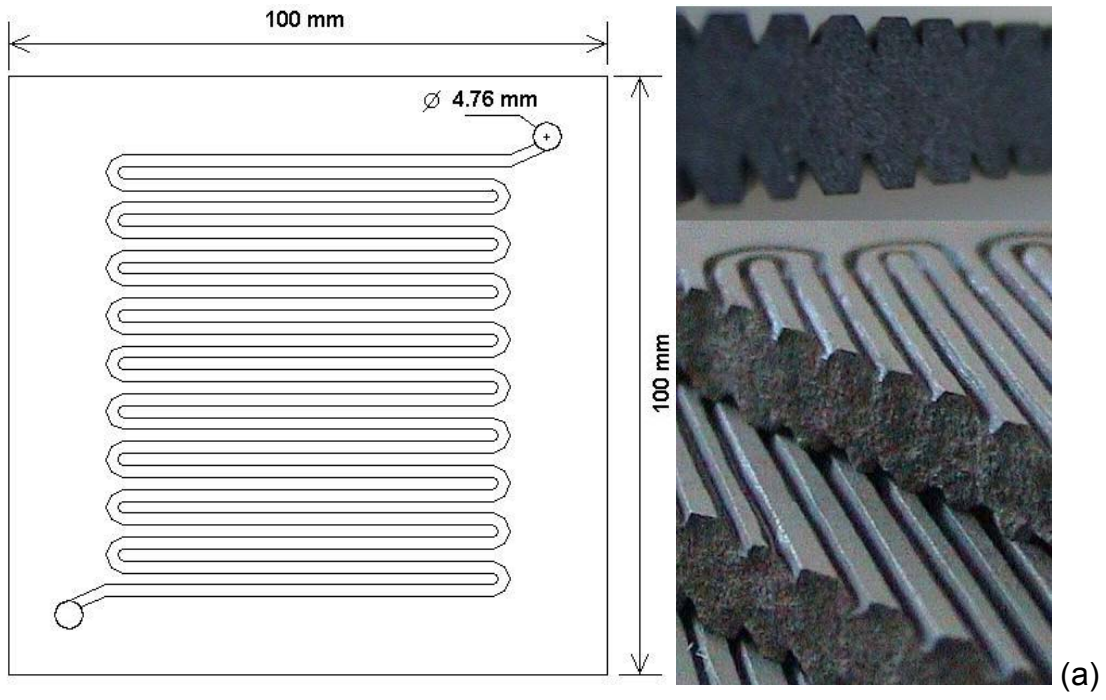


Figura 3.3.1. Diseño de las estructuras principales de la monocelda, (a) campo de difusión de gases y (b) placas de apriete

La toma de corriente es una varilla de cobre con 4mm de DI, insertada en la parte superior de la celda como se muestra en la figura 3.3.2, esta varilla atraviesa la placa de apriete haciendo contacto directo con el plato colector.

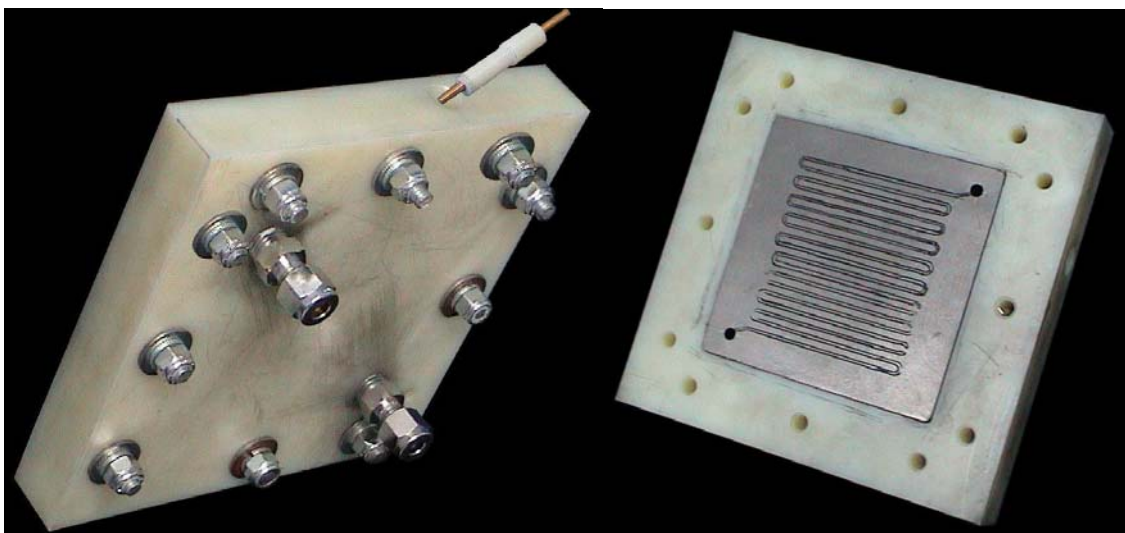


Figura 3.3.2. Placa de apriete y placa de grafito ya con el Plato Colector. Mostrando la inserción de la toma de corriente.

Las placas de grafito junto con una varilla de cobre funcionan como el colector y la toma de corriente respectivamente. La toma de corriente es removible, se inserta en un orificio en la parte superior del Naylamid[®] esta toma atraviesa hasta hacer contacto y penetrar la placa de grafito (Figura 3.2.2).

3.4. Elaboración del ensamble membrana-electrodo

Como se comento en el capítulo uno, el corazón de la Celda Combustible de Electrolito Polimérico es el Ensamble Membrana-Electrodo (MEA), puesto que es en las caras del MEA donde se llevan a cabo las reacciones, y dependiendo la calidad de elaboración será en gran medida el desempeño de la celda. La metodología utilizada para la preparación del MEA se describe a continuación:

La Activación de la Membrana: Las membranas utilizadas fueron de Nafion[®] 115 ó 117. La activación es un pre-tratamiento para después poder depositar la carga de platino con las seguridad de que ésta esté libre de impurezas, y que la membrana se encuentre funcional para el transporté iónico. Como primer paso, la membrana se

sumergió en un baño de Peroxido de Hidrógeno al 3% a 100° C durante 1 hora con el fin de eliminar todas las impurezas orgánicas presentes. Lo siguiente fue cambiar la membrana a un baño de ácido sulfúrico 0.5 M en ebullición durante una hora para eliminar todas las impurezas inorgánicas [47], y que la membrana quede en la forma H⁺, activando así sus grupos sulfónico [21]. Por ultimo la membrana es enjuagada en dos baños de agua destilada en ebullición durante 1 hora cada baño, el enjuague remueve el exceso de ácido sulfúrico y H⁺ sobrantes. Después la membrana se almacena en agua destilada para mantenerla hidratada, libre de impurezas y lista para su uso [21,47,49].

Preparación de los Difusores: Como difusores se utiliza tela de carbón, la tela se sometió a un tratamiento térmico de 450° C durante 1 hora, seguido de un tratamiento químico sumergiendo la tela en una disolución de HNO₃ al 25% en volumen por una hora a 80° C. El exceso de ácido se remueve enjuagando la tela en agua destilada a 60° C por 10 minutos (dos veces). Una vez libre de impurezas se hace pasar una solución de Teflón[®] (20%) y polvo de carbón Vulcan CX-72 de E-Tek[®] (80%) en isopropanol por ambas caras de la tela de carbón por el método de filtrado al vacío (Figura 3.4.1). Posteriormente se permite la evaporación del isopropanol para poder calentar el difusor a 280° C durante 30 minutos para su sinterizado. El sinterizado consigue que el material hidrofóbico (PTFE) mantenga solo el agua necesaria para mantener humectada la membrana y aumente el trabajo de difusión de gases, por lo que la mezcla PTFE / Vulcan se debe encontrar en la proporción adecuada en que permita el mejor desempeño en la capa difusora.



Figura 3.4.1. Acondicionamiento de difusores, la mezcla Teflon[®] / Vulcan se agrega a la tela de carbón por filtrado al vacío.

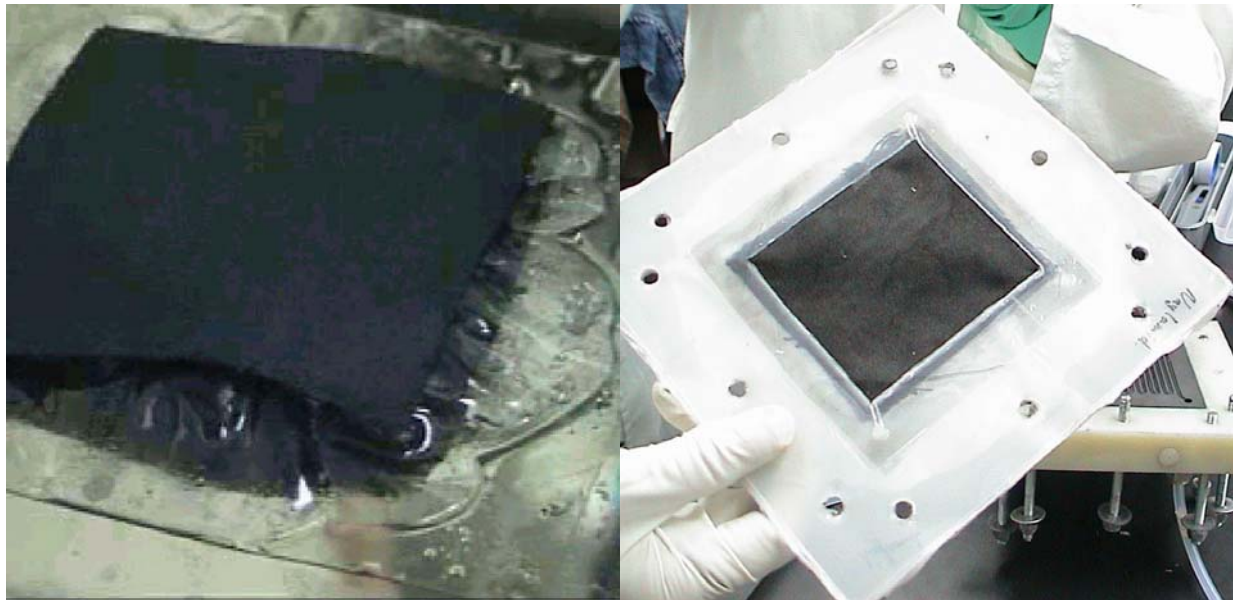
Deposito de la Capa Catalítica: Por el método de aplicación “Brushing” se depositó la carga de Platino sobre la membrana de Nafion[®]. Se elaboró una tinta mezcla de carbón Vulcan XC-72R y Pt (10%) mezclado con Nafion[®] en isopropanol y tiñendo el área geométrica determinada (50cm²) por medio de una pipeta Pasteur como se observa en la figura 3.4.2. La operación es por ambos lados formando el cátodo y el ánodo, procurando un teñido uniforme.



Figura 3.4.2. Carga de Platino sobre Nafion[®]

Para ciertos ensambles se utilizó $Rh_6(CO)_{16}$ y $Ru_y(CO)_n$ como catalizador en cátodo, siguiendo el mismo procedimiento. Para todos los ensambles se utilizó Platino en el ánodo. El método de depósito empleado depende de la capacidad manual de la persona a cargo al igual que la elaboración de los campos de flujo en los platos colectores se trata de técnicas “artesanales”, que hasta para un mismo individuo difieren de aplicación en aplicación, mejorándose con la práctica.

Prensado en Caliente: Como paso final el ensamble se colocó entre los difusores, uniendo estas tres partes prensando en caliente “Hot-Press”, a una presión de 100 Kg_f/cm², entre 95–100° C durante un tiempo total de 15 minutos, en una prensa CARVER[®] Modelo C”. La disposición es como se observa en la figura 3.4.3a, Difusor-MEA-Difusor.



(a)

(b)

Figura 3.4.3. Integración del MEA a los difusores. (a) Difusor-MEA-Difusor antes del prensado en caliente, (b) MEA ya con los difusores integrados al empaque.

En la Figura 3.4.3b se puede observar una muestra de un Ensamble Membrana Electrodo completo con sus difusores “backing layers”, ya unido al empaque. Como empaque se utilizó una combinación de Polietileno de alta densidad y Parafilm[®], que junto con el MEA sumaban un espesor menor a 0.5 mm. El Polietileno funcionó como un soporte y el Parafilm[®] como sellador.

3.5. Evaluación de la celda combustible construida

3.5.1. Elementos del sistema de evaluación

La administración de agua y flujo de gas en la Celda Combustible tipo PEM siempre es un factor crítico para determinar sus límites de desempeño. La cantidad de agua y el suministro de reactivos se alcanza generalmente a través del control de contenido de humedad, velocidad de flujo, temperatura de los reactivos y temperatura de la celda. En la figura 3.5.1.1 se muestra el diagrama general del sistema de evaluación de una celda combustible con los elementos de control necesarios, sin embargo en nuestra experimentación no se utilizaron todos estos elementos, por lo que el diagrama de experimentación es como se presenta en la figura 3.1.1.

En la experimentación realizada en este trabajo de tesis, solamente se estudio la influencia de la presión sobre la celda, y todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, en un promedio de 25° C, y no se contó con un monitoreo de la temperatura de los gases. La presión de entrada de los gases, ya sea de oxígeno o hidrógeno fue de 5, 10, 15, y 20 psi.

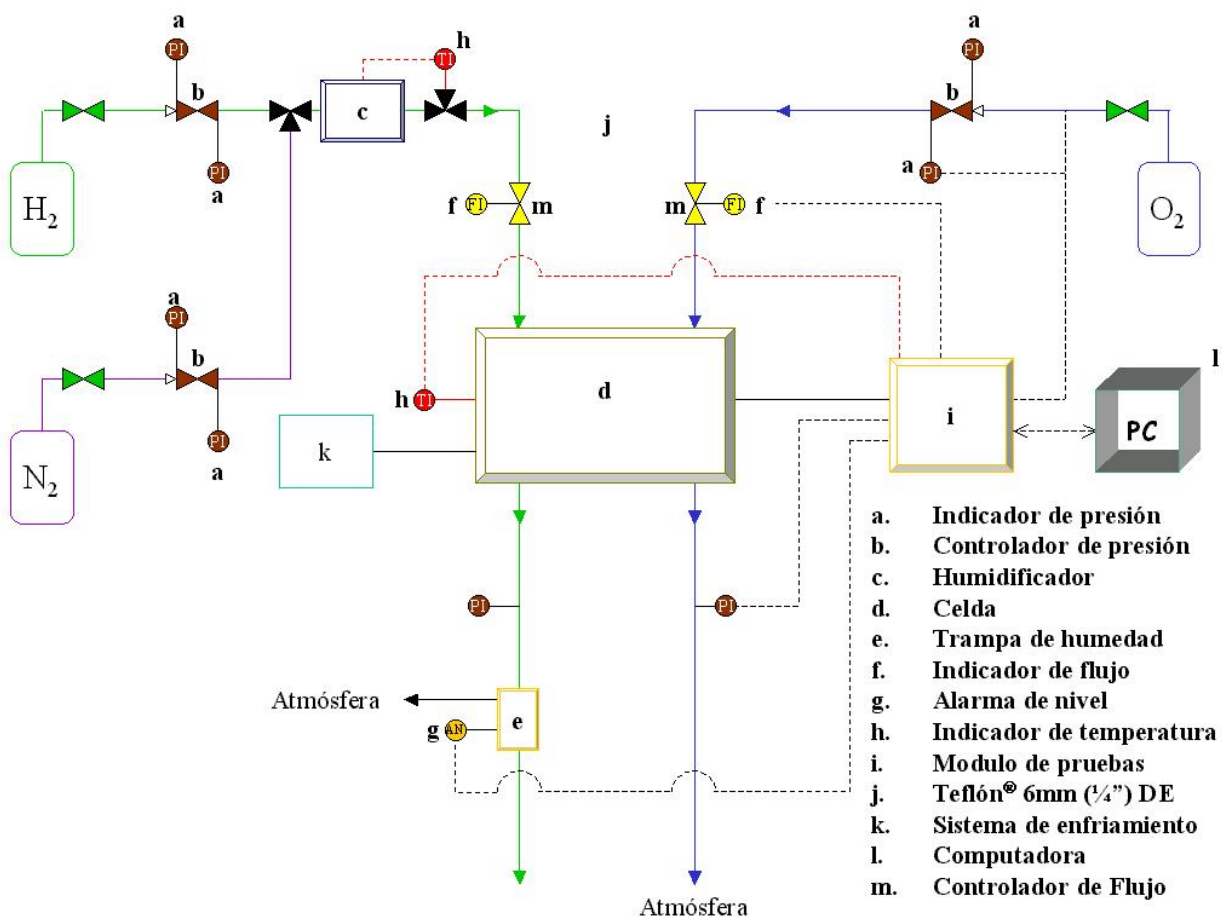


Figura 3.5.1.1. Elementos del Sistema de Evaluación de Celdas Combustible

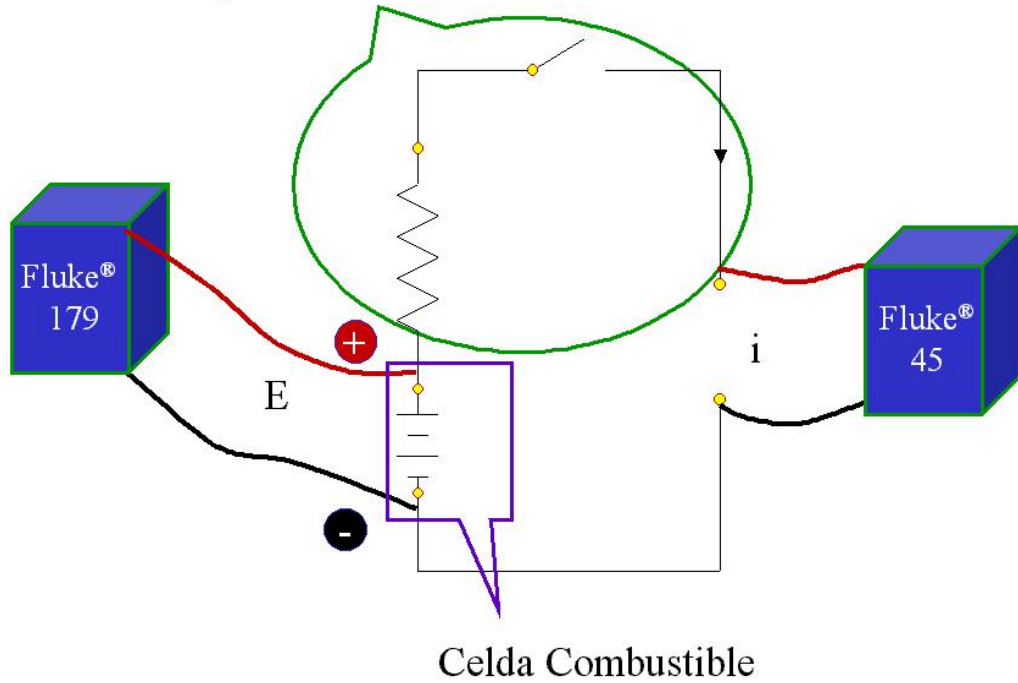
El Flujo se controló por medio de un rotámetro Cole-Parmer® modelo 3216-45 que permitió un manejo de presión hasta 20 lb/in². Este equipo sólo permite el control y monitoreos de los gases a flujos altos, por lo tanto, para el oxígeno se midieron flujos entre 7-50 lt/min (tabla 3.5.1.1) y para el hidrógeno flujos entre 15-187 lt/min (tabla 3.5.1.2). La humidificación de los gases se logró por burbujeo en agua destilada (18 MΩ) a temperatura ambiente, previo a su entrada en la celda.

Tabla 3.5.1.1. Combinaciones de Presión-Flujo para oxígeno			
Presión (lb/in ²)			
5	10	15	20
Flujo (lt/min)			
7.7	10.4	11.6	13.6
11.6	15.5	18.2	22.3
15.5	20.2	24.3	29.8
19.4	26.9	31.8	38
23.5	31.4	38.4	45.4
27.7	34.7	43.8	49.1

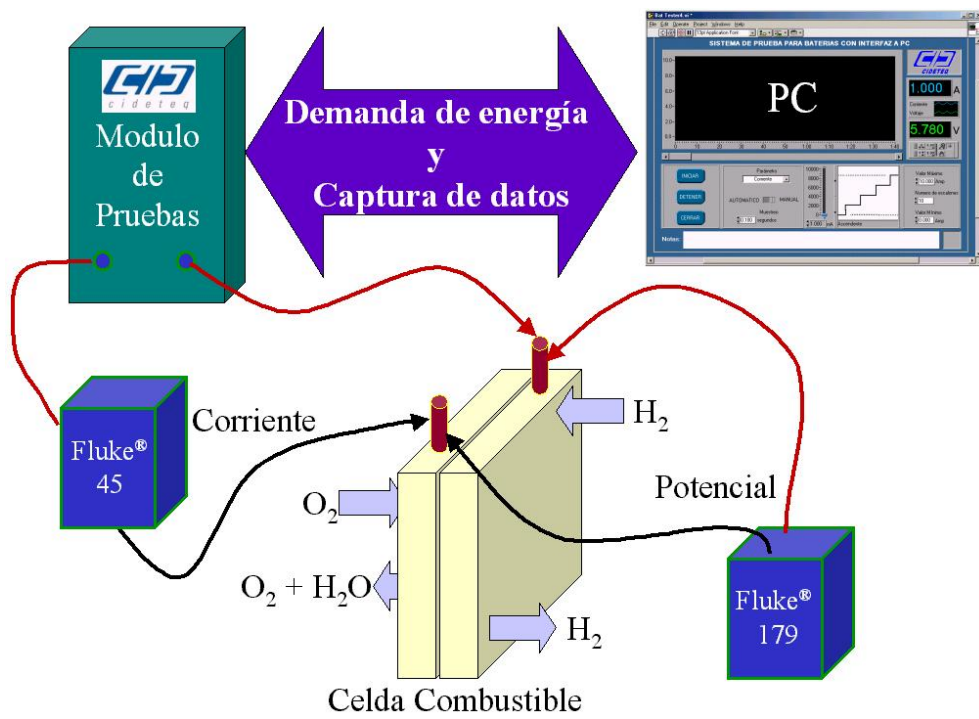
Tabla 3.5.1.2. Combinaciones de Presión-Flujo para hidrógeno			
Presión (lb/in ²)			
5	10	15	20
Flujo (lt/min)			
15.2	21.6	34.4	46.8
31.2	46.8	69	81.6
46.8	81.6	123.6	130.3
62.7	91.6	140.2	161.9
78.3	125.3	161.9	186.8

El circuito de descarga está constituido principalmente por el Módulo de Pruebas (MP) CIDETEQ, que demanda energía a la celda combustible ya sea a una corriente constante o a un voltaje constante, según un protocolo establecido (Sección 3.2). Por medio de la Computadora se puede monitorear en pantalla a tiempo real las variaciones i vs E , además de que dos multímetros Fluke[®] (Sección 3.1) apoyan esta función. El arreglo de las conexiones y el diagrama eléctrico se muestra en la figura 3.5.1.2.

Modulo de pruebas



(a)



(b)

Figura 3.5.1.2. Esquema del montaje empleado (a) Circuito de descarga, (b) Diagrama de descarga

3.5.2. Procedimiento de descarga de la monocelda combustible tipo PEM

Una vez integrada el MEA a la monocelda, se realizan las conexiones con los subsistemas de suministro de gases y consumo de energía, que en ésta experimentación corresponden a los tanques de O_2 e H_2 y a al Modulo de Pruebas (MP) respectivamente como se muestra en las Figuras 3.1.1 y 3.5.1.2.

La primera medición consiste en determinar el potencial a circuito abierto. Se comienza por hacer pasar los gases a través de la celda, siguiendo por demandar energía a la monocelda por medio del MP, a lo que inmediatamente, en pantalla se observa la rápida caída de voltaje; paso siguiente, se interrumpe la demanda de energía, en pantalla se observa un lento aumento de voltaje. Cuando el voltaje llegue a un máximo constante, a ese potencial se le considero el E_0 .

Como se menciona en la Sección 1.7 las curvas de polarización es el método más común para evaluar el rendimiento de una celda combustible, y fue el método utilizado en este trabajo de tesis. Las curvas de polarización se generaron a diferentes condiciones de flujo y presión, siempre a temperatura ambiente. La construcción de cada curva fue punto por punto, variando la corriente demandada a la celda por el MP y midiendo simultáneamente el voltaje obtenido. La medición de cada lectura de voltaje se realizó hasta que el voltaje de respuesta fuese estable. El procedimiento para el uso para del MP se encuentra en el Apéndice A.

3.5.3. Evaluación de MEA's fabricados

En la sección 3.4 se indicó que fueron utilizados Nafion® 115 y 117 para la construcción de ensambles y que se empleo Rh y Ru además de Pt como materiales que favorecen la catálisis de la reacción de reducción de oxígeno. Con estos componentes se elaboraron cuatro tipos de ensambles como se observa en la Tabla 3.5.3.1.

Con las tablas 3.4.1 y 3.4.2 se construyó la tabla en el *Apéndice C*. La tabla C1 muestra todas las combinaciones posibles flujo-presión de Oxígeno con Hidrógeno disponibles con nuestro equipo, sin embargo solamente se eligieron los puntos en los que coincidía un flujo constante a diferentes presiones, y una presión constante a diferentes flujos. Estos puntos de evaluación se muestran en la Tabla 3.5.3.1, con sus respectivas condiciones de flujo y presión a los que cada tope de MEA fue sometido.

Tabla 3.5.3.1. Resumen de pruebas realizadas a los diferentes MEA's construidos					
Tipo de MEA	Tipo de Nafion®	Catalizador en el Cátodo	Pruebas	Condiciones de Presión y Flujo a temperatura ambiente	
				Presión (psi):	Flujo (lt/min):
1	117	Pt	Curva i vs E	O ₂ = 5 H ₂ = 5	O ₂ = 19.4 H ₂ = 78.3
2	115	Pt	Curva i vs E	O ₂ = 5 H ₂ = 5	O ₂ = 7.7, 11.6 y 15.5 H ₂ = 15.2
			Descarga a corriente constante	Por 2 horas a: 1.2, 1.15, 1.0, 0.5 y 0.3 A O ₂ = 5 H ₂ = 5	O ₂ = 19.4 H ₂ = 78.3
3	115	Ru _y (CO) _n	Curva i vs E	O ₂ = 5 y 10 H ₂ = 5 y 10	O ₂ = 19.4 y 26.9 H ₂ = 78.3 y 125.3
4	115	Rh ₆ (CO) ₁₆	Curva i vs E	O ₂ = 5 H ₂ = 5	O ₂ = 7.7, 11.6, 15.5, 19.4 y 23.5 H ₂ = 15.2
				O ₂ = 5 H ₂ = 5	O ₂ = 7.7 H ₂ = 15.2, 31.2, 46.8, 62.7 y 78.3
				O ₂ = 5 H ₂ = 5	O ₂ = 7.7, 11.6 y 15.5 H ₂ = 78.3
				O ₂ = 5 H ₂ = 5	O ₂ = 23.5 H ₂ = 15.2, 31.2, 46.8, 62.7 y 78.3
				O ₂ = 15 H ₂ = 5, 10 y 20	O ₂ = 31.8 H ₂ = 46.8
				O ₂ = 20 H ₂ = 5, 10 y 20	O ₂ = 38 H ₂ = 46.8

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En éste capítulo se presentan las curvas corriente-potencial de los diferentes ensambles membrana-electrodo contruidos (tabla 3.5.3.1), los ensambles fueron evaluados en la monocelda diseñada. Las curvas i - V obtenidas en todos los ensambles, muestran el comportamiento típico (figura 1.6.1). Sin embargo se encontró un inconveniente en nuestro módulo de pruebas (MP), las regiones de activación y ohmica son observadas perfectamente, pero en la de transferencia nuestro equipo no fue capaz de registrarla; por lo que para su análisis se empleo la ecuación 13 (Sección 1.6) desarrollada por Srinivasan et al [51].

$$E = E_0 - b \log i - Ri \quad (13)$$

El modelo de Srinivasan, se ajusta muy bien a nuestros datos obtenidos ya que, por así decirlo sufre del mismo inconveniente, pues la región de transferencia de masa sufre una desviación del comportamiento real [31] que le impide mostrar ésta región. Por lo que para nuestros datos no es necesario un modelo que despliega las tres regiones.

Para el ajuste no lineal se utilizó el paquete estadístico JMP[®] de SAS Institute, paquete que se alimentó con los datos experimentales, obteniéndose los parámetros E_0 , b y R . De estos datos y empleando la ecuación, 14 se puede obtener i_0 (Sección 1.6).

$$E_0 = E_r + b \log i_0 \quad (14)$$

En orden de elaboración el MEA Tipo 1, cuyos componentes característicos son el Nafion[®] 117 como electrolito polimérico y electrocatalizador platino en ambos electrodos. Se construyeron 2 ensambles de éste tipo, sometiéndolos a las mismas condiciones de flujo y presión de reactivos: La presión de oxígeno e hidrógeno se mantuvo constante a 5 psi., y flujos también constantes de 19.4 lt/min., para el oxígeno y 78.3 lt/min., para el hidrógeno. Las curvas i - V de éste tipo de MEA obtenidas a dichas condiciones de flujo y presión se muestran en la figura 4.1

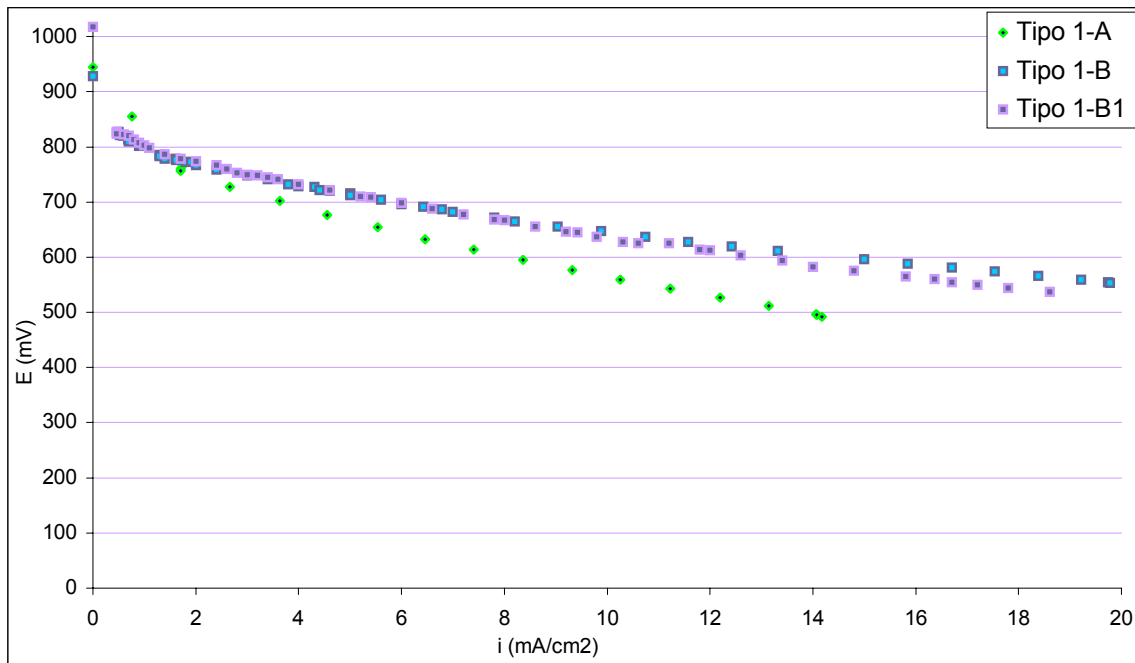


Figura 4.1. Curvas i-V del MEA tipo 1. Dos MEA tipo 1(A y B), sujetos a las mismas condiciones, presión constante de 5 psi., para ambos reactivos, flujo constante de 19.4 lt/min., para el oxígeno y 78.3 lt/min., para el hidrógeno. Reactivos a la entrada a temperatura ambiente (25°C). La curva Tipo 1-B1, se trata del ensamble tipo 1-B después de 1 hora de numerosas repeticiones de la misma curva a las mismas condiciones de flujo y presión, observándose ligero aumento del voltaje en la zona de activación y una disminución en la zona ohmica.

Aunque ambos ensambles constan de los mismos componentes, es notoria la diferencia en el desempeño. El ensamble “A” resultó haber tenido mejor respuesta en la zona de activación, ya que la caída de potencial en esa zona es aproximadamente de 140mV, no tanto así el ensamble “B” cuya pérdida de potencial fue alrededor de 200mV. En cuanto a la zona ohmica, el ensamble “A” resultó ser más resistivo que el “B”, el primero con una caída de potencial aproximadamente de 400mV y el segundo aproximadamente de 250mV. Mejoramos la adherencia de la membrana con el difusor (R es menor), pero disminuimos la capacidad catalítica. Proponemos dos posibles razones ambas que ver con el mismo proceso en la elaboración del MEA:

1. El espesor de la capa catalítica en el ensamble “A” fue mayor que en el “B”, lo que aumenta el espacio interelectrodica. El menor tiempo y temperatura de residencia en la prensa, resultaron en una adherencia deficiente entre el difusor y la capa catalítica, permitiendo el acumulamiento de humedad con la consiguiente separación de éstas partes.

- Con un mayor tiempo y temperatura de residencia del ensamble “B” en la prensa, se consiguió mejor contacto eléctrico por adherencia, pero al mismo tiempo Teflon® del difusor pudo bloquear sitios activos en los electrodos por un prensado y temperatura excesivos, tanto en magnitud como en tiempo.

En el MEA tipo1-B, se realizaron numerosas repeticiones de la curva i-V a las mismas condiciones de flujo y presión, resultando después de una hora la curva tipo 1-B1 en la figura 4.1. Éste trabajo continuo dio como resultado un ligero aumento en el voltaje de la zona catalítica y una caída aproximadamente de 50mV en la zona ohmica. La pérdida de voltaje en la zona ohmica en éste caso, se debe a la acumulación de humedad en la celda principalmente en el difusor, tanto de cara a la capa catalítica, como en el contacto con el plato colector.

La tabla 4.1 muestra los parámetros E_0 , b , R obtenidos de la ecuación 13, con el apoyo del paquete JMP®, valores con los que se puede calcular i_0 de la ecuación 14.

Fig.	Tipo de MEA	P_{O_2} (psi) Exp.	P_{H_2} (psi) Exp.	F_{O_2} (lt/min) Exp.	F_{H_2} (lt/min) Exp.	E_0 (mV) Exp.	E_0 (mV) Calc.	b mV/dec Calc.	R (Ω) Calc.	P_{max} (W) Calc.	E_{max} (mV) Calc.	i_{max} (mA/cm ²) Calc.	$i_{V=0.5}$ (mA/cm ²) Calc.	i_0 (mA/cm ²) Calc.	η %
4.1	1 – A Pt–Pt 117	5	5	19.4	78.3	944	800.8	13.4	21.5	0.357	394.8	18.5	13.3	1.4×10^{-40}	26.6
	1–B1 Pt–Pt 117	5	5	19.4	78.3	1017	798.8	22.1	11.8	0.621	387.9	32	22.8	1.2×10^{-20}	26.2
	1–B2 Pt–Pt 117	5	5	19.4	78.3	1018	807.3	19.8	14.3	0.53	392.8	27	19.7	8.4×10^{-24}	26.5

Los valores de la pendiente de Tafel “b” calculada, está por debajo de valores reportados por la literatura, que es alrededor de 60mV [32,43] ó 120mV/dec [52-56], por lo tanto el área activa en nuestro electrodo no está siendo del todo aprovechada, valga la redundancia, sitios activos que no están activados.

El valor de la resistencia “R” obtenido es en promedio el doble de lo reportado para éste parámetro en la literatura [32,52-55], lo cual se puede explicar si la tela de carbón (difusor) no esta fuertemente enlazada con la membrana. Entonces agua de la humidificación externa puede ser retenida entre el difusor y la capa catalítica, de igual

manera el agua formada por la reacción global (ecuación 4). La deficiencia en el drenado de ésta agua excesiva, aumenta la resistencia del ensamble. Ya que estamos inyectando ambos reactivos con humedad, ésta agua ajena a la reacción global es la causa predominante de la resistencia R , de existir la acumulación del agua.

En la figura 4.2 se muestran las curvas generadas con los parámetros obtenidos de la ecuación 13, en el recuadro los coeficientes de correlación R^2 cuyos valores indican que el ajuste es bueno.

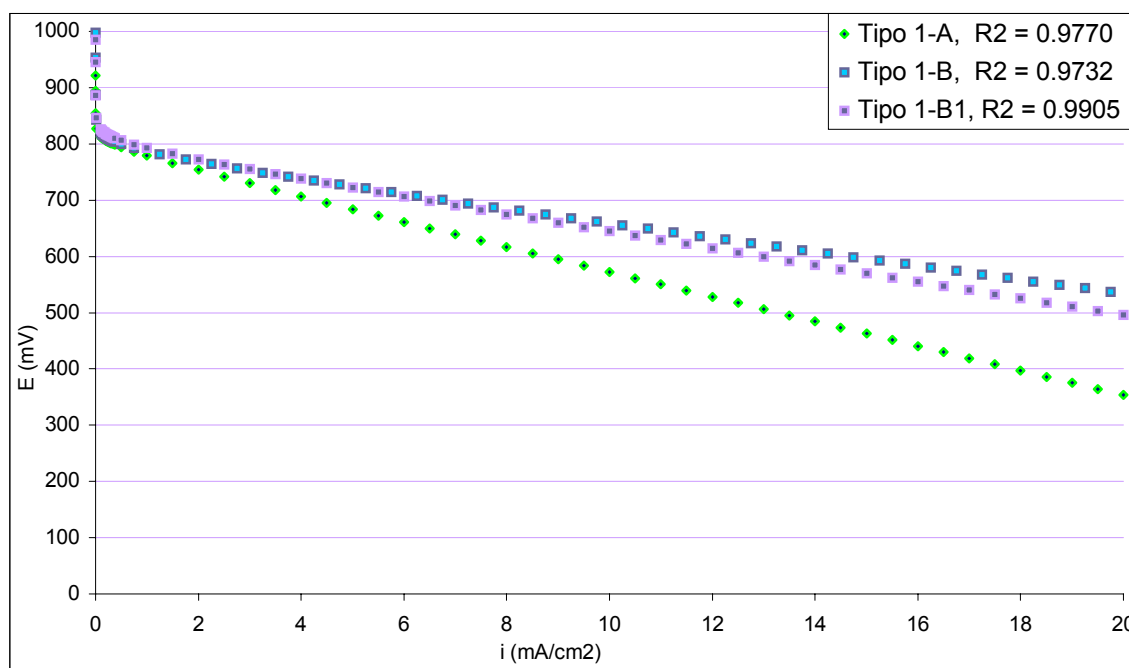


Figura 4.2. Curvas obtenidas con la simulación del ajuste en el paquete JMP® a partir de los datos E_0 , b y R en la tabla 4.1.

El Nafion® 115 es otro electrolito polimérico de las mismas características del Nafion® 117, pero menos resistivo (más delgado) [19], por ésta ventaja se le prefiere sobre el 117. El MEA tipo 2 se construyó con Nafion® 115 y platino en ambos electrodos. Ya que contábamos con ambos tipos de Nafion® bien valía la pena la comparación entre las dos membranas, ésta comparación se puede apreciar en la figura 4.3 y en la tabla 4.2. La preparación de ambos tipos de ensamble fue similar; igualmente, las curvas i - V se obtuvieron a las mismas condiciones de flujo y presión. El gráfico muestra que realmente conseguimos un mejor ensamble, hablando en cuanto a manufactura, ya que logramos una constante en la aplicación de la capa catalítica, pues en la zona de

activación ambas curvas se traslapan. En cuanto a la región ohmica, se manifiesta lo ya reportado en la literatura, hay una menor resistencia por parte del Nafion® 115.

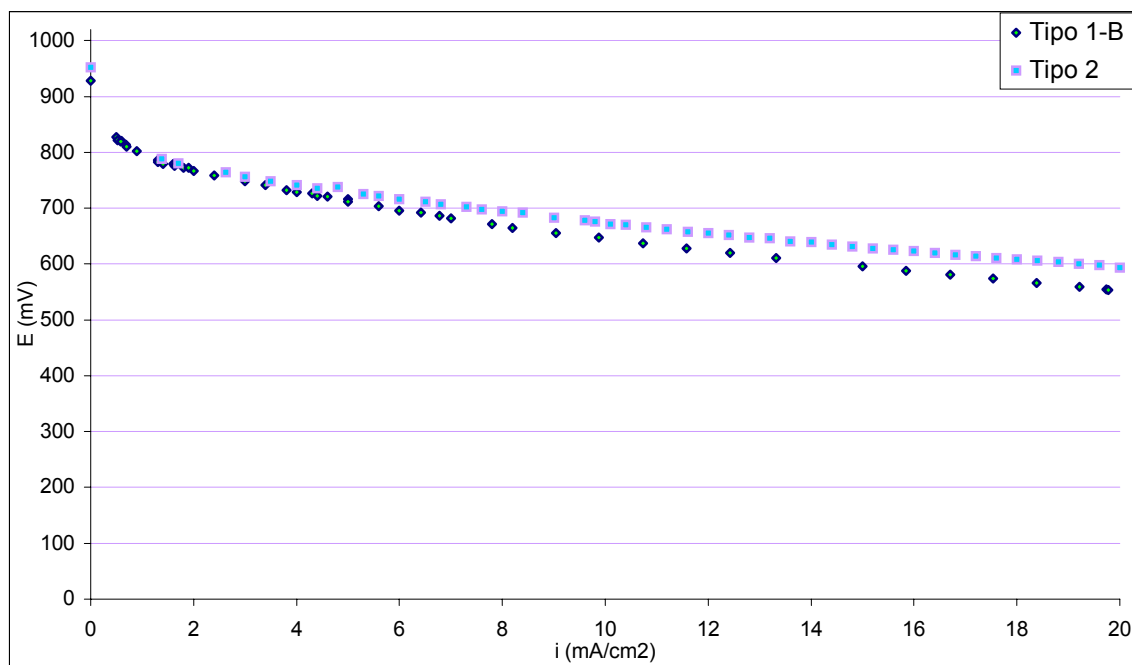


Figura 4.3. Comparación entre Nafion® 117 (Tipo 1-B) y Nafion® 115 (Tipo 2). Presión de reactivos constante a 5 psi., flujo 19.4 lt/min., para el oxígeno y 78.3 lt/min., para el hidrógeno. Reactivos a la entrada a temperatura ambiente (25°C). Como en la literatura, se encuentra que el Nafion® 115 es menos resistivo que el 117.

Para el caso del ensamble tipo 2, el coeficiente $R^2=0.9904$, resultante del ajuste con el paquete JMP®.

Tabla 4.2. MEA Tipo 1 vs Tipo 2. Valores obtenidos del ajuste con el paquete JMP®

Fig.	Tipo de MEA	P _{O2} (psi) Exp.	P _{H2} (psi) Exp.	F _{O2} (lt/min) Exp.	F _{H2} (lt/min) Exp.	E ₀ (mV) Exp.	E ₀ (mV) Calc.	b mV/dec Calc.	R (Ω) Calc.	P _{max} (W) Calc.	E _{max} (mV) Calc.	i _{max} (mA/cm²) Calc.	i _{v=0.5} (mA/cm²) Calc.	i ₀ (mA/cm²) Calc.	η %
4.3	1-B1 Pt-Pt 117	5	5	19.4	78.3	1017	798.8	22.1	11.8	0.621	387.9	32	22.8	1.2x10 ⁻²⁰	26.2
	2 Pt-Pt 115	5	5	19.4	78.3	1016	786.7	23.7	8.1	0.862	378.8	45.5	31.0	4.6x10 ⁻¹⁹	25.6

A pesar de que la monocelda mejoro su desempeño con el Nafion® 115, nuestra monocelda no supera la barrera de poder generar una $i_{max} > i_{v=0.5}$ a un $E_{max} \geq 0.5$ Volts. Experimentalmente una monocelda combustible consigue E₀ próximos a 1.0V [8] como es el caso; y para conseguir densidades de corriente razonables, el platino siendo el

mejor electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno, requiere un sobrepotencial de 0.5V [56].

De cualquier forma se continuo con la caracterización de la monocelda con éste tipo de ensamble en particular, sometiendo a la monocelda a descargas de corriente constante por tiempos relativamente largos. Las corrientes demandadas a la monocelda, fueron entre 0.3-1.2A; todas una presión constante de reactivos de 5psi., flujos también constantes de 19.4 lt/min., para el oxígeno y 70.8 lt/min., para el hidrógeno (figura 4.4), por tiempos mayores a dos horas. El voltaje de una celda combustible de electrolito polimérico no es constante y algunas veces con el tiempo, el voltaje cae en forma estable y otras veces cae rápidamente, dependiendo de la corriente demandada [51]. En nuestro caso a descargas de 0.3, 0.5, 1.0 y 1.15 A., por más de dos horas, la caída de voltaje fue estable, pero para una descarga a corriente constante de 1.2 A, pasados 30 minutos la caída de voltaje es rápida. Resultando que para fines prácticos, no podríamos proveer energía eléctrica a una corriente mayor o igual a 1.2 A, sin correr el riesgo de un corte en el suministro de electricidad. Ésta caída en el voltaje se debe a la disminución en la concentración de mis reactivos en la superficie del electrodo (deficiencia en la transferencia de masa); al tratarse de fluidos esta disminución de concentración provoca caídas de presión dentro de la celda (un menor flujo) [9].

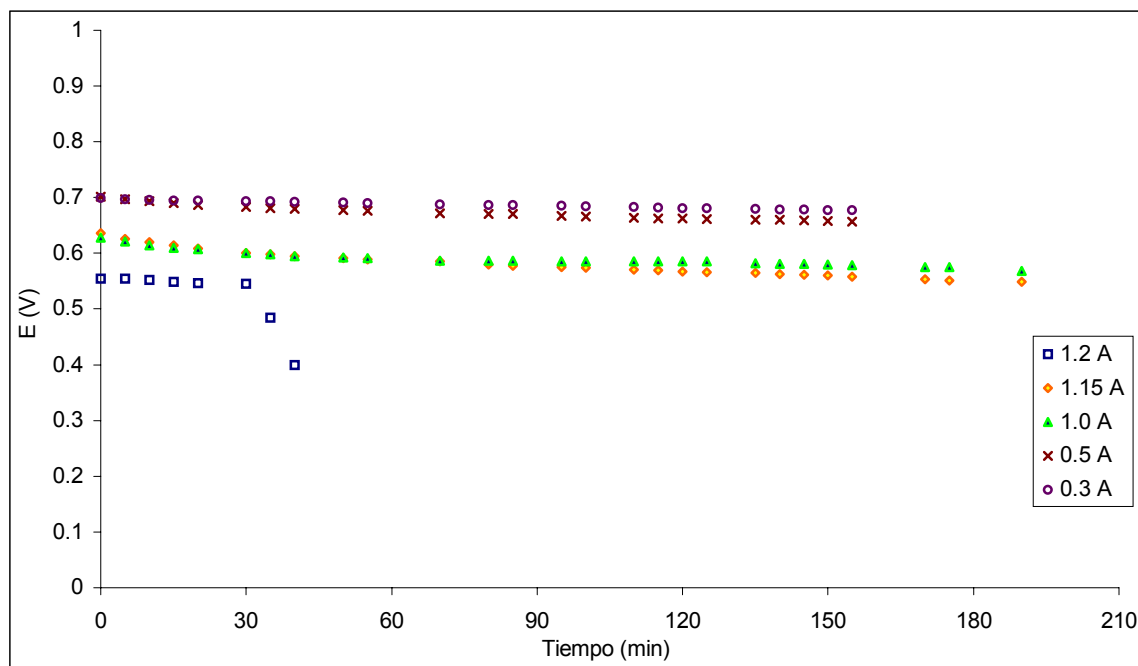


Figura 4.4. Descarga a corriente constante del MEA tipo 2. Presión de reactivos constante a 5 psi., flujo de 19.4 lt/min., para el oxígeno y 70.8 lt/min., para hidrógeno. Tiempos de descarga mayores a 2 horas. Caída rápida de potencial presente a corrientes iguales o mayores a 1.2 A.

Con el fin de aprovechar al máximo los materiales con que contamos, el MEA tipo 2 fue empleado para una serie de pruebas más. Se variaron de curvas i-V variando la presión y/o flujo de reactivos. A éste conjunto de gráficos se les distingue por la notación "MEA tipo 2a".

Tabla 4.3. Valores obtenidos del ajuste con el paquete JMP[®], para el MEA Tipo 2a

Fig.	Tipo de MEA	P _{O2} (psi) Exp.	P _{H2} (psi) Exp.	F _{O2} (lt/min) Exp.	F _{H2} (lt/min) Exp.	E ₀ (mV) Exp.	E ₀ (mV) Calc.	b mV/dec Calc.	R (Ω) Calc.	P _{max} (W) Calc.	E _{max} (mV) Calc.	i _{max} (mA/cm ²) Calc.	i _{v=0.5} (mA/cm ²) Calc.	i ₀ (mA/cm ²) Calc.	η %
4.3	2 Pt-Pt 115	5	5	19.4	78.3	1016	786.7	23.7	8.1	0.862	378.8	45.5	31.0	4.6x10 ⁻¹⁹	25.6
4.5	2a Pt-Pt 115	5	5	7.7	15.2	923	786.9	13.3	17.6	0.419	388.3	21.6	15.4	5.2x10 ⁻⁴²	26.2
		10	5	10.4	15.2	921	770.9	14.5	17.0	0.416	379.6	21.9	14.9	8.7x10 ⁻³⁹	25.6
		15	5	11.6	15.2	926	764.2	15.8	17.3	0.398	375.4	21.2	14.2	4.0x10 ⁻³⁵	25.3
		20	5	13.6	15.2	928	775.3	14.9	18.3	0.390	380.9	20.5	14.1	3.6x10 ⁻³⁷	25.7
4.6	2a Pt-Pt 115	5	5	7.7	15.2	923	786.9	13.3	17.6	0.419	388.3	21.6	15.4	5.2x10 ⁻⁴²	26.2
		5	5	11.6	15.2	899	772.5	12.1	16.8	0.426	380.3	22.4	15.4	2.1x10 ⁻⁴⁸	25.6
		5	5	15.5	15.2	901	776.7	12.2	19.2	0.376	382.3	19.7	13.7	1.4x10 ⁻⁴⁷	25.8

Las descargas anteriores (figuras 4.3 y 4.4) disminuyeron en demasía el rendimiento de la monocelda como se observa en la tabla 4.3. Comparando los datos de la figura 4.3 con las pruebas siguientes en las figuras 4.5 y 4.6 (MEA tipo 2a) se observa principalmente disminución de la pendiente de Tafel b y aumento de más de 100% en la resistencia R. Claro que la pérdida de rendimiento podría atribuirse también a la disminución del flujo en los reactivos, pero no debería ser tan marcada, sobre todo en b que habla de la actividad catalítica.

La serie de curvas i-V en la figura 4.5, muestra el comportamiento de la monocelda combustible variando el flujo y presión del oxígeno; y manteniendo el flujo y presión del hidrógeno constantes a 15.2 lt/min., y 5psi., respectivamente. Observándose que un aumento en el flujo y presión de los reactivos acarrea pérdida de rendimiento de la celda. La pérdida de voltaje parece no ser tan significativa, pero esto se debe quizá los altos flujos que estamos manejando (lt/min).

La figura 4.6 muestra la serie de curvas i-V donde se observó el comportamiento de la monocelda combustible al flujo variable de oxígeno. La presión de los reactivos se mantuvo a 5psi y el flujo de hidrógeno se mantuvo constante a 15.2 lt/min.

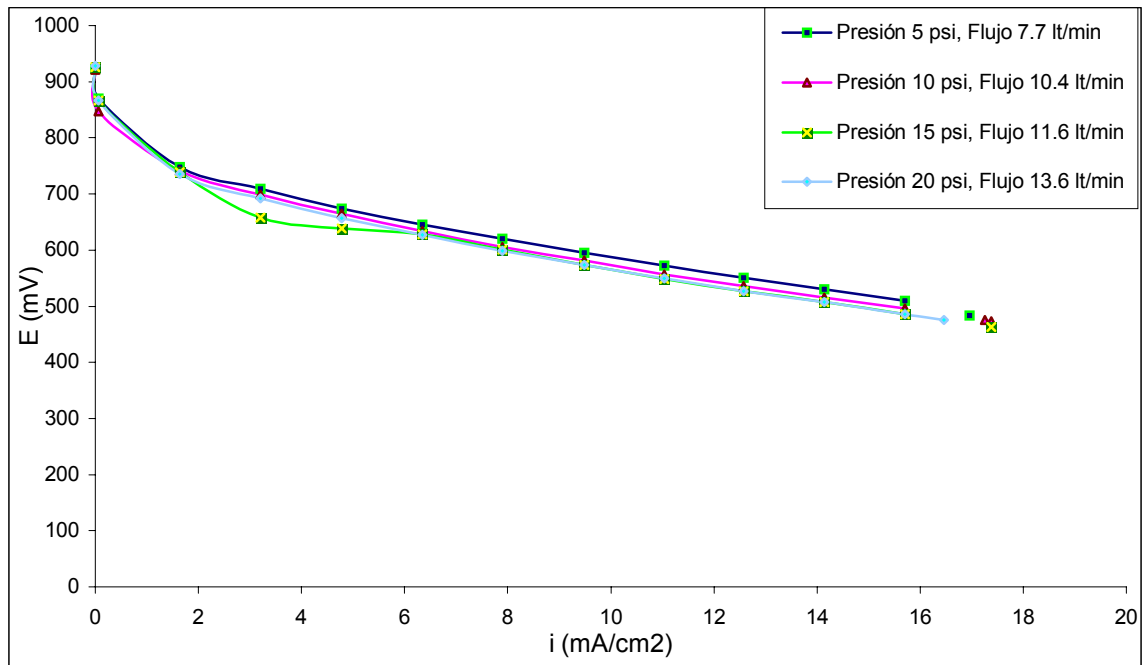


Figura 4.5. Comportamiento del MEA Tipo 2a. Con el aumento de flujos y presión de oxígeno, manteniendo constante flujo y presión del Hidrógeno a 15.2 lt/min y 5 psi respectivamente. El aumento de flujo y presión de oxígeno ocasiona caída en e rendimiento de la monocelda.

Con el sólo incrementa del flujo de oxígeno, la monocelda presenta pérdida de voltaje, remarcando que la causa de la disminución en el voltaje son los altos flujos que estamos manejando (figura 4.6).

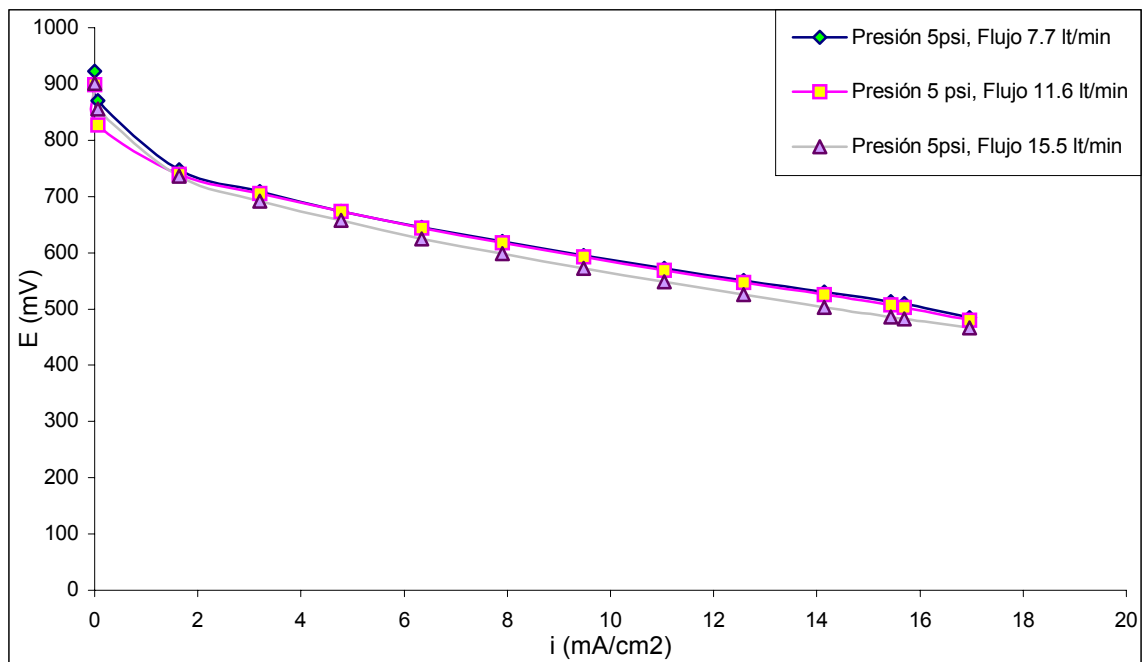


Figura 4.6. Comportamiento del MEA tipo 2a. Presión de reactivos constante a 5 psi, flujo de Hidrógeno constante a 15.2 lt/min, flujo de Oxígeno variable. Pérdida de voltaje con incremento de flujo de flujo del oxígeno.

En ambos casos se observa que la variación en el porcentaje de eficiencia η no es significativo, por lo que para fines prácticos podría mantenerse a flujos menores para disminuir el gasto de reactivo a éste nivel de flujos altos.

En Cideteq se realizan investigaciones paralelas a este trabajo, en las que se estudian posibles sustitutos de platino para la electrocatalisis de reducción de oxígeno [43]. Se trata de cúmulos carbonílicos de rodio y de rutenio; que fueron evaluados en la monocelda combustible. Con estos dos compuesto se fabricaron dos tipos más de MEA, MEA tipo 3 y MEA tipo 4. Los nuevos ensambles se comparados por medio de las curvas i-V con el MEA tipo 2.

Los compuestos de carbonilos de rutenio han sido utilizados como catalizadores para reacción de reducción de oxígeno y presentan una actividad aceptable [38,43]. El catalizador utilizado $Ru_y(CO)_n$ es el producto de pirolisis de $Ru_3(CO)_{12}$ aplicando una temperatura de 260°C durante 3 horas en atmósfera de N_2 . Con éste compuesto se construyo el cátodo del MEA Tipo 3, en el ánodo se empleo platino y Nafion® 115 como electrolito.

Tabla 4.4. Valores obtenidos del ajuste con el paquete JMP®, para el MEA Tipo 3

Fig.	Tipo de MEA	P _{O2} (psi) Exp.	P _{H2} (psi) Exp.	F _{O2} (lt/min) Exp.	F _{H2} (lt/min) Exp.	E ₀ (mV) Exp.	E ₀ (mV) Calc.	b mV/dec Calc.	R (Ω) Calc.	P _{max} (W) Calc.	E _{max} (mV) Calc.	i _{max} (mA/cm ²) Calc.	i _{v=0.5} (mA/cm ²) Calc.	i ₀ (mA/cm ²) Calc.	η %
4.3	2 Pt-Pt 115	5	5	19.4	78.3	1016	786.7	23.7	8.1	0.862	378.8	45.5	31.0	4.6x10 ⁻¹⁹	25.6
4.7	3 Ru _y (CO) _n 115	5	5	19.4	78.3	664	462.6	19.2	65.9	0.039	228.3	3.4	0.010	673.8 8.1x10 ⁻⁴³	15.4
	3 Ru _y (CO) _n 115	10	10	26.9	125.3	715	505.9	21.5	74.2	0.041	250.1	3.3	0.253	742.6 4.1x10 ⁻³⁵	16.9

Se realizó la comparación con el MEA tipo 2 (figura 4.7 y tabla 4.4), porque éste ensamble es su equivalente en materiales empleados, nuestro estándar de comparación, las curvas i-V se obtuvieron a una presión constante de reactivos de 5 psi y un flujo constante de 19.4 lt/min., para el oxígeno y 78.3 lt/min., para el hidrógeno. El MEA tipo 3 en la región de activación tuvo una caída de 400mV mayor que el MEA tipo 2 aproximadamente. Y por la parte de la zona ohmica la pérdida de potencial fue

mucho mayor, producto de una resistencia de por lo menos 8 veces mayor comparándola con la R del MEA tipo 2.

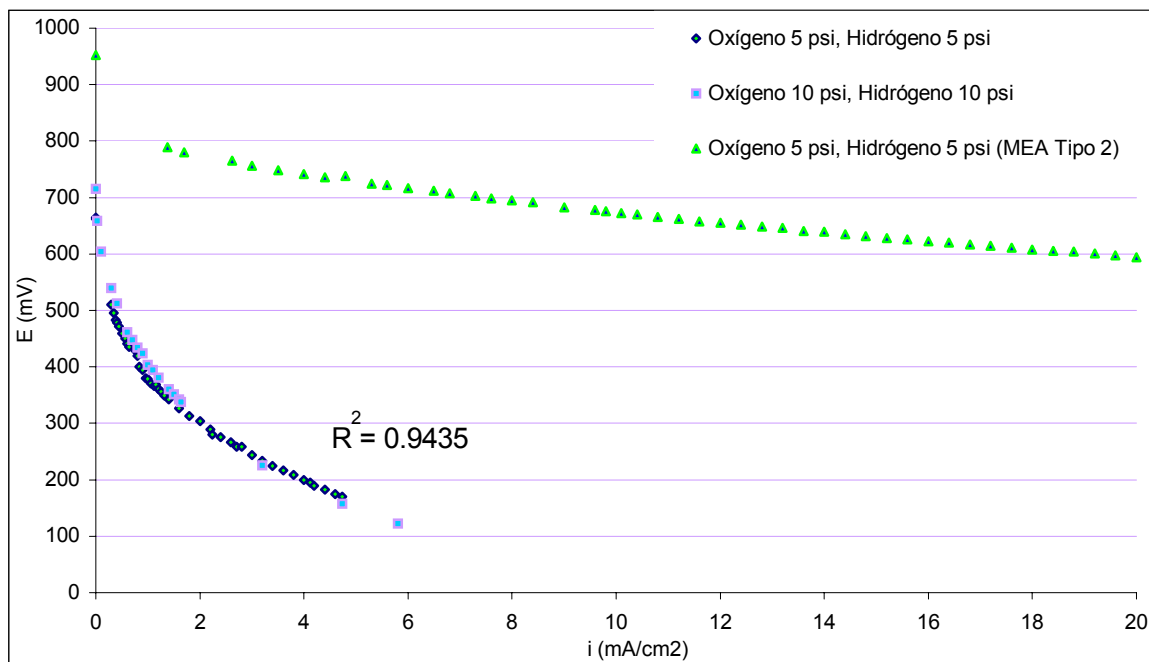


Figura 4.7. Comparación entre MEA tipo 2 y MEA tipo 3. Se observa una pérdida exagerada de voltaje por uso del compuesto de rutenio. Adicionalmente se agrega una prueba con aumento de flujo y presión en reactivos, con lo que hay un ligero aumento de voltaje en la zona de activación y mayor resistencia en la zona ohmica.

En las experiencias en pruebas de disco rotatorio con éste material se tuvieron buenos resultados, no mayores que el platino pero si de una actividad catalítica aceptable para la reducción de oxígeno [43]. Tenemos conocimiento que el material no es nanoparticulado por lo que tiene una área activa menor, esto explicaría la pérdida de potencial en la zona de activación. Se observó que en la fase de adhesión de la capa catalítica sobre la membrana, la tinta elaborada formaba grumos en la superficie del Nafion[®], se formó una capa más gruesa que con el MEA tipo 2, esto daría la razón de alta resistencia observada. Sin embargo aunque la pendiente de Tafel calculada por el JMP[®] (tabla 4.4), es mucho menor a la reportada, si nos da una idea de que tan cercano está éste material como electrocatalizador del platino:

$$b_{Pt} = 23.7 \text{ mV/dec}$$

$$b_{C.de Ru} = 19.2 - 21.5 \text{ mV/dec}$$

Lo que indica que mejorando el tamaño de partícula de los compuestos de Rutenio, como también mejorando el método de aplicación de la capa catalítica se tiene un material prometedor para el cátodo en la celda combustible.

La curva i-V adicional en la figura 4.7, se refiere a un aumento de flujo y presión de los reactivos MEA tipo 3 (tabla 4.4). El aumento en la magnitud de estas condiciones trajo un ligero incremento en el potencial de la zona de activación pero un aumento en la resistencia de la celda.

Otro carbonilo estudiado es el compuesto de rodio ($Rh_6(CO)_{16}$) [43] que se utilizó tal como se recibió del proveedor Aldrich Co. La característica del MEA tipo 4 fue el empleo del carbonilo de rodio en el cátodo en lugar de platino. Los demás componentes son los mismos que en el ensamble anterior, platino en ánodo y membrana de Nafion[®] 115 como electrolito, así que nuevamente se comparó con el MEA tipo 2 (figura 4.8 y tabla 4.5).

Tabla 4.5. Valores obtenidos del ajuste con el paquete JMP[®], MEA Tipo 2 vs Tipo 4

Fig.	Tipo de MEA	P _{O2} (psi) Exp.	P _{H2} (psi) Exp.	F _{O2} (lt/min) Exp.	F _{H2} (lt/min) Exp.	E ₀ (mV) Exp.	E ₀ (mV) Calc.	b mV/dec Calc.	R (Ω) Calc.	P _{max} (W) Calc.	E _{max} (mV) Calc.	i _{max} (mA/cm ²) Calc.	i _{v=0.5} (mA/cm ²) Calc.	i ₀ (mA/cm ²) Calc.	η %
4.8	2a Pt – Pt 115	5	5	7.7	15.2	923	786.9	13.3	17.6	0.419	388.3	21.6	15.4	5.2x10 ⁻⁴²	26.2
	4 Rh ₆ (CO) ₁₆ 115	5	5	7.7	15.2	789	660.4	12.2	41.0	0.128	325.5	7.9	3.7	4.6x10 ⁻⁵⁸	22.3

El MEA tipo 4 mostró inconvenientes semejantes al MEA tipo 3, pero en menor grado. Es menos resistivo, pero R no deja de ser mayor que el ensamble con platino en ambos electrodos; y en la zona de activación hay una pérdida de voltaje de aproximadamente 200mV mayor que con el MEA tipo 2. Más aun la comparación no se hizo con el MEA tipo 2 fresco, sino con el exhausto tipo 2a; comparación a las mismas condiciones de flujo y presión, 5psi constantes para ambos reactivos, flujo constante de 7.7 lt/min., para el oxígeno y de 15.2 lt/min., para el hidrógeno. De cualquier forma el desempeño del MEA tipo 2a fue mejor (figura 4.8). Al igual que el carbonilo de rutenio,

el material de rodio no es nanoparticulado y en la aplicación de la capa catalítica se observo el mismo tipo de mezcla grumosa, por lo que se debe atender al tamaño de partícula y al método de depositar la capa catalítica sobre la membrana. La zona ohmica sigue siendo la mayor predominante en cuanto a pérdida de voltaje, una ensamble resistivo.

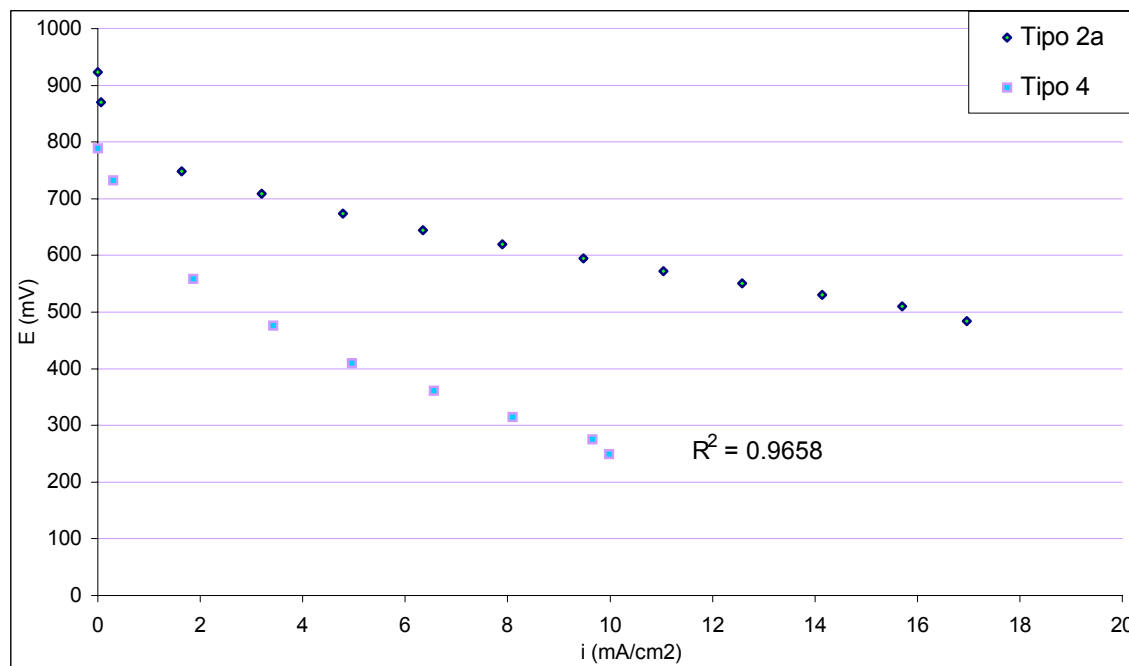


Figura 4.8. Comparación entre MEA tipo 2a y MEA tipo 4. Presión de reactivos constante de 5 psi, flujo constante de 7.7 lt/min., para el oxígeno y de 15.2 lt/min., para el hidrógeno. El material en el cátodo del MEA tipo 4 responde mejor que el MEA tipo 3, pero no consigue un mejor desempeño que el MEA tipo 2a.

El MEA tipo 4 se aprovechó para hacer una serie de pruebas más completa curvas i - V a diferentes flujo y presión de reactivos (tabla 4.6). En las figuras 4.9-4.11, la presión de reactivos se mantuvo constante con flujo de oxígeno o hidrógeno variable. En las figuras 4.12 y 4.13, se mantuvo un flujo constante y se varió la presión de hidrógeno.

En las figuras 4.9-4.11 se muestran curvas de polarización del ensamble manteniendo la presión de ambos gases constante a 5 psi, y variando el flujo de uno de los gases mientras que el otro se mantiene constante. Se observa casi el mismo desempeño a los diferentes flujos (una variación no significativa), pero es perceptible que el aumento de flujo en los reactivos disminuye el desempeño de la monocelda (debido a los altos flujos manejados). Por lo anterior consideramos que la monocelda se debe operar a los flujos mínimos a estas condiciones de operación. Es necesario recordar que el oxígeno

es más denso que el hidrógeno [38,57] por lo tanto el oxígeno está en exceso, pero debido a su lenta cinética impone el comportamiento de la celda en todas las pruebas. En la tabla 4.6 se muestran los parámetros ajustados para el modelo de Srinivasan [32]. El potencial a circuito abierto se observa que está en el intervalo de 790 a 650 mV, y que es cercano al obtenido en un electrodo de capa delgada de mezcla catalizador y Teflón [43], sumergido en una disolución 0.5 M de H₂SO₄ saturada con oxígeno. La pendiente de Tafel obtenida en experimentos con disco rotatorio del carbonilo Rh [43] fue cercana a 80 mV/dec, cuando la de Pt en las mismas condiciones fue de 120 mV/dec, por lo que consideramos a éste carbonilo como un catalizador potencial para sustituir Pt.

Tabla 4.6. MEA Tipo 4. Comportamiento de la monocelda con variación de flujo o presión (valores obtenidos del ajuste con el paquete JMP[®])

Fig.	Tipo de MEA	P _{O2} (psi) Exp	P _{H2} (psi) Exp.	F _{O2} (lt/min) Exp.	F _{H2} (lt/min) Exp.	E ₀ (mV) Exp.	E ₀ (mV) Calc	b mV/dec Calc.	R (Ω) Calc.	P _{max} (W) Calc.	E _{max} (mV) Calc	i _{max} (mA/cm ²) Calc.	i _{v=0.5} (mA/cm ²) Calc.	i ₀ (mA/cm ²) Calc.	η %
4.9	Rh ₆ (CO) ₁₆ 115	5	5	7.7	15.2	789	660.4	12.2	41.0	0.128	325.5	7.9	3.7	4.6x10 ⁻⁵⁷	22.3
		5	5	11.6	15.2	791	648.1	13.5	41.4	0.122	321.2	7.6	3.4	1.6x10 ⁻⁵¹	21.7
		5	5	15.5	15.2	789	643.5	13.7	41.9	0.119	316.9	7.5	3.2	6.1x10 ⁻⁵¹	21.4
		5	5	19.4	15.2	786	636.0	14.1	41.6	0.117	316.1	7.4	3.1	1.0x10 ⁻⁴⁹	21.3
		5	5	23.5	15.2	783	628.4	14.5	40.6	0.117	311.4	7.5	3.0	1.4x10 ⁻⁴⁸	21.0
4.10	Rh ₆ (CO) ₁₆ 115	5	5	7.7	78.3	776	620.2	14.7	37.6	0.122	305.8	8	3.0	2.3x10 ⁻⁴⁸	20.6
		5	5	11.6	78.3	774	630.2	13.7	39.4	0.121	310.4	7.8	3.1	6.7x10 ⁻⁵²	20.9
		5	5	15.5	78.3	773	629.9	13.6	39.3	0.121	311.5	7.8	3.1	2.2x10 ⁻⁵²	21.0
4.11	Rh ₆ (CO) ₁₆ 115	5	5	7.7	15.2	789	660.4	12.2	41.0	0.128	325.5	7.9	3.7	4.6x10 ⁻⁵⁷	22.0
		5	5	7.7	31.2	783	648.4	12.8	39.9	0.127	321.5	7.9	3.5	3.8x10 ⁻⁵⁴	21.7
		5	5	7.7	46.8	780	637.7	13.5	39.2	0.125	316.2	7.9	3.3	2.8x10 ⁻⁵²	21.3
		5	5	7.7	62.7	778	625.7	14.4	38.0	0.123	308.5	8	3.1	3.3x10 ⁻⁴⁹	20.8
		5	5	7.7	78.3	776	620.2	14.7	37.6	0.122	305.8	8	3.0	2.3x10 ⁻⁴⁸	20.6
4.12	Rh ₆ (CO) ₁₆ 115	15	5	31.8	46.8	635	520.2	11.3	35.1	0.093	258.1	7.2	0.6	8.2x10 ⁻⁷⁵	17.4
		15	10	31.8	46.8	642	524.5	11.6	34.7	0.095	260.8	7.3	0.7	2.9x10 ⁻⁷²	17.6
		15	20	31.8	46.8	647	528.5	11.7	34.4	0.097	260.0	7.5	0.8	3.2x10 ⁻⁷¹	17.5
4.13	Rh ₆ (CO) ₁₆ 115	20	5	38	46.8	646	534.4	11.1	34.7	0.099	264.6	7.5	1.0	3.8x10 ⁻⁷⁵	17.8
		20	10	38	46.8	650	536.5	11.2	34.2	0.101	266.2	7.6	1.1	4.0x10 ⁻⁷⁴	18.0
		20	20	38	46.8	657	555.5	10.0	39.2	0.096	276.9	6.9	1.4	2.3x10 ⁻⁸²	18.7

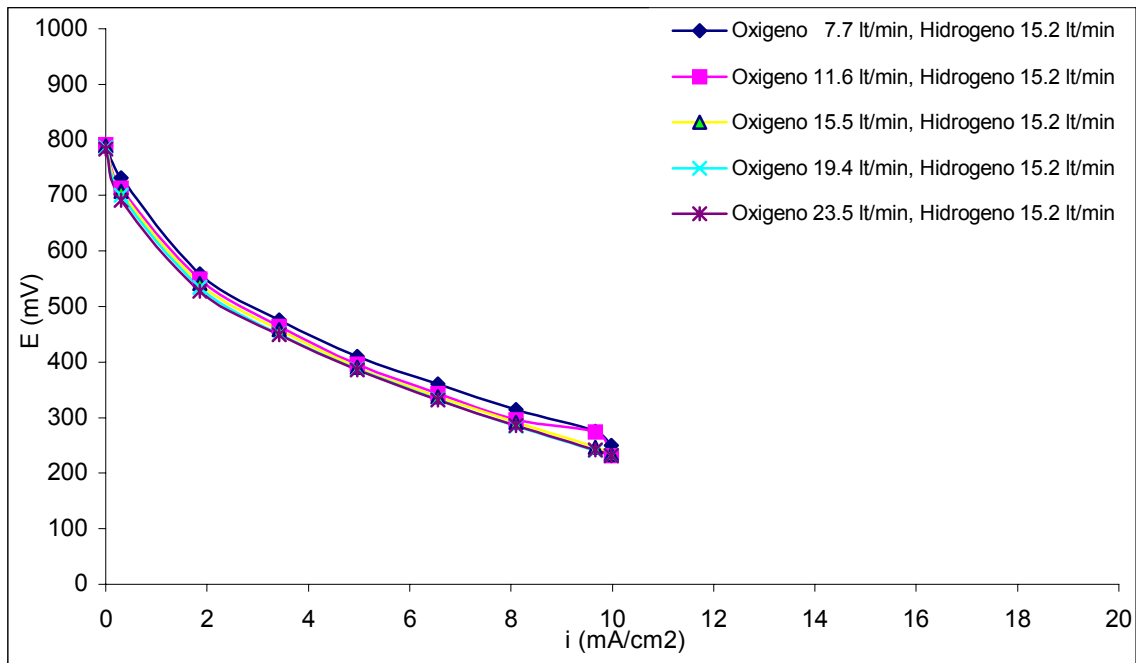


Figura 4.9. Curvas i-V del MEA tipo 4. Presión de H₂ y O₂ 5 psi, flujo de Hidrógeno constante a 15.2 lt/min., flujo de Oxígeno variable. El sólo aumento de flujo de oxígeno ocasiona la disminución del rendimiento en la monocelda.

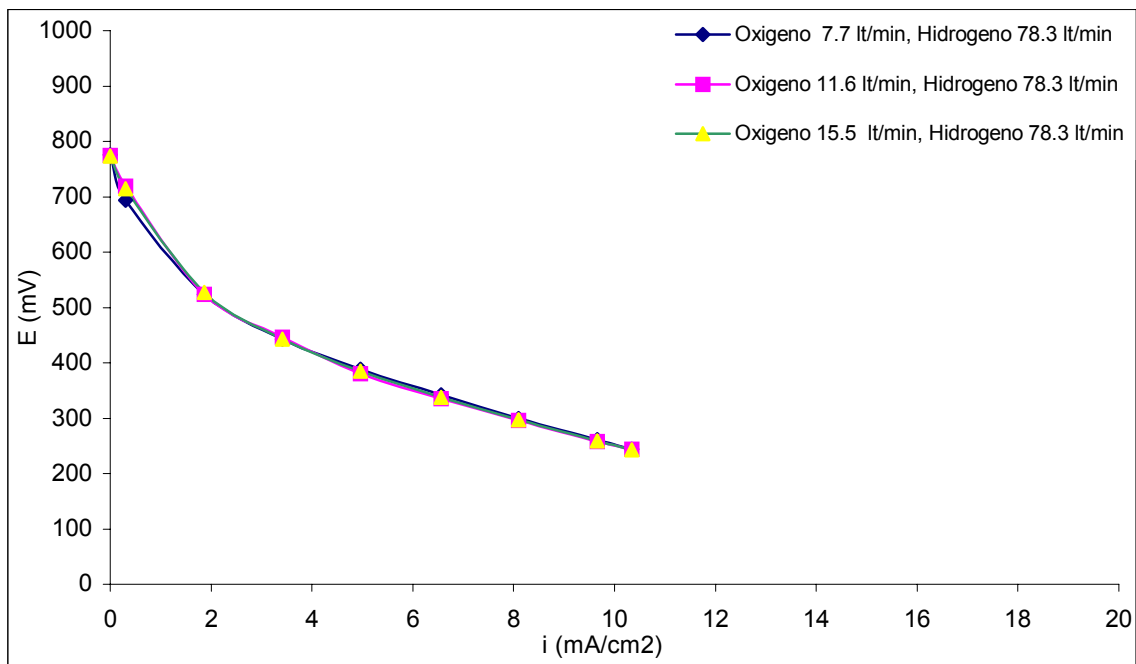


Figura 4.10. Curvas i-V del MEA tipo 4. Presión de H₂ y O₂ 5 psi, flujo de Oxígeno variable. Se repitió parte de la serie en la figura 4.9, pero a un flujo mayor de hidrógeno (78.3 lt/min) constante. El comportamiento es el mismo, es decir, el aumento de flujo de oxígeno trae consigo pérdida de voltaje, pero el aumento adicional en el flujo de hidrógeno hace que la diferencia sea insignificante.

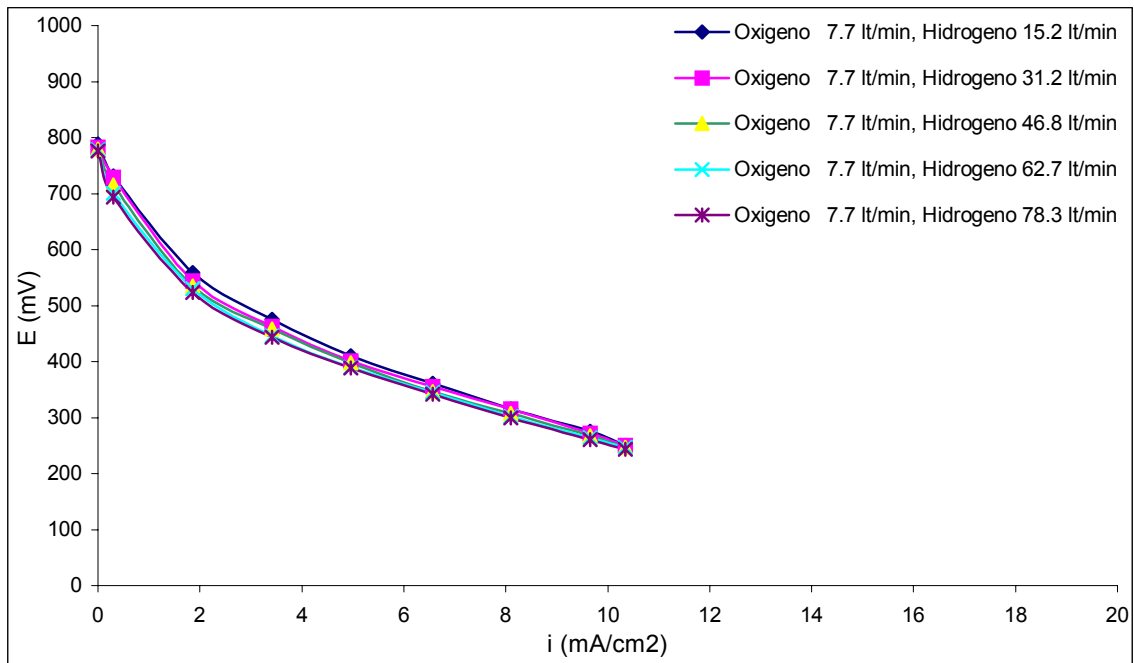


Figura 4.11. Curvas i-V MEA tipo 4. Presión de H₂ y O₂ 5 psi, flujo de Oxígeno constante a 7.7 lt/min, flujo de Hidrógeno variable. El rendimiento de la monocelda es menor con el aumento de flujo de hidrógeno, la resistencia aumenta pudiéndose notar en el valor $i_{V=0.5}$.

En las figuras 4.12 y 4.13, un leve incremento en el rendimiento de la celda acompañó al aumento de la presión del hidrógeno, pero al no ser un aumento significativo se considera que se puede trabajar con esta monocelda a la relación de presión mínima, 15 psi. para el oxígeno y 5 para el hidrógeno. El que no exista un aumento significativo del rendimiento de la monocelda con el aumento de presión se atribuye, también en este caso, al manejo de altos flujo para ambos gases. Al parecer el factor principal es la presión

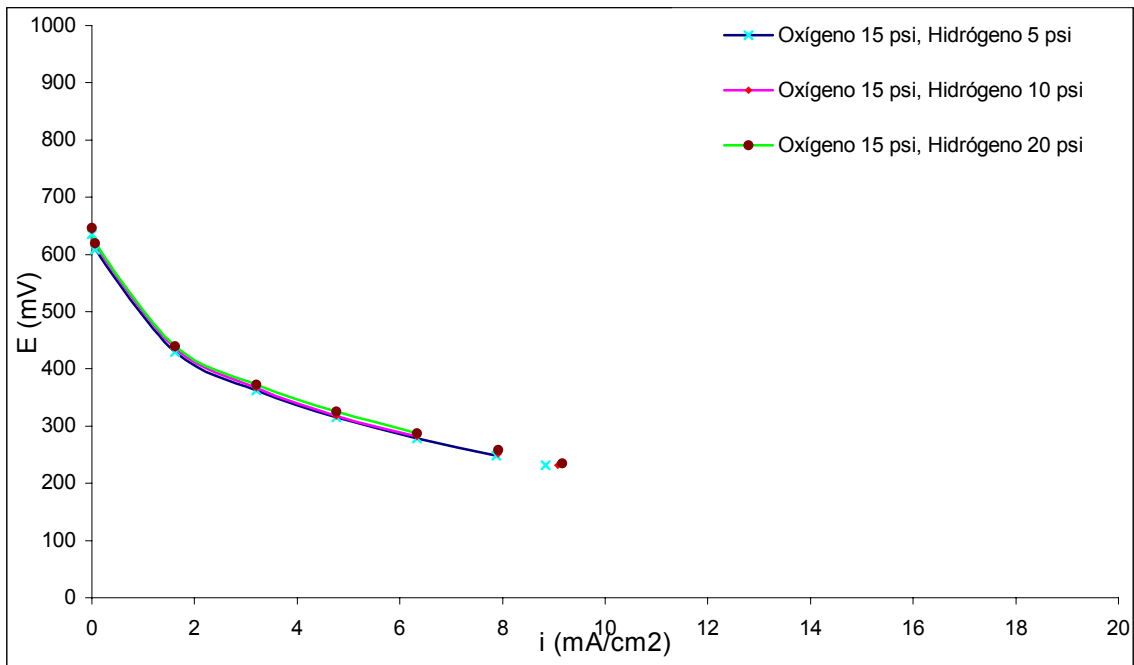


Figura 4.12. Curvas i-V MEA tipo 4. Flujo de H₂ y O₂ constante 46.8 lt/min y 31.8 lt/min respectivamente, presión de oxígeno constante a 15 psi y presión de Hidrógeno variable. Un aumento en la presión del hidrógeno es acompañado por un ligero incremento en el desempeño de la monocelda.

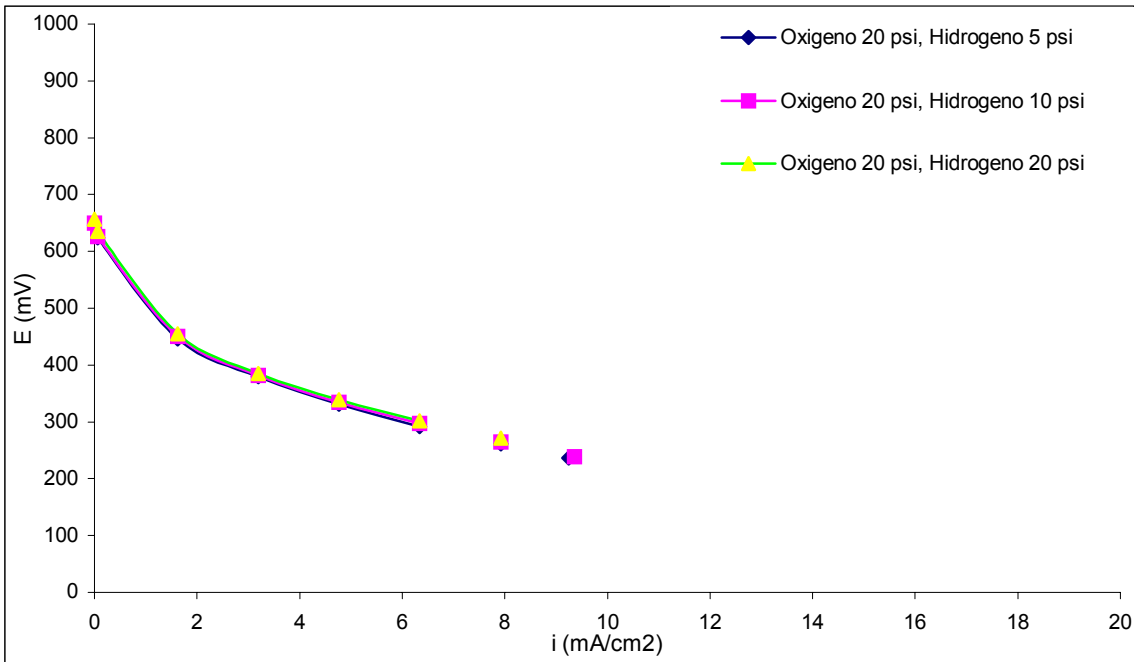


Figura 4.13. Curvas i-V MEA tipo 4. El flujo H₂ y O₂ constante 46.8 lt/min y 38 lt/min respectivamente, presión de Oxígeno constante a 20 psi y presión de Hidrógeno variable. El aumento adicional de flujo y presión en el oxígeno, incremento aun más el rendimiento de la monocelda.

CAPITULO 5

Conclusiones

El presente trabajo de tesis forma parte de un proyecto global cuyo objetivo es desarrollar la tecnología de fabricación de celdas combustible PEM y de los elementos que la constituyen. Este trabajo se enfocó de manera particular al diseño, construcción y evaluación de una monocelda combustible prototipo y de algunos de sus componentes (ensamble membrana-electrodo). Para el diseño, se tomó como base una celda comercial sobre la que se fabricaron los elementos soporte de la celda (placas de apriete o carcaza, campo de flujo, colectores de corriente, empaques). En relación con los componentes, se estudiaron el ensamble membrana-electrodo y el cátodo; en el primer caso se estudió el efecto de la membrana intercambiadora de iones trabajando con ensambles preparados con membranas Nafion[®] 115 y 117. En los ánodos utilizados se estudio el comportamiento del platino y en los cátodos fabricados se estudio el desempeño de platino y compuestos de rodio o rutenio, ya que estos han demostrado buenas propiedades electrocatalíticas, que los hacen buenos candidatos para sustituir al platino en la reacción de reducción de oxígeno.

Los diferentes componentes estudiados se evaluaron de manera global, en diferentes condiciones de funcionamiento (flujo y presión de reactivos), utilizando un sistema de medición desarrollado también como parte de este proyecto y el comportamiento observado fue modelado con base en el modelo desarrollado por Srinivasan.

Los resultados permiten llegar a las siguientes conclusiones:

- El Nylamid[®] es un material adecuado para la construcción de las placas de apriete debido a que mostró buena resistencia mecánica y química
- Los ensambles membrana-electrodo con Nafion[®] 115 mostraron mejores características que los construidos con Nafion[®] 117.
- Los MEA preparados con los materiales de rodio o rutenio no superaron la capacidad catalítica del platino, pero si mostraron ser buenos candidatos para materiales de cátodo.

Los resultados obtenidos permitieron establecer metodologías de preparación y evaluación de los componentes de la celda que se estudiaron, así como un protocolo de evaluación del funcionamiento de la misma. Estas metodologías permitirán la optimización tanto de los componentes como de la celda, y pueden ser adaptadas en función del tamaño de la celda a construir.

Perspectivas

El Nylamid[®] resulto ser un buen material para las placas de apriete pero puede mejorar el diseño de tal manera que permita un mejor contacto eléctrico, entre la toma de corriente y las placas de grafito, esto disminuiría riesgo de posibles fugas de los gases. Disminuir grosor de las placas de grafito disminuye también la resistencia al paso de corriente y permite la libertad de modificar el diseño para las conexiones de entradas y salidas de gas, lo que daría mejor acoplamiento entre toma de gas y placa de apriete. Con estas modificaciones se acortaría la distancia entre tomas de corriente de 1" a ½" , para monocelda y se estaría exento de fugas de gas.

Futuras investigaciones deben contemplar la comparación entre nuestro diseño de canales, para analizar las posibles ventajas, ya que en este trabajo se diseñó un canal de serpentín doble, con un vire de dirección a un ángulo de 180°, en cambio los diseños comunes tienen dos ángulos de 90°. Se recomienda la implementación de una hechura de canal mecánica y propia, que independice al CIDETEQ de un taller externo para la manufactura del canal.

A pesar de que se obtuvieron buenos resultados con el Modulo de Pruebas CIDETEQ, se planea la adquisición de un equipo comercial que permita la introducción de hidrógeno con diferentes composiciones de venenos electrocatalíticos.

Con la mejora de los materiales electrocatalíticos, la afirmación los diseños de celda combustible y con las posibilidades futuras se puede construir un modelo de interpretación propio (Srinivasan) que nos permita no solo aportaciones tecnológicas, sino también avances científicos.

APÉNDICE A

MANEJO DEL PAQUETE PARA CONTROLAR EL MP POR MEDIO DE UNA PC

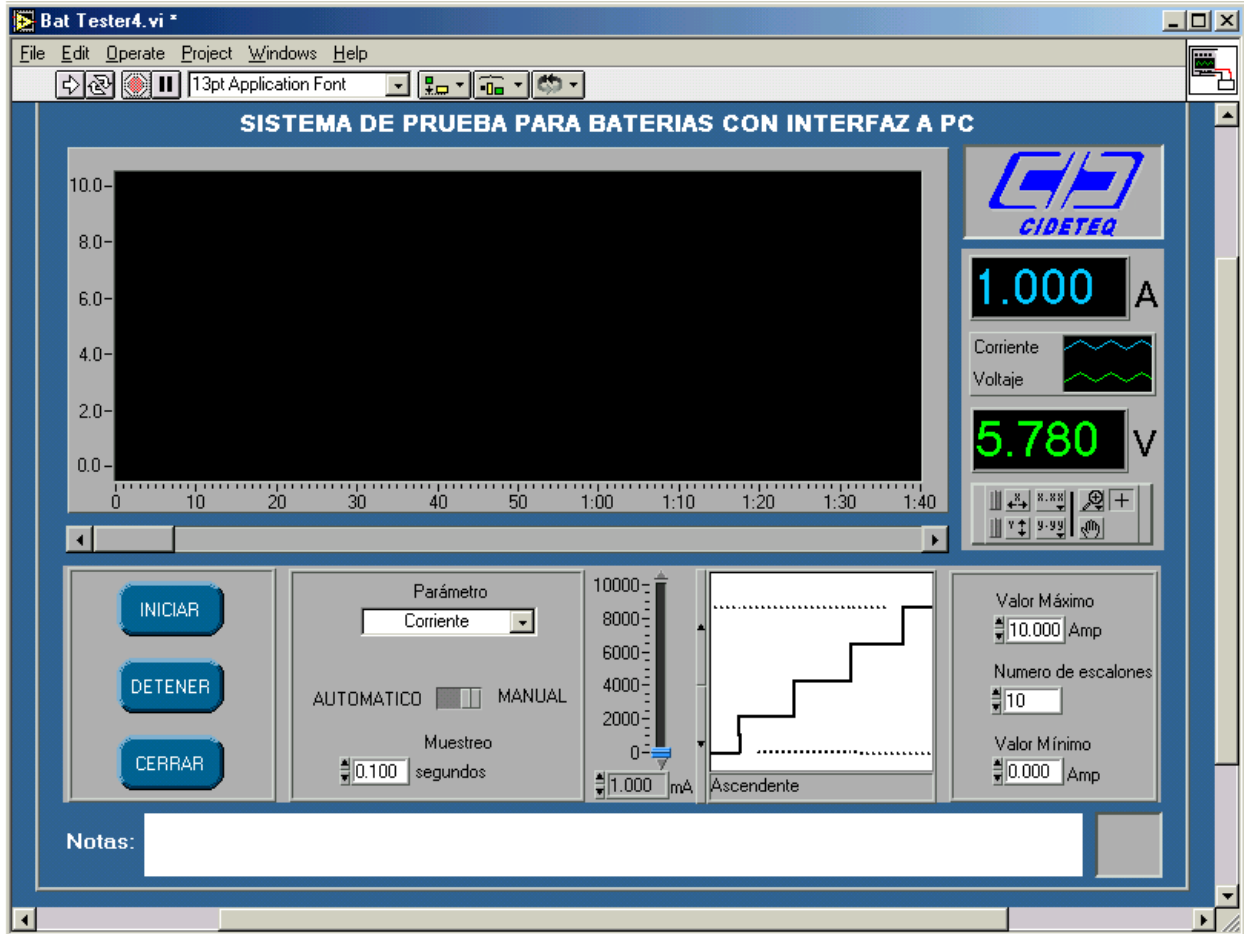


Figura 3.2.2. Ventana del programa para controlar el modulo de descarga Cideteq utilizado una PC

En la figura se muestra la pantalla de control del Modulo de Pruebas para PC. El procedimiento de ingreso de datos en el programa se indican a continuación:

1. Encender el MP, en la pantalla del modulo aparecen dos elecciones "(1) AUTÓNOMO" y "(2) CONECTADO A PC"
2. Al tomar la opción (2) parecerá un mensaje que pedirá conectar el MP a la computadora y cargar el paquete. El MP al percibir que está conectado, hace aparecer un mensaje en su pantalla "MÓDULO CONECTADO A PC"

3. Al iniciar el paquete aparece la pantalla de la figura 3.2.2. Enseguida se debe elegir el parámetro a controlar corriente o potencial, que es la casilla "Parámetro". Lo siguiente es optar por utilizar el modo "Automático" o "Manual".
4. De elegir el modo "Automático", en la ventana "Valor Máximo" se coloca el valor deseado de corriente o voltaje según sea el caso. Valor de corriente o voltaje que será demandado por el MP durante todo el tiempo de la prueba.
5. De elegir el modo "Manual", en la escala "0-10000 mA" el valor de corriente o potencial puede modificarse en cualquier momento de la prueba.
6. En la ventana "Segundos" se anota el tiempo de monitoreo de la variable no elegida como parámetro constante, por ejemplo si se elige corriente constante, el equipo permite monitorear la respuesta de voltaje de celda en intervalos regulares de tiempo.
7. Las casillas etiquetadas con las letras "A" y "V" permiten monitorear a corriente y el voltaje en tiempo real en amperes y voltios respectivamente.
8. En la ventana "Ascendente" se puede elegir el programa de variación de la corriente o potencial.
9. Una vez elegidas las condiciones de operación se puede iniciar la medición, eligiendo el botón "INICIAR", inmediatamente se presenta una ventana solicitando el nombre del archivo y su extensión que puede ser txt ó xls.
10. La prueba se puede interrumpir en cualquier momento con el botón "Detener", modo que funciona como pausa para poder hacer modificaciones. Y con el botón "CERRAR" se termina la prueba en forma definitiva descargándose los datos en el archivo respectivo.

Si se desea observar el comportamiento de la celda a tiempos de descarga largos se sigue el procedimiento anterior solo una vez. Pero si se necesita obtener la curva característica i vs E (Curva de Polarización), con ayuda de la PC se puede variar la magnitud de la descarga para poder obtener punto por punto de la gráfica, tarea que lleva entre 10 a 15 minutos para cada curva.

APÉNDICE B

PRUEBAS DE DESCARGA EN BATERÍAS PLOMO-ÁCIDO

Antes de realizar pruebas de descarga en la Celda Combustible con el Módulo de Pruebas Cideteq, se hicieron pruebas de descarga a corriente constante con baterías Plomo-ácido comerciales marca Steren[®], de 6V – 4Ah (CD). Las pruebas de descarga se realizaron bajo el mismo arreglo de conexiones que para la Celda Combustible (Figura 3.5.1.2).

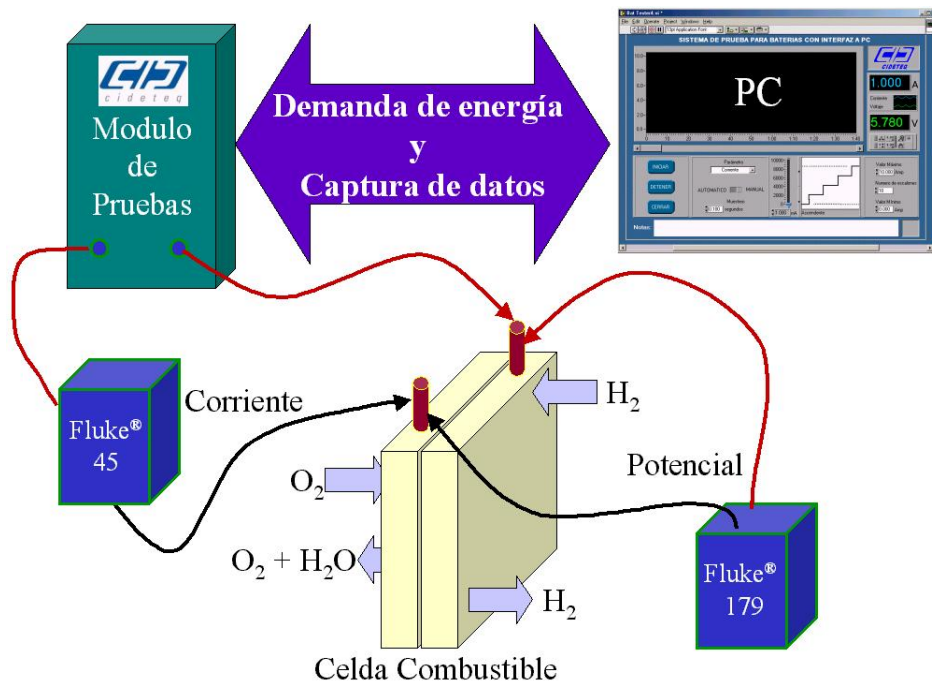


Figura 3.5.1.2. Diagrama de Descarga

Las descargas se realizaron a corriente constante por un tiempo relativamente largo como se muestra en la Figura A1, una curva de variación de voltaje con el tiempo a una corriente constante de 0.19 A durante 7 horas. A diferencia de la Celda Combustible la batería muestra una caída de potencial mayor que la celda debido a que los reactivos en la baterías se agotan conforme avanza el tiempo de uso, lo que lleva a una recarga de la batería.

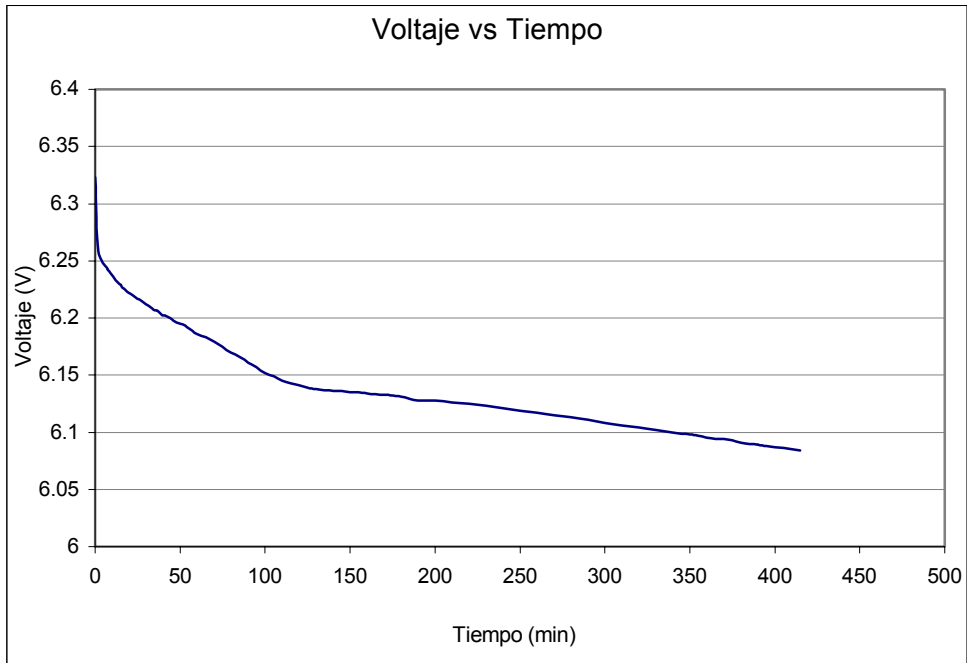


Figura A1. Descarga de batería Plomo-ácido a corriente constante 0.19 A durante 7 horas, utilizando el Modulo de Pruebas Cideteq.

La recarga para este tipo de batería, por indicaciones de fabricante se efectúa a 20° C; en reposo entre 6.75-6.9 V (CD) sin límite de corriente y en uso entre 7.2-7.5 V (CD) con una corriente máxima de 1.6 A. La curva característica de recarga para esta batería se presenta en la Figura A2, comportamiento del voltaje y corriente al paso del tiempo.

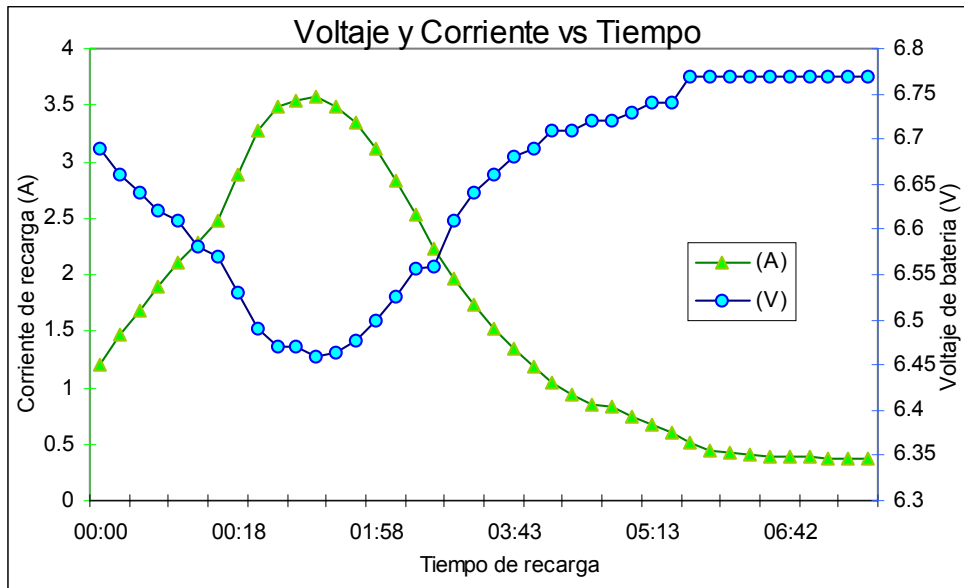


Figura A2. Curva característica de recarga, para este tipo de batería, la batería se considera recargada cuando la corriente es mínima y constante.

APÉNDICE C

Tabla C1. Combinaciones Hidrógeno-Oxígeno controlado Flujo-Presión

		H2 / O2		OXÍGENO				
				PRESIÓN (psi)				
				5				
				FLUJO REAL (lt/min)	7.733	11.6	15.53	19.4
HIDRÓGENO	PRESIÓN	5	15.219	1.968	1.312	0.98	0.785	0.648
			31.231	4.038	2.692	2.011	1.61	1.329
			46.854	6.059	4.038	3.017	2.416	1.994
			62.727	8.111	5.407	4.038	3.234	2.67
			78.327	10.13	6.751	5.043	4.038	3.333
	10	21.624	2.796	1.864	1.392	1.115	0.92	
		46.854	6.059	4.038	3.017	2.416	1.994	
		81.64	10.56	7.037	5.256	4.209	3.474	
		91.579	11.84	7.893	5.896	4.722	3.897	
		125.27	16.2	10.8	8.065	6.459	5.331	
	15	34.355	4.443	2.961	2.212	1.771	1.462	
		68.967	8.918	5.944	4.44	3.556	2.935	
		123.6	15.98	10.65	7.958	6.373	5.26	
		140.2	18.13	12.08	9.026	7.228	5.967	
		161.88	20.93	13.95	10.42	8.346	6.889	
	20	46.854	6.059	4.038	3.017	2.416	1.994	
		81.64	10.56	7.037	5.256	4.209	3.474	
		130.26	16.84	11.23	8.387	6.716	5.544	
		161.88	20.93	13.95	10.42	8.346	6.889	
		186.81	24.16	16.1	12.03	9.632	7.95	

La tabla D1 muestra las presiones manejadas para Oxígeno e Hidrógeno (5, 10, 15, 20 psi), al igual que los flujos manejados para cada gas. Los números interiores representan la relación $\frac{\text{Volumen de Hidrógeno}}{\text{Volumen de Oxígeno}}$, que es equivalente a $\frac{\text{Moles de Hidrógeno}}{\text{Moles de Oxígeno}}$

Tabla C1. Combinaciones Hidrógeno-Oxígeno controlado Flujo-Presión (Continuación)

			OXÍGENO					
			PRESIÓN (psi)					
			10					
			H2 / O2	FLUJO REAL (lt/min)				
H I D R Ó G E N O	P R E S I Ó N (psi)	5	15.219	10.44	15.53	20.22	26.87	31.43
			31.231	1.458	0.98	0.753	0.566	0.484
			46.854	2.991	2.011	1.545	1.162	0.994
			62.727	4.487	3.017	2.318	1.744	1.491
			78.327	6.008	4.038	3.103	2.334	1.996
		10	21.624	7.502	5.043	3.875	2.915	2.492
			46.854	2.071	1.392	1.07	0.805	0.688
			81.64	4.487	3.017	2.318	1.744	1.491
			91.579	7.819	5.256	4.038	3.038	2.597
			125.27	8.771	5.896	4.53	3.408	2.914
		15	34.355	12	8.065	6.197	4.662	3.985
			68.967	3.29	2.212	1.699	1.279	1.093
			123.6	6.605	4.44	3.412	2.567	2.194
			140.2	11.84	7.958	6.114	4.6	3.932
			161.88	13.43	9.026	6.935	5.217	4.46
		20	46.854	15.5	10.42	8.008	6.024	5.15
			81.64	4.487	3.017	2.318	1.744	1.491
			130.26	7.819	5.256	4.038	3.038	2.597
			161.88	12.48	8.387	6.444	4.848	4.144
			186.81	15.5	10.42	8.008	6.024	5.15

que para la reacción global de Celda (reacción 4) $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$, son 2 moles de hidrógeno por 1 de Oxígeno, así, $\frac{\text{Moles de Hidrógeno}}{\text{Moles de Oxígeno}} = \frac{2}{1} = 2$. Por lo que los números mayores a 2 representan un exceso de Hidrógeno y los números menores a 2 representan un exceso de Oxígeno.

Tabla C1. Combinaciones Hidrógeno-Oxígeno controlado Flujo-Presión (Continuación)

		H2 / O2		OXÍGENO				
				PRESIÓN (psi)				
				15				
				FLUJO REAL (lt/min)	11.6	18.24	24.34	31.85
H I D R Ó G E N O	P R E S I Ó N (psi)	5	15.219	1.312	0.835	0.625	0.478	0.396
			31.231	2.692	1.713	1.283	0.981	0.813
			46.854	4.038	2.569	1.925	1.471	1.219
			62.727	5.407	3.44	2.577	1.97	1.632
			78.327	6.751	4.295	3.218	2.46	2.038
		10	21.624	1.864	1.186	0.888	0.679	0.563
			46.854	4.038	2.569	1.925	1.471	1.219
			81.64	7.037	4.477	3.354	2.564	2.124
			91.579	7.893	5.022	3.762	2.876	2.383
			125.27	10.8	6.869	5.147	3.934	3.26
		15	34.355	2.961	1.884	1.411	1.079	0.894
			68.967	5.944	3.782	2.833	2.166	1.795
			123.6	10.65	6.778	5.078	3.881	3.216
			140.2	12.08	7.688	5.76	4.402	3.648
			161.88	13.95	8.877	6.65	5.083	4.212
		20	46.854	4.038	2.569	1.925	1.471	1.219
			81.64	7.037	4.477	3.354	2.564	2.124
			130.26	11.23	7.143	5.352	4.09	3.39
			161.88	13.95	8.877	6.65	5.083	4.212
			186.81	16.1	10.24	7.675	5.866	4.861

La relación de Presión Hidrógeno (5psi)-Oxígeno (5 psi), es el estudio del comportamiento de el aumento o disminución gradual de flujo para Oxígeno o Hidrógeno manteniendo ambas presiones de gases constantes a la entrada de la Celda Combustible. Los demás puntos resaltados representan las combinaciones donde el flujo se mantiene constante a diferentes presiones.

Tabla C1. Combinaciones Hidrógeno-Oxígeno controlado Flujo-Presión (Continuación)

			OXÍGENO						
			PRESIÓN (psi)						
			20						
			H2 / O2	20					
H I D R Ó G E N O	P R E S I Ó N (psi)	5	FLUJO REAL (lt/min)	13.57	22.27	29.78	38.01	45.42	
			15.219	1.122	0.684	0.511	0.4	0.335	
			31.231	2.302	1.403	1.049	0.822	0.688	
			46.854	3.453	2.104	1.573	1.233	1.032	
			62.727	4.623	2.817	2.106	1.65	1.381	
			78.327	5.773	3.518	2.63	2.06	1.724	
			10	21.624	1.594	0.971	0.726	0.569	0.476
			46.854	3.453	2.104	1.573	1.233	1.032	
			81.64	6.017	3.666	2.741	2.148	1.797	
			91.579	6.75	4.113	3.075	2.409	2.016	
			125.27	9.233	5.626	4.207	3.295	2.758	
			15	34.355	2.532	1.543	1.154	0.904	0.756
			68.967	5.083	3.097	2.316	1.814	1.518	
			123.6	9.11	5.551	4.151	3.251	2.721	
			140.2	10.33	6.296	4.708	3.688	3.087	
			161.88	11.93	7.27	5.436	4.258	3.564	
			20	46.854	3.453	2.104	1.573	1.233	1.032
			81.64	6.017	3.666	2.741	2.148	1.797	
			130.26	9.601	5.85	4.374	3.427	2.868	
			161.88	11.93	7.27	5.436	4.258	3.564	
186.81	13.77	8.39	6.273	4.914	4.113				

La ultima sección de la tabla que corresponde a Oxígeno 20 psi, no fue observada, ya que al manejar flujos altos, esto representa un gasto excesivo de reactivos.

Referencias

1. http://www.ucm.es/info/solidarios/ccs/articulos/ecologia/mitos_realidades_energia.htm
2. M.A. Quintana, 'Apertura del Sector Energético en México', Thacher Proffit & Wood, S.C., México (2001).
3. <http://www.ideal.es/waste/cambioclimatico2.htm>
4. K. Kordesch, 'Fuel Cells and Their Applications', VCH Weinheim, USA (1996).
5. <http://www.benwiens.com/The Future of Fuel Cells.htm>
6. Fuel Cell Innovative Remote System for Telecom , European Commission, *Community Research* (2001).
7. F.A. Uribe y T.A. Zawodzinski, Pilas de Combustible Basadas en Membranas de Electrolito Polimérico, en 'Memorias del XV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SME)', México (1999).
8. S. Thomas and M. Zalowitz, 'Fuel Cells: Green Power', Los Alamos National Laboratory, USA (1999) 36 pp.
9. J. Larmine and A. Dicks, 'Fuel Cell Systems Explained', Willey, UK (2001), pp. 1-3.
10. D. Greene, 'Energy and Transportation Beyond 2000', Committee on Transportation Energy, USA (1999).
11. H. Wendt and G. Kreysa, 'Electrochemical Engineering-Science and Technology in Chemical and Other Industries', Springer, Germany (1999).
12. L. Burns and J.B. McCormick, *Scientific American-México*, **6** (2002) pp. 40-49.
13. <http://www.honda.es>
14. <http://www.aeh2.org>
15. <http://www.ciemat.es>
16. A.C. Lloyd, *Investigación y Ciencia*, Septiembre (1999) pp. 60-66.
17. R. Ornelas, Producción industrial de celdas de combustible, en 'Memorias del XIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE)', México (2000).
18. R.H. Perry, 'Perry: Manual del Ingeniero Químico', Tomo II, McGraw-Hill, México (1993), pp. 12/51, 9/19
19. L.L. Burton, 'Electrochemistry with DuPont's Nafion[®] membranes', DuPont (1995).

20. J.A. Turner, Renewable energy systems: energy storage and hydrogen, en 'Memorias del Seminario internacional de Celdas Combustible para el Transporte', México (2000).
21. R. Ralf and M.P. Hogarth, *Platinum Metals Rev.* **46** (2002) 3-14.
22. <http://www.benwiens.com/energy4.html>
23. M. Saraiva, Automóviles y Autobuses: XCELSIS (The Fuel Cell Engine Company), en 'Memorias del Seminario internacional de Celdas Combustible para el Transporte', México (2000).
24. M. Waidhas et al, Low-Cost PEMFC development at Siemens-Material aspects, in 'New Materials for Batteries and Fuel Cells' (edited by D.H. Doughty, I.F. Nazar, M. Arakawa, H.P. Brack, K. Naoi), Vol. 575, Materials Research Society (2000),pp. 229-238.
25. G.K. Chandler et al, *Platinum Metals Rev.* **41** (1997) 54-63.
26. T.J. Hwang et al, Platinum-Catalyzed Polymer Electrolyte for Fuel Cells, in 'New Materials for Batteries and Fuel Cells' (edited by D.H. Doughty, I.F. Nazar, M. Arakawa, H.P. Brack, K. Naoi), Vol. 575, Materials Research Society (2000), pp. 239-246.
27. B. Muller et al, Carbon cloth gas diffusion backings for high performance PEFC cathodes, in 'Proton Conducting Membrane Fuel Cells II' (edited by S. Gottesfeld, T.F. Fuller), Vol. 98-27, The Electrochemical Society (1999) pp. 1-9.
28. Besman, J.W. Klett et al, Carbón Composite Bipolar Plate for PEM Fuel Cells, Metalsand Ceramic Division Oak Ridge, National Laboratory, June 7-8 (2000).
29. D. Busick and M. Wilson, Development of composite materials for PEFC bipolar plates,in 'New Materials for Batteries and Fuel Cells' (edited by D.H. Doughty, I.F. Nazar, M. Arakawa, H.P. Brack, K. Naoi), Vol. 575, Materials Research Society (2000), pp. 247-251.
30. A. Kulikovsky, *Electrochem. Commun.* **4** (2002) 845-852.
31. D. Chu, R. Jiang and C. Walker, *J. Appl. Electrochem.* **30** (2000) 365-370.
32. Y. W. Rho, O. A. Velev and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 2084-2088.
33. F. Barbir and T. Gómez, *Internat. J. Hydrogen Energy* **21** (1996) 891-906.
34. S. Trasatti, 'Electrochemical hydrogen technologies: electrochemical production and combustion of hydrogen' (edited by H. Wendt), Elsevier, USA (1990).

35. T. Mennola, 'Desing and Experimental Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells', Helsinki University of Technology (Department of Engineering Physics and Mathematics (2000) pp.19-22.
36. J. Glandt et al, 'Modeling the effect of flow field design on PEM fuel cell performance', Fuel Cell Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, University of South Carolina (2002).
37. V. Trapp, P. Christensen and A. Hamnett, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92** (1996) 4311.
38. T. Romero, O. Solorza, R. Rivera, P. J. Sebastian, *J. of New Mat. Electrochem. Systems* **2** (1999) 111.
39. V.L. Rhun, E. Garnier, S. Pronier, N. Alonso-Vante, Electrocatalysis on nanoscale ruthenium-based material manufactured by carbonyl decomposition, *Electrochemistry C.S.* (2000).
40. Duron, R. Rivera-Noriega, M.A. Layva, P. Nkeng, G. Poillerat, O. Solorza-Feria, *J. Solid State Electrochem.* **4** (2000) 70.
41. A.L. Ocampo, R.H. Castellanos, P.J. Sebastian, *J. New. Mat. Electrochem. Systems* **5** (2002) 163.
42. O. Solorza-Feria, S. Durón, *J. Hydrogen Energy* **27** (2002) 451.
43. A. Altamirano, 'Desarrollo de electrodos para la reducción de oxígeno', CIDETEQ, México (2003).
44. T. Okada, *J. New. Mat. Electrochem. Systems* **4** (2001) 209.
45. J. Kim, S.M. Srinivasan, C. E. Chamberlin, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2670.
46. Y.W. Rho, S. Srinivasan, Y.T. Kho, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 2089.
47. P. Gode et al, *J. Electroanal. Chem.* **518** (2002) 115-122.
48. Y.-Chun et al, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **4** (2001) 31-35.
49. B.-J. Hwang et al, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **4** (2001) 60-75.
50. S. Gottesfeld and T.A. Zawodzinski, 'Polymer electrolyte fuel cells: Advances in electrochemical science and engineering', Wiley-VCH, NY (1997).
51. R. Jiang and D. Chu, *J. Power Sources* **92** (2001) 193-198.
52. E. Antolini, R.R Passos, E.A Ticianelli, *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002) 383.
53. M. Wakizoe, A.V. Omourtag. and S. Srinivasan, *Electrochem. Acta* **40** (1995) 335.
54. R. Mosdale, S. Srinivasan, *Electrochem. Acta* **40** (1995) 413.
55. G.S. Kumar, M. Raja, Parthasarathy, *Electrochem. Acta* **40** (1995) 285.

56. Alonso-Vante N., 'Electrocatalisis: Teoría y práctica', Centro de investigación y estudios avanzados del IPN, México (1996).
57. R. R. Linden, 'CRC Handbook', CRC Press, USA (1997).