



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO
EN
ELECTROQUÍMICA.



“EVALUACIÓN DE ENSAMBLES MEMBRANA- ELECTRODO DE UNA CELDA COMBUSTIBLE TIPO PEM”

PRESENTADO
POR:

MERITH E HERNÁNDEZ MENDOZA

PARA OBTENER EL GRADO
DE:

**MAESTRÍA EN
ELECTROQUÍMICA**

ÍNDICE

Introducción	<i>i</i>
Antecedentes	<i>iv</i>
Objetivos	<i>v</i>
Referencias	<i>vi</i>

CAPÍTULO I. CARACTERÍSTICAS DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE MEMBRANA INTERCAMBIADORA DE PROTONES (PEM)

I.1 Introducción	1
I.2 Estructura de la celda combustible tipo PEM	2
I.3 Descripción de las partes principales de la celda de combustible tipo PEM	4
I.3.1 Membrana	4
I.3.2 Electrodo	7
I.3.3 Difusores	7
I.3.4 Fabricación de MEA	8
I.3.5 Platos bipolares	10
I.4 Descripción de la curva de Polarización (corriente-potencial)	11
I.4.1 Zona de Activación	13
I.4.2 Zona Óhmica	13
I.4.3 Zona por concentración o Transporte de masa	14
I.5 Comportamiento del ensamble membrana-electrodo con humidificador	14
I.6 Modelo Semiempírico de Srinivasan	16
Referencias	17

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

II.1 Introducción	18
II.2 Fabricación del Ensamble	19
II.2.1 Activación de Membrana	19
II.2.2 Depósito de la capa electrocatalítica en la membrana	20
II.3 Curvas de polarización de la celda de combustible	22
II.3.1 Sistema de Medición (Integración de subsistemas)	24
II.4 Diseño experimental de evaluación para la celda de combustible tipo PEM	25
Referencias.	28

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES	
III.1 Introducción	29
III.2 Evaluación a la MEA comercial (ElectroChem)	30
III.3 Análisis de Parámetros electrocinéticos y estadísticos	34
III.3.1 Análisis Estadístico	36
III.3.2 Análisis Estadístico de las variables del sistema con respecto a los parámetros electrocinéticos	38
III.3.2.1 Análisis Estadísticos para el parámetro electrocinético b	38
III.3.2.2 Análisis Estadísticos para el parámetro electrocinético R	39
III.4 Mediciones con base en el modelo de ajuste para los parámetros electrocinéticos de b y R	43
III.4.1 Modelo de ajuste para el parámetro electrocinético de “ b ”	43
III.4.2 Modelo de ajuste para el parámetro electrocinético de “ R ”	45
III.5 Evaluación de la celda unitaria con el ensamble ánodo-membrana-cátodo elaborado en esta investigación	47
Referencias.	51
CONCLUSIONES GENERALES	52
Perspectivas del proyecto	54
ANEXOS	55
Anexo I	55
A1.1 POTENCIAL DE CELDA	58
Anexo II	58
A2.1 CARACTERISTICAS DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE COMERCIAL	
Anexo III	60
A3.1 MÉTODOS ESTADÍSTICOS EN EL DISEÑO EXPERIMENTAL	60
A3.1.1 APLICACIONES DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	61
A3.1.2 NORMAS PARA EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	64
A3.1.3 USO DE LOS MÉTODOS ESTADÍSTICOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	66

ÍNDICE DE FIGURAS

INTRODUCCIÓN

Figura 1 Sistema alterno para producir energía de sistemas no contaminantes como la celda de combustible	ii
--	----

CAPÍTULO I

Figura 1.1 Esquema de una celda de combustible tipo PEM	2
Figura 1.2 Apilamiento o Stack de celdas combustible tipo PEM.	3
Figura 1.3 Estructura del polímero empleado en la celda de combustible tipo PEM.	5
Figura 1.4 Corte transversal de la zona de reacción en la celda tipo PEM	5
Figura 1.5 Estructura del electrocatalizador platino soportando en carbón.	7
Figura 1.6 Esquema el proceso de fabricación de un ensamble MEA.	9
Figura 1.7 Esquema de la estructura del ensamble MEA.	10
Figura 1.8 Curva de polarización de una celda de combustible tipo PEM.	12
Figura 1.9 Diagrama de origen y flujo del agua en interior de la celda de combustible tipo PEM.	15

CAPÍTULO II

Figura 2.1 Tratamiento para Activar la Membrana.	19
Figura 2.2 Depósito de la carga de Pt 20%-Vulcan sobre la membrana de Nafion® (método de Spray).	20
Figura 2.3 Difusores utilizados para la preparación de MEAs	21
Figura 2.4 MEA fabricada por esta investigación.	22
Figura 2.5 Diagrama de conexión del Modulo de Prueba (MP) a la celda de combustible, para realizar descargas a la celda de combustible.	23
Figura 2.6 Diagrama de la integración de la celda de combustible tipo PEM con sus elementos periféricos.	24

CAPÍTULO III

Figura 3.1 Curvas de polarización de una monocelda con un ensamble de la compañía ElectroChem, correspondientes al bloque 1(a) y 2(b), del diseño experimental variando las condiciones de presión y temperatura.	30
Figura 3.2. Curvas de polarización de una monocelda con un ensamble de la compañía ElectroChem, correspondientes al bloque 3(a) y 4(b) del diseño experimental variando las condiciones de presión y temperatura.	31
Figura 3.3. Curvas de potencia de una monocelda con un ensamble de la compañía ElectroChem, correspondientes al bloque 1(a) y 2(b) del diseño experimentos variando las condiciones de presión y temperatura	32
Figura 3.4. Curvas de potencia de una monocelda con un ensamble de la compañía ElectroChem, correspondientes al bloque 3(a) y 4(b) del diseño experimentos variando las condiciones de presión y temperatura.	33
Figura 3.5 Datos obtenidos del modelo Srinivasan del parámetro electrocinético b (mV/dec) con respecto a las variables Presión (P en psi)) y T_{hum} (Temperatura del Humidificador en °C).	37
Figura 3.6 Datos obtenidos del modelo Srinivasan del parámetro electrocinético R (Ω) con respecto a las variables P (presión en psi) y T_{hum} (Temperatura del Humidificador en °C).	37
Figura 3.7 Perfil de predicciones del parámetro electrocinético b con respecto a la variable Temperatura del humidificador.	39
Figura 3.8 Perfil de predicciones del parámetro electrocinético R con respecto a la variable Presión.	40
Figura 3.9 Curvas de polarización de una celda unitaria con los ensambles de la marca ElectroChem. Las descargas fueron realizadas a una presión de 5 psi y una temperatura de 65°C y 75°C.	43

Figura 3.10 Curvas del ajuste del modelo de b con respecto a los datos experimentales de los ensambles de la marca ElectroChem.	45
Figura 3.11 Curvas de polarización de una celda unitaria con los ensambles de la marca ElectroChem. Las descargas fueron realizadas a una presión de 5.5 y 6.5 psi y una temperatura constante de 60°C.	45
Figura 3.12 Curvas del ajuste del modelo de b con respecto a los datos experimentales de los ensambles de la marca ElectroChem.	46
Figura 3.13 Curvas de polarización y potencia de una celda unitaria con los ensambles elaborados en esta investigación. Los ensambles utilizaban como difusor papel Toray (PT) o Tela de carbón (TC). Las descargas fueron realizadas a una presión de 5 psi y una temperatura del humidificador de 60°C.	48
Figura 3.14 Curvas de polarización y potencia de una celda unitaria con los ensambles elaborados en esta investigación. Los ensambles utilizaban como difusor papel Toray (PT) o Tela de carbón (TC). Las descargas fueron realizadas a una presión de 5 psi y una temperatura de 60°C.	49

ANEXOS

Figura A2.1 Celda Combustible modelo EFC50-ST.	58
Figura A3.1 Modelo general de un proceso o sistema.	61

ÍNDICE DE TABLAS

INTRODUCCIÓN

Tabla I Características principales de los diferentes tipos de celdas combustibles.	iii
---	-----

CAPÍTULO I

Tabla 1.1 Lista de la variedad de membranas comerciales.	4
Tabla 1.2 Características fisicoquímicas de las membranas usadas en celdas tipo PEM	6

CAPÍTULO II

Tabla 2.1 Límites inferior y superior de las variables.	26
Tabla 2.2 Diseño experimental ortogonal.	26

CAPÍTULO III

Tabla 3.1 Parámetros Electrocinéticos del ensamble de la compañía ElectroChem.	35
Tabla 3.2 Parámetros de ajuste del modelo encontrado en el análisis para b con respecto a la variable T_{hum} .	38
Tabla 3.3 Parámetros de ajuste del modelo para R con respecto a la variable Presión.	40
Tabla 3.4 Parámetros Electrocinéticos del ensamble de la compañía ElectroChem obtenidos por el ajuste del análisis estadístico.	42
Tabla 3.5 Comprobación del modelo ec. (1) con respecto a los datos experimentales para el parámetro electrocinético de b , presión constante de 5 pis.	44
Tabla 3.6 Comprobación del modelo ec. (2) con respecto a los datos experimentales para el parámetro electrocinético de R .	46
Tabla 3.7 Parámetros Electrocinéticos de ensamblajes elaborados.	50

ANEXOS

Tabla A1.1 Valores de termodinámicos de \overline{h}_f (J/mol) y \overline{s} (J/mol.°k) a 298.15 para la celda de H_2 .	56
Tabla A2.1 Especificaciones físicas de la celda combustible Modelo EFC50-ST.	58
Tabla A2.2 Especificaciones de uso en la celda combustible Modelo EFC50-ST.	59
Tabla A2.3 Especificaciones de la MEA.	59

La historia del hombre ha estado siempre relacionada con las fuentes energéticas. Por ejemplo a partir del siglo XVII, el carbón se convirtió en una de las bases de la revolución industrial, con sus aplicaciones en la fundición así como en las máquinas de vapor.

La aparición del petróleo abrió el camino a la industria automovilística, revolucionando el mundo del transporte y desplazando el centro de gravedad de la industria química desde la minería a la petroquímica. Pero fue el invento de la electricidad el que realmente ha conmocionado al mundo actual, no sólo por su importante influencia en la iluminación, sino por su uso en las comunicaciones, que han llevado a una sociedad absolutamente regulada por las comunicaciones y por las técnicas de información al inicio del siglo XXI.

La sociedad moderna necesita, cada vez más que las actividades industriales produzcan menos daño a la capa de ozono, y la mayoría de las reivindicaciones sociales tienen como principal objetivo la industria de transformación energética, debido al efecto invernadero. El problema ambiental, está en sustituir los ciclos productivos por otros menos contaminantes, o introducir en los ciclos productivos existentes los elementos correctores necesarios para eliminar los problemas.

La producción de energía es uno de los factores fundamentales de la economía, por lo que los países desarrollados han conectado sus motores de investigación y desarrollo, haciéndose eco de la problemática medio ambiental y han emprendido una carrera sin igual con dos objetivos estratégicos, la diversidad en el suministro energético y la capacidad tecnológica competitiva.

Los países desarrollados procuran disponer de tecnologías que garanticen suministros alternativos y adaptables a la demanda, por ello, han surgido líneas de desarrollo que buscan junto a las garantías de suministro, garantías de adaptación a la demanda, este es el caso de las **celdas de combustibles**, que han sido reconocidas potencialmente a nivel nacional e internacional como tecnología de alta eficacia (60-65%) en la generación de electricidad. La mayor ventaja de las celdas combustibles es su baja emisión contaminante, que es de 10 a 100 veces menor que los sistemas convencionales en producción de electricidad, y de 100 a 1000 veces menor que los motores de gasolina o diesel.

Las celdas de combustibles alimentadas por hidrógeno son silenciosas y, además de producir electricidad y calor, sólo originan agua como residuo. El cambio paulatino de coches con motores de combustión interna por coches de motor eléctrico alimentados por celdas de combustible hará de nuestras ciudades lugares más saludables y silenciosos. La energía que produzcan las celdas de combustible será tan limpia como la energía que se emplee para generar el hidrógeno que consumen. En otras palabras, el hidrógeno generado con electricidad de una central térmica podría servir para reducir la contaminación local en áreas urbanas, pero no para reducir la contaminación global, (Figura 1). Tampoco se podría considerar como parte de un proceso energético eficaz. Las celdas combustible serán por tanto piezas clave pero integradas en un nuevo esquema energético que debe incluir además, generación a partir de energías renovables en una sociedad que debe ir controlando, por su propio bien, su adicción al petróleo y otros combustibles fósiles^[1-2].



Figura 1 Sistema alternativo para producir energía de sistemas no contaminantes como la celda de combustible.

En la actualidad existen varios tipos de celdas de combustible ^[3], cuyas características principales se muestran en la Tabla I. A continuación se procederá a mencionar algunas de las más importantes:

La Celda de combustible PEMFC, o PEFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell o Polymer Electrolyte Fuel Cell), es una celda de combustible que utiliza como

electrolito una membrana de intercambio iónico (que es un polímero ácido perfluorosulfónico). La cantidad de agua en la membrana es crítica para que la celda desarrolle una gran eficiencia, por lo que debe operarse a condiciones donde el agua no se evapore, ya que la membrana debe estar hidratada, y es debido a esta limitación que la temperatura de operación es normalmente menor a 120° C. Estas celdas de electrolito polimérico, también conocidas como de membrana intercambiadora de protones (PEM), son las más adecuadas para aplicación en tracción eléctrica de vehículos.

Celda de combustible Alcalina. El electrolito en esta celda de combustible es una disolución concentrada de KOH (85 wt%). Estas celdas de combustible operan a temperaturas altas (~250°C). El electrolito se retiene en una matriz (normalmente de asbesto), y pueden usarse una gama amplia de electrocatalizadores (Ni, Ag, óxidos de metal, y metales nobles).

Celdas de combustible de Ácido Fosfórico. El ácido Fosfórico concentrado a 100% se usa como electrolito en esta celda de combustible, que opera de 150°C a 220°C. A temperaturas más bajas, el ácido fosfórico es un conductor iónico pobre, y el CO puede envenenar al electrocatalizador Pt. La estabilidad relativa de ácido fosfórico concentrado es alta comparado a otros ácidos.

Celda de Combustible de Carbonato fundido. El electrolito en esta celda de combustible normalmente es una combinación de carbonatos alcalinos que se retienen en una matriz cerámica de LiAlO₂. La celda de combustible opera de 600 a 700° C, en una sal fundida que proporcionan la conducción iónica.

Tabla I Características principales de los diferentes tipos de celdas de combustibles.^[1-2]

ELECTROLITO	H ₃ PO ₄	KOH	NaCO ₃ ,KCO ₃	Y ₂ O ₃ , ZrO ₂	NAFIÓN, H ₃ PO ₄
TEMPERATURA DE OPERACIÓN	200 °C	50-250 °C	650 °C	900-1000 °C	50-100 °C
ELECTRODO	Pt (polvo) + C negro	Ánodo: Ni Raney Cátodo: Ag (polvo)	No requieren de metales nobles.		Pt y otros metales nobles.
REACTIVOS CATÓDICOS	H ₂	H ₂	H ₂ , CO	H ₂	H ₂
REACTIVOS ANÓDICOS	O ₂	O ₂ , H ₂ O	O ₂	O ₂ , AIRE	O ₂ , AIRE

Este trabajo de tesis forma parte del proyecto global de desarrollo de la tecnología de celdas de combustible, por parte del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ). Debido a la naturaleza electroquímica de las celdas combustible, el CIDETEQ es uno de los candidatos naturales para desarrollar esta tecnología en México. En el CIDETEQ se han desarrollado celdas de electrólisis de membrana para la industria cloro-álcali; donde un producto químico secundario de estas celdas es hidrógeno puro humedecido, siendo éste el mejor combustible para una celda de combustible tipo PEM. Por lo anterior en el CIDETEQ se desarrollará la tecnología de celdas combustible tipo PEM, para hidrógeno producido por electrólisis y reformado.

El presente trabajo de tesis se centra en desarrollar los conocimientos y habilidades necesarios para la manufactura del ensamble membrana-electrodo (MEA), por el método de pintado por aspersión (spray). Además se espera contribuir a cuantificar el efecto de la presión y la temperatura en el desempeño de la celda. Por lo anterior se escogió el modelo de Srinivasan^[4], cuya fórmula analítica será presentada la Sección 2.5. En este modelo se realiza una simplificación considerando que el sobrevoltaje es la suma de términos linealmente independientes, y que la corriente global está controlada por el proceso de activación del cátodo. Además el modelo supone que la resistencia de la membrana se comporta como la Ley de Ohm, que el potencial de circuito abierto está determinado por la ecuación de Nernst, y que la corriente de intercambio está establecida por la reacción de oxígeno. El modelo considera también que a bajas corrientes el proceso está controlado por la pendiente de Tafel de la reacción de oxígeno. En esta investigación se espera completar este modelo semiempírico, considerando los efectos de la presión y la temperatura sobre los parámetros electrocinéticos del mismo.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo general del CIDETEQ, es desarrollar la tecnología de celdas de combustible de electrolito polimérico.

OBJETIVO PARTICULARES

- Evaluar el desempeño de una monocelda de combustible tipo PEM compuesta con un ensamble comercial, caracterizándola bajo diferentes condiciones de presión y temperatura para encontrar el efecto de estas variables sobre los parámetros electrocinéticos del modelo de Srinivasan.
- Desarrollar los conocimientos y habilidades necesarios para la manufactura del ensamble membrana-electrodo (MEA), por el método de pintado por aspersion (spray).
- Comparar el desempeño de ensambles (membrana-electrodo-difusor) comerciales con los desarrollados en este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] www.ballard.com. (1998).
- [2] www.fuelcellenergy.com. (1999)
- [3] Larminie J. and Dicks A *Fuel Cells Systems Explained* Edit. John Wiley & Sons England. (2001).
- [4] Srinivasan, E.A Ticianelli, C. Derouin, A Redondo J. *Power Sources*, **22**, (1988) 359

RESUMEN

Evaluación de Ensamblajes Membrana-Electrodo de una Celda de Combustible Tipo PEM”

La sociedad moderna necesita, cada vez más que las actividades industriales produzcan menos daño a la capa de ozono, y la mayoría de las reivindicaciones sociales tienen como principal objetivo la industria de transformación energética, debido al efecto invernadero. Las *celdas de combustibles*, han sido reconocidas potencialmente a nivel nacional e internacional como tecnología de alta eficacia (60-65%) en la generación de electricidad basándose en reacciones electroquímicas y administrando continua de los reactivos. En este trabajo inicialmente se caracterizo mediante curvas de polarización una celda unitaria combustible, tipo PEM (Proton Exchange Membrane), que utilizaba ensambles membrana electrodo marca ElectroChem. Se estudio el comportamiento de la celda unitaria a muy bajas presiones, para conocer la respuesta de corriente para sistemas que utilicen oxígeno de la atmósfera, y considerando la caída de presión por pasar el gas por un filtro. La temperatura y presión en las que se realizaron las curvas de polarización, se establecieron con base en un diseño experimental para determinar si estas variables son linealmente independientes. Las curvas de polarización obtenidas son muy similares en todas las condiciones estudiadas, quizás este comportamiento fue debido a las bajas presiones estudiadas y la presencia de impurezas (monóxido de carbono), a pesar de que se esperaba que la variación de la temperatura aumentará el rendimiento de dicha curva. Los resultados indican que la resistencia de la celda depende solamente de la presión.

Se realizaron curvas de polarización de una celda armada con ensambles membrana electrodo desarrollados experimentalmente en esta investigación, variando el tipo de difusor (Tela de carbón o papel carbon). En la celda, armada con un ensamble que utilizaba como difusor papel carbón, se observó que la resistencia de la celda es 4 veces mayor que los ensambles marca ElectroChem. Se considera que la alta resistencia observada se debe a la falta de unión entre el difusor y la capa electrocatalítica. En el caso de celdas armadas con un ensamble constituido por tela de carbon, la resistencia es muy cercana a la observada en celdas con ensambles marca ElectroChem. Consideramos que los resultados no demuestran que el difusor de Tela de carbón es mejor que el de Papel de carbón, si no que el método de preparación utilizado permite mejores ensambles con Tela de Carbón.

ABSTRAC

Evaluation of Membrane-Electrode Assembly of a Fuel Cell like PEM

The modern society needs, every more the industrial activities which produces less damage to ozone layer, and the most of social corrections have the main objective of energetic industrial transformation, in consequence of hothouse effect. The fuel cells have been potential recognize at level national and international like technology of high efficiency (60-65%) in the generation of electricity based in electrochemical reactions and give them reactive in continuous. In the beginning, in this work was characterized with polarization curves to unit fuel cell, like PEM (Proton Exchange Membrane), which had assembled membrane|electrode with mark ElectroChem. It was studied the behavior of an unit cell to very low pressure, to know the answer of current to systems which use oxygen of the atmosphere, and to considerate down pressure to pass the gas by a filter. The temperature and pressure used in the polarization curves, they were established in base to the experimental design to define if these variables are independent lineal. The polarization curves obtained are very similar in all study conditions, maybe this behavior was in consequence to the low pressure studied and the presence of impurities (carbon monoxide), over it was wait the variation of the temperature upper in the efficiency of this curve. The results indicate that the resistance of the cell depends only of the pressure.

It was made the polarization curves of a cell with membrane|electrode assembly experimental developed in the investigation, changing the kind of gas flow-field (carbon cloth or carbon paper). In the cell, made it with an assembly which used like gas flow-field carbon paper, it was observed that the resistance of the cell is four times higher that the mark ElectroChem. It is considered that the high resistance observed is consequence to the absent of union between the gas flow-field and the electrocatalytic layer. In the case of cell stack with an assembly mark ElectroChem. It is considered that the high resistance observed is cause to the fault of union between the gas flow-field and the electrocatalytic layer. In the case of cell stack with an assembly fabricated by carbon cloth, the resistance is very close to the observed in the cells with assemblies mark ElectroChem. We considered that the results not demonstrated that the gas flow-field of carbon cloth is better than the carbon paper, at difference that the preparation method used permit better assemblies with carbon cloth.

Capítulo I.

CARACTERÍSTICAS DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO (PEM)

En principio, una celda de combustible opera como una batería ya que es un dispositivo electroquímico. Genera electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión, y el único subproducto que se genera es agua 100% pura. A diferencia de las baterías, una celda de combustible no se agota, es decir, producirá energía en forma de electricidad y calor mientras se le provea de combustible. Una celda de combustible consiste en dos electrodos separados por un electrolito. El oxígeno pasa sobre un electrodo y el hidrógeno sobre el otro. Cuando el hidrógeno es ionizado pierde un electrón y al ocurrir esto, ambos (Protón y Electrón) toman diferentes caminos hacia el segundo electrodo: El hidrógeno migra hacia el otro electrodo a través del electrolito, mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor. Este proceso producirá agua, corriente eléctrica y calor útil. Una de estas celdas individuales genera un voltaje cercano a un voltio; para las aplicaciones que requieren mayor voltaje y alta potencia se apilan en serie el número necesario de estas celdas, que forman la pila de celdas combustible propiamente dicha.

I.2 ESTRUCTURA DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM.

En la Figura 1.1, se observan las partes principales de una celda de combustible tipo PEM, contiene dos electrodos (ánodo y cátodo), un ensamble en forma de emparedado que está compuesto por una membrana (intercambiadora de protones), que tiene adherido al electrocatalizador (Pt), y este a su vez está soportado en una partícula conductora (carbón), y en cada lado de la membrana se adhieren unos difusores de gases. A todo esto conjunto se le llama MEA (por sus siglas en inglés Membrane Electrode Assembly).

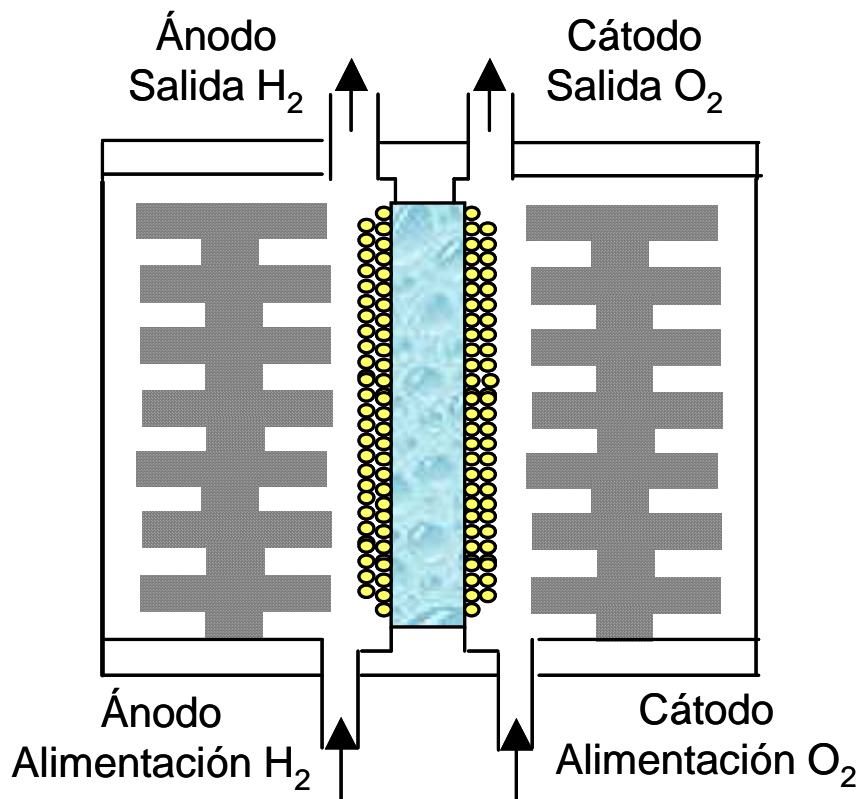
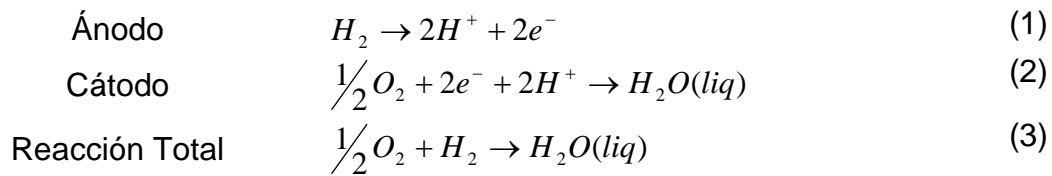


Figura 1.1 Esquema de una celda de combustible tipo PEM.

La corriente se produce por las reacciones electroquímicas en los electrodos. En el ánodo, el hidrógeno se oxida generando protones (H^+) y electrones, reacción (1). Por el otro lado en el cátodo el O_2 se combina con los protones y electrones, produciendo agua, reacción (2). Las reacciones que se producen dentro de la celda se enumeran a continuación:



Para aplicaciones prácticas, varias unidades de celdas combustibles son conectadas en serie para producir el voltaje que se desee. La estructura de la celda de combustible tipo PEM en serie es ilustrada en la Figura 1.2, este apilamiento o stack permite alcanzar una potencia más alta.

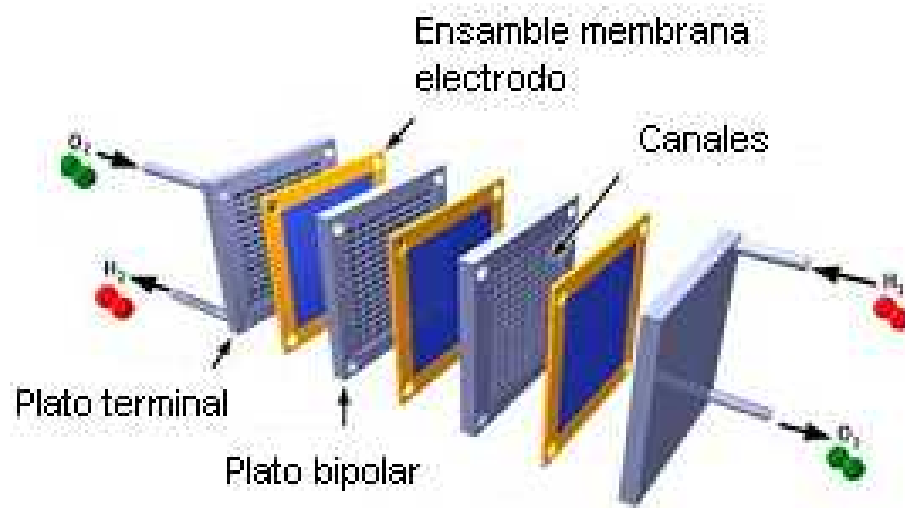


Figura 1.2 Apilamiento o Stack de celdas combustible tipo PEM.

I.3. DESCRIPCIÓN DE LAS PARTES PRINCIPALES DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM.

En esta sección se describirán todas las partes importantes de la celda de combustible, además se mencionaran los diferentes procedimientos de elaborar la MEAS.

I.3.1 Membrana

En este tipo de celda de combustible tipo PEM, se emplea una membrana polimérica como electrolito, la cual tiene una estructura polimérica perfluorada que contiene grupos sulfónicos. Comercialmente hay varios materiales de este tipo, fabricados por Dupont, Dow Chemical and Asahi Chemicals, (véase Tabla 1.1). La membrana mas usada es Nafion® (Dupont) que permite operar la celda de combustible desde temperaturas ambiente hasta 100°C.

Tabla 1.1 Lista de la variedad de membranas comerciales.

Nombre comercial	Compañía	Tipo de membrana
Nafion® XR resin	DuPont	Ácida Perfluorosulfónica
Nafion® CR resin	DuPont	Ácida Perfluorocarboxílica
Flemion® XR resin	Asahi Glass	Ácida Perfluorosulfónica
Flemion® CR resin	Asahi Glass	Ácida Perfluorocarboxílica
Aciplex® XR resin	Asahi Chemical	Ácida Perfluorosulfónica
Aciplex® CR resin	Asahi Chemical	Ácida Perfluorocarboxílica

Las membranas enumeradas en la Tabla I tienen unos pesos equivalentes de 900, 1000 y 1100. Este polímero posee en su estructura tanto dominios hidrofóbicos (cadena perfluorada) como hidrofílicos (grupos sulfónicos) Figura 1.3, El grosor de la membrana varía entre 150 a 175 µm.

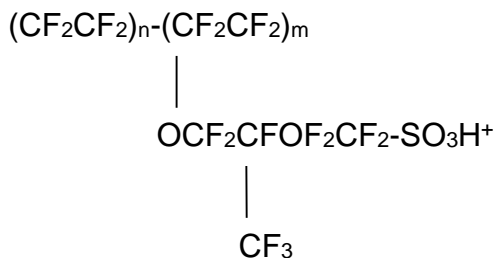


Figura 1.3 Estructura del polímero empleado en la celda de combustible tipo PEM.

Es precisamente la estructura de este material la que le otorga, dos propiedades importantes necesarias para la operación de la celda de combustible. Una es su alta conductividad protónica, que permite completar la función electroquímica de la celda, la otra es su seguridad mecánica para mantener los gases separados. En la Figura 1.4 se presenta esquema en forma de corte transversal de membrana y capa electrocatalizadora.

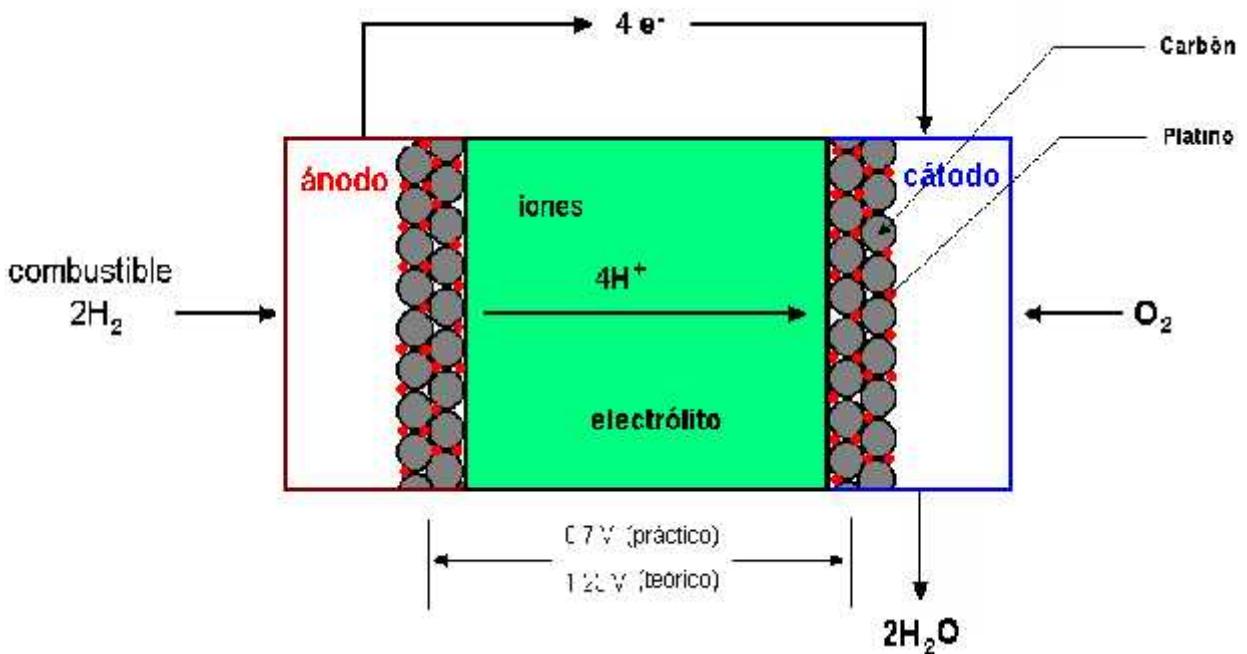


Figura 1.4 Corte transversal de la zona de reacción en la celda tipo PEM

La propiedad más importante de las membranas perfluorosulfónicas usadas en las celdas combustibles, es la alta conductividad protónica. La densidad de transporte de carga (H^+) en una membrana ionomérica de peso equivalente de 1100, es semejante a la de la disolución acuosa de H_2SO_4 1M. Notablemente y a pesar de que la membrana ionomérica es un sólido, la movilidad protónica en ella es solo un orden de magnitud inferior a la movilidad en la disolución acuosa. Así la conductividad de las membranas perfluorosulfónicas totalmente hidratadas (inmersas en agua) es de alrededor de 0.1 S/cm a temperatura ambiente y 0.15 S/cm a 80°C , la cual es la temperatura típica de operación de la celda de combustible Tabla II.

Tabla 1.2 Características fisicoquímicas de las membranas usadas en celdas tipo PEM ^[1].

Membrana	Peso equivalente g/mols SO₃⁻	Espesor en seco ~m	Contenido de agua %	Conductividad h⁻¹cm⁻¹
Nafion [®] -S	1100	100	34	0.059
Dow	800	125	54	0.114
Aciplex [®]	1000	120	430	0.108

La dependencia de la conductividad con el contenido de agua en estas membranas es un factor crítico en el funcionamiento de la celdas de combustible, y esto demanda un diseño apropiado que mantenga niveles adecuado de hidratación en todo el dominio dinámico de operación. Si la celda de combustible es operada a altas densidades de corriente, lo que al mismo tiempo significa una abundante producción de agua en la capa electrocatalítica ver Sección I.3.2, la conductividad se mantiene alta en estas condiciones. Si la operación requiere bajas corrientes, entonces la simultánea producción de agua es menor, lo que puede conducir a una gradual deshidratación tanto de la membrana. Por otra parte un exceso de agua produce condensación y las gotas pueden impedir el libre transporte de los gases. Las membranas perfluorosulfónicas tienen dos desventajas, una es el limitado dominio de temperatura en el cual operan efectivamente, y el otro es su alto costo. La primera limitación consiste en que la temperatura no debe rebasar los 100°C, para mantener una efectiva hidratación que maximice la conductividad protónica. Y la segunda limitación consiste en el costo, que se espera que disminuya en la primera década del siglo XXI, por varias causas, por ejemplo debido a una creciente producción de automóviles eléctricos^[2-3].

I.3.2 Electrodo

El electrodo típico utilizado en celdas combustible, está constituido de una difusor (Papel o Tela de Carbón), de un soporte (carbón + politetrafluorotileno “PTFE de DuPont TeflónTM”) y una capa electrocatalítica (carbón + PTFE + electrocatalizador). El mejor electrocatalizador para la reacción de oxidación de hidrógeno y reducción de

oxígeno es el Pt, pero debido a su alto costo se han realizado investigaciones para reducir la cantidad de este metal en el electrodo.

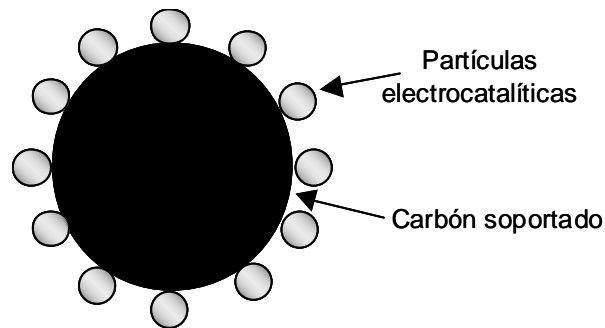


Figura 1.5 Estructura del electrocatalizador platino soportado en carbón.

En la Figura 1.5 se muestra un esquema del electrocatalizador unido a la partícula de carbón. La capa electrocatalítica es muy delgada (mide aproximadamente $5\mu\text{m}$), ya que de esta manera se maximiza la utilización del electrocatalizador y se facilita el transporte de los reactivos hidrógeno e oxígeno. La capa electrocatalítica se prepara con cierta cantidad del metal que varía entre 0.10 a $0.25\text{mg Pt}/\text{cm}^2$. Las reacciones electroquímicas se producen en la superficie de las partículas de Pt que tiene un diámetro aproximado de 2 a 4nm , véase Figura 1.5. El carbón en la capa electrocatalítica proporciona soporte al Pt, conductividad electrónica y suficiente porosidad para facilitar el transporte del combustible y del oxígeno.

I.3.3 Difusores

Los difusores de gas o GDL (Gas Difusión Layers), debe ser un material lo suficientemente poroso y con gran conductividad eléctrica. Los materiales más comunes son tela y papel de carbón, que son comercialmente disponibles por varios proveedores, sus espesores varían alrededor de 100 - $300\mu\text{m}$. Los difusores proporcionan un contacto eléctrico entre el electrodo y el campo de flujo de gas y se encuentra uno por cada lado de la membrana (ánodo y cátodo). La naturaleza porosa del material del GDL asegura la eficaz difusión de los reactivos al electrocatalizador, es decir, permite al gas difundirse homogéneamente, para que el gas esté en contacto íntimo con el área de la superficie en la región membrana-electrodo, y también permite una proporcionada cantidad de agua para que hidrate la membrana, y así mejore la

eficiencia de la celda de combustible. Otra contribución para los difusores es que no permite que el agua llegue a la capa electrocatalítica, ya que el Papel y Tela de Carbón son hidrofóbicas. La resistencia por inundación en la celda debe minimizarse, y así la conductividad eléctrica se maximiza^[4]. Se han realizado pocos estudios, para conocer cual difusor, si Tela de Carbón o Papel de Carbón es más favorable para el desarrollo de la celda de combustible, sin llegar aún a establecer cual de los materiales tiene mayor eficiencia^[5-6]

I.3.4 Fabricación del MEA

La parte clave de la celda de combustible es el ensamble membrana-electrodo (MEA). La MEA consiste en una membrana, capa electrocatalítica dispersa, y un difusor de gases (GDL). La membrana separa las reacciones que se presentan en la celda, oxidación y reducción, también permite que los protones pasen a través de ella, para completar la reacción global, obligando a los electrones atravesar un circuito externo. En la capa electrocatalítica se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. El difusor de gases mejora la eficiencia del sistema porque permite un acceso uniforme del combustible, y del oxidante a la capa electrocatalítica. La capa electrocatalítica, se prepara y se aplica en la membrana y al difusor de gases. En Figura 1.6 se muestran métodos alternos que se emplean para fabricar MEAs. 1) aplicando o depositando la capa electrocatalítica en el difusor con la membrana integrada posteriormente, o 2) aplicando o depositando la capa electrocatalítica en la membrana con el difusor integrado posteriormente. No importa el procedimiento (1 o 2) que se elija. La capa electrocatalítica se puede depositar en la membrana o difusor en dos pasos, que consiste en la preparación y aplicación del electrocatalizador.

Varios investigadores han empleado estos procedimientos para preparar sus depósitos electrocatalíticos. Por ejemplo Srinivasan^[7] ha reportado que utilizaba el procedimiento 1) de la Figura 1.6, para el depósito de las capas electrocatalizadoras en los difusores, y describe el método de cómo realiza el depósito de la capa electrocatalítica sobre el GDL teflonizado, para obtener aproximadamente 5 μ m de espesor, lo cual en su momento fue un gran desarrollo en el área de celdas combustible. Chaa y Lee^[8] realizaban el procedimiento 2) de la Figura 1.6, preparando la capa electrocatalítica como una mezcla que contenía disolución de PFSA (ácido

perfluorosulfónico), polvo de carbón con Pt y alcohol isopropílico, a continuación la mezcla era depositada sobre la superficie en los dos lados de la membrana. El último paso de la Figura 1.6 de los dos procedimientos (1 y 2), donde ya está depositada la capa electrocatalizadora al difusor y la membrana, es el prensado del MEA, para este procedimiento se emplea presión y temperatura por ambos lados. Este último paso de aplicarle temperatura y presión a la MEA, provoca el problema de la deshidratación de la membrana, por lo que una vez instalada en la celda deben introducir los gases humedecidos antes de demandar corriente, ya que este procedimiento permitirá que la membrana se hidrate nuevamente. Estos métodos superaron varios problemas en el desarrollo de la celda de combustible tipo PEM, relacionado con el difícil acceso del protón a los sitios activos del electrocatalizador que esta en contacto íntimo con la membrana.

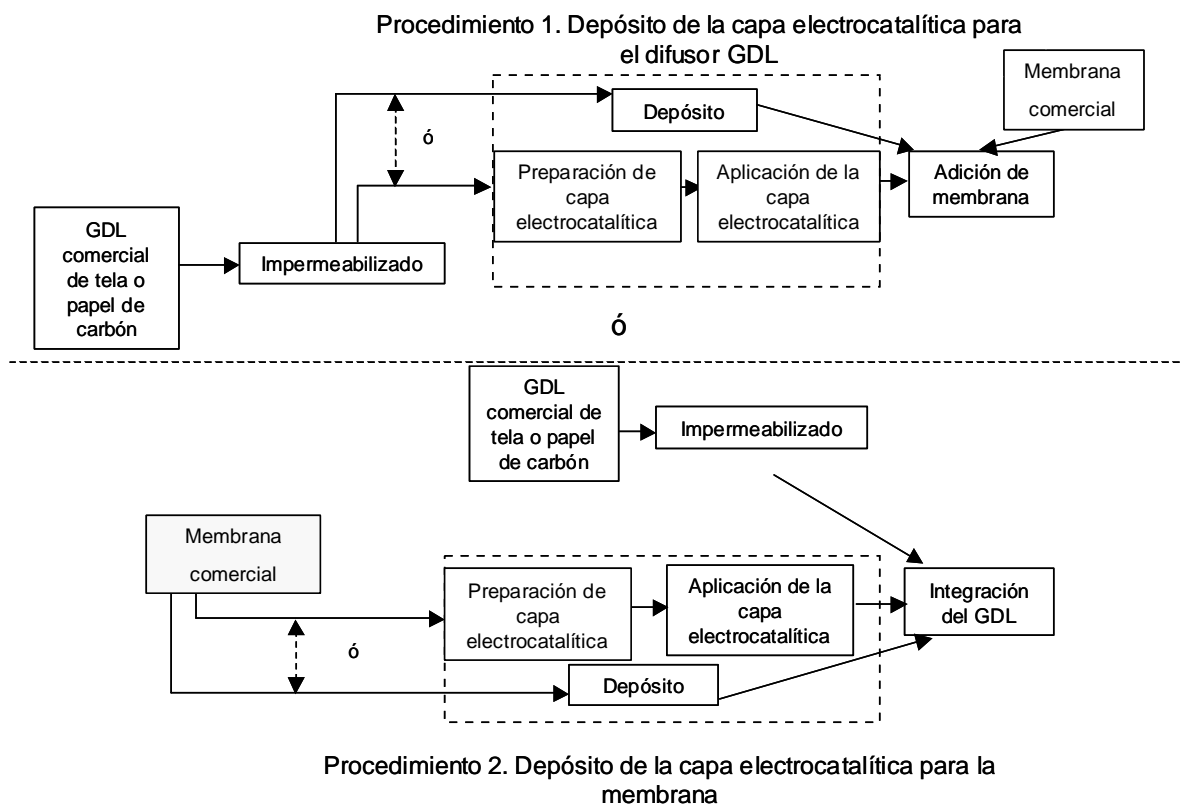


Figura 1.6 Esquema el proceso de fabricación de un ensamblaje MEA.

Por otro lado el investigador Ticianelli^[9] sugiere que antes de preparar y depositar el electrocatalizador en la membrana se le realice un tratamiento inicial con una disolución de H₂O₂/H₂O a temperatura de ebullición, después se sumerjen en una disolución de ácido sulfúrico también en ebullición, y por último la membrana se coloca varias veces en agua desionizada para enjuagar la membrana de las disoluciones

anteriores. Con este tratamiento se remueve impurezas orgánicas, metálicas y trazas de ácido. Además Ticianelli mejora el desempeño de la celda, porque optimiza el porcentaje en el impregnado de PFSA, de esta manera no se bloquean los sitios activo del electrodo en la membrana. Por lo que se reducen las cantidades de disolución de PFSA y se obtiene una mejor impregnación del electrocatalizador en la membrana. No importa el modo de realizar el ensamble, el principal desafío en las MEAs es lograr un buen contacto entre la membrana, electrocatalizador y difusor. Un buen contacto maximiza la eficiencia del electrocatalizador, durante la operación de la celda. En la siguiente Figura 1.7 se observa un esquema donde muestra al electrocatalizador soportado en el Vulcan, se observa además la manera en el que el Pt se queda anclado a éste.

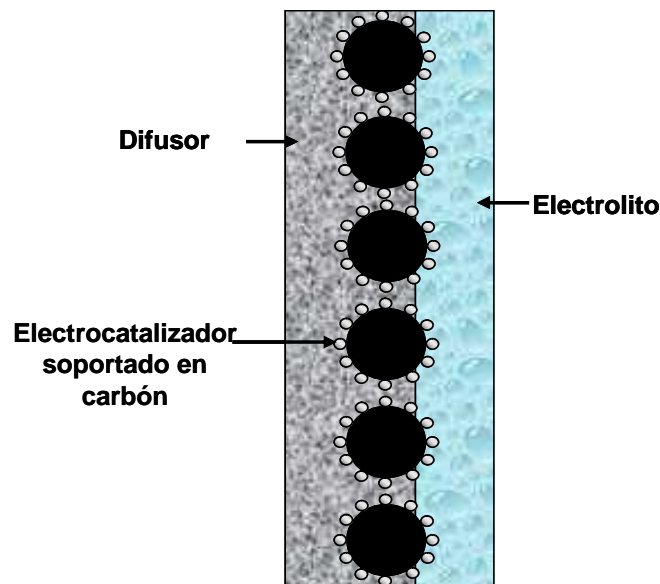


Figura 1.7 Esquema de la estructura del ensamble MEA.

La mayoría de los métodos de preparación, se basan en el uso del platino/vulcan. Raistrick^[10] fue uno de los pioneros en usar el 10% de platino soportado en carbón, con partículas de Pt (tamaño aproximado de 2nm), y con 100 μm de espesor de la capa electrocatalítica, por los dos electrodos.

I.3.5 Platos bipolares

Los platos bipolares, distribuyen el combustible y el oxidante, transportan la corriente de cada celda, y el agua. El voltaje del "stack" es determinado por el número de celdas integradas y la corriente por el área activa de la celda integrada. El material

de un plato bipolar, debe ser buen conductor eléctrico, además de tener una buena estabilidad mecánica y química, no corroerse con las sustancias químicas que están presentes en la celda de combustible, también convendría que el material fuera económico y no muy pesado. Los platos bipolares presentan canales para flujo en la superficie de éste. El canal geométrico puede ser diferente en el ánodo y cátodo. La selección como la optimización de la geometría de campo de flujo de los platos bipolares afecta fuertemente el desempeño de la celda de combustible, especialmente en la trayectoria del agua y la distribución de los gases. El tamaño de los canales y su distribución influyen en la difusión del gas dentro de la celda de combustibles y por el lado del cátodo influye en la trayectoria del agua. Todo esto tiene un gran impacto sobre la membrana para soportar las diferentes presiones ocasionadas por los canales

I.4 DESCRIPCIÓN DE LA CURVA DE POLARIZACIÓN (CORRIENTE-POTENCIAL.)

Las curvas potencial corriente, también llamadas curvas de polarización, consisten en la relación entre el voltaje y la corriente que descarga la celda de combustible. Debido que a la corriente de la celda en la descarga es relativamente elevada (superior a 1 A/cm^2), los experimentos son realizados, generalmente en modo galvanostático. El trabajo útil (la energía eléctrica) sólo se obtiene de una celda de combustible cuando se alcanza una corriente razonable.

El potencial teórico de 1.23V de la celda disminuye en la práctica, debido a pérdidas irreversibles en la celda de combustible. Estas pérdidas son llamadas a menudo polarización, sobrepotencial o sobrevoltaje, y se originan principalmente de tres fuentes: la polarización por activación, polarización óhmica, y la polarización por la concentración. Estas pérdidas producen que el voltaje (V) de una celda de combustible esté por debajo de su potencial termodinámico E, ($V = E - \text{pérdidas de voltaje}$).

Causas de pérdida en la eficiencia eléctrica

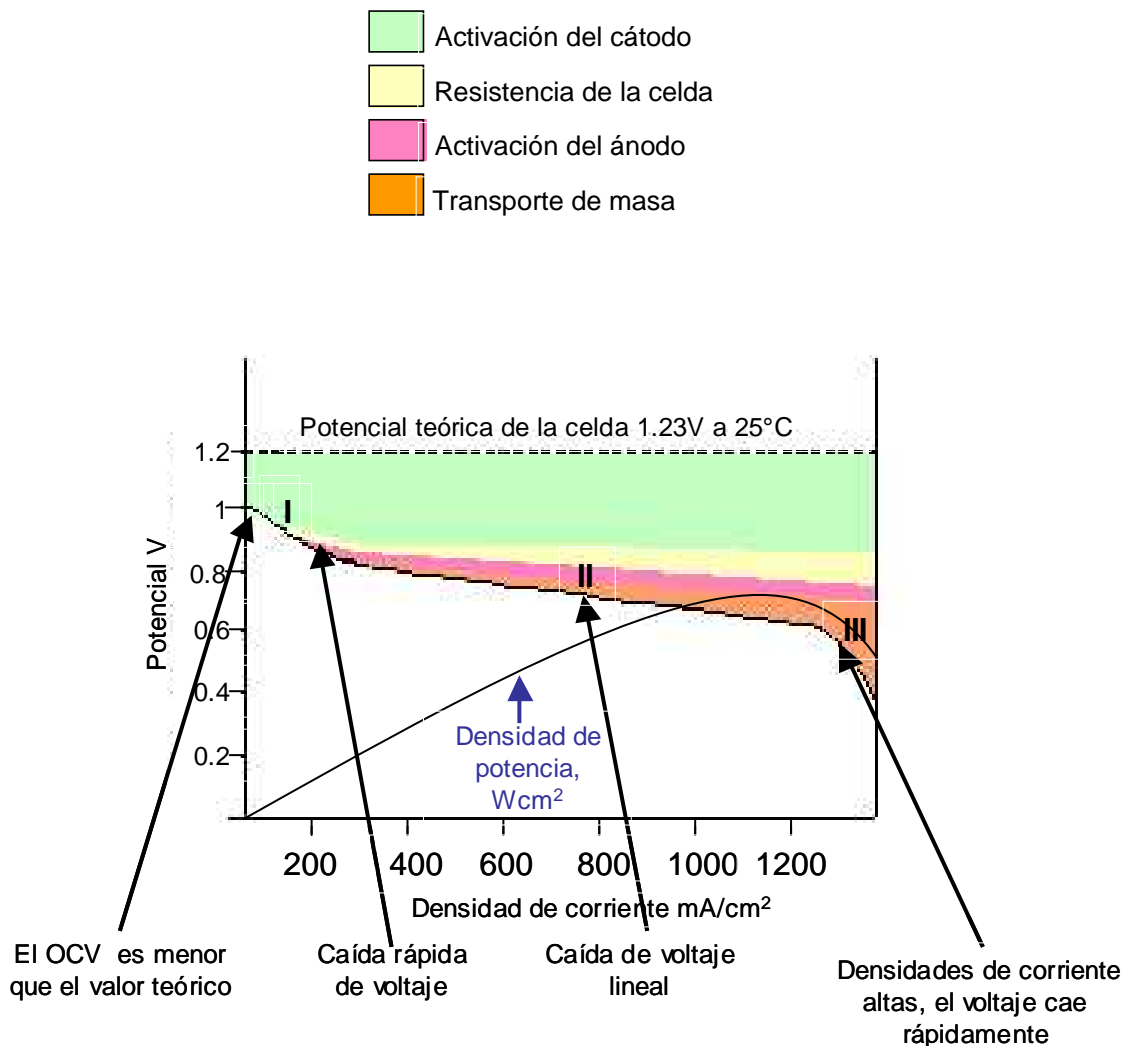


Figura 1.8 Curva de polarización de una celda de combustible tipo PEM.

I.4.1 Zona de activación

La zona de activación se presenta en potenciales altos, para las densidades de corrientes bajas, que se observa en la zona I de la Figura 1.8. La forma de la curva está principalmente delimitada por la activación del cátodo, ya que la densidad de corriente de intercambio de la reducción de oxígeno es baja, y esto afecta a la curva de polarización en la zona I de la curva (caída exponencial). La densidad de corriente de intercambio de la reacción del cátodo es aproximadamente de 5-6 órdenes de magnitud menor que la reacción del ánodo^[11]. Srinivasan, así como varios autores^[12], sugieren que el valor de la pendiente de Tafel en la reacción catódica es de 60mV/dec en la curva de polarización, aunque Springer^[13] obtiene de sus datos experimentales,

un valor constante de 85mV/dec en su modelo de trabajo. Para que la zona de activación se minimice requiere de una maximización del área electrocatalítica y que esta sea aprovechable por los reactivos, además se necesita que la reacción electrocatalítica ocurra uniformemente en la capa electrocatalítica. Para lograr una reacción en toda la capa debe existir un buen balance entre la difusión de los gases y la conductividad protónica, por lo que los gases deben suministrarse a presiones altas y humidificados. Por ejemplo Springer^[13] concluye en su trabajo de investigación que una insuficiencia en la humidificación del electrodo, puede ser reflejado como un aumento aparente en el valor de la pendiente de Tafel.

I.4.2 Zona óhmica

La zona Óhmica es una región lineal en la curva de polarización, como se observa en la zona II de la Figura 1.8, y esta región de la curva está afectada principalmente por las pérdidas óhmicas, que consisten en las resistencias eléctricas de la membrana, y en las resistencias que pueden producir los materiales en contacto dentro de la celda (conectores, empaques, etc.). Para disminuir las pérdidas óhmicas producidas por la membrana se requiere un efectivo manejo del agua en la celda. Las resistencias en los componentes electrónicos no son muy discutidos en la literatura, ya que se espera que su efecto sea mínimo. Otras causas importantes que provocan estas pérdidas óhmicas en la celda de combustible es la resistencia interfacial entre la en campo difusional (tela de carbón o papel de carbón) y plato bipolar (carbón, aceros etc.), la cual puede contribuir significativamente a la resistencia total de la celda.

I.4.3 Zona por concentración o Transporte de masa

La polarización por concentración se presenta en la curva de polarización a altas densidades de corriente, como se puede ver en zona III en la Figura 1.8, ocurre porque los reactivos tienen una baja concentración en la capa electrocatalítica, es decir, se forma un gradiente de concentración. Varios procesos pueden contribuir a la polarización de concentración, entre ellas la difusión lenta del gas en los poros del electrodo, reactivos/productos dentro/fuera del electrolito, o difusión de reactivos/productos a través del electrolito.

I.5 COMPORTAMIENTO DEL ENSAMBLE MEMBRANA-ELECTRODO CON UN HUMIDIFICADOR

Uno de los problemas principales en las celdas de combustibles comerciales de Membrana Intercambiadora de Protones (PEM) es el requerimiento de los reactivos saturados por vapor de agua. Si esto no es así el contenido del agua disminuye en el electrolito y se vería reflejado en el desempeño de la celda de combustible, el efecto sería que disminuye la conductividad iónica de la membrana con poca cantidad de agua, lo cual incrementa directamente la resistencia interna de la celda. Durante la operación de la celda, por efecto electro-osmótica el agua es arrastrada del ánodo al cátodo, por lo que la cantidad de agua disminuye en este lado de la celda resultando una disminución grave en la conductividad del electrolito. Entonces si en los electrodos disminuye la cantidad de agua disminuye la conductividad iónica del electrolito. La cinética de la reacción de reducción de oxígeno también es más lenta este efecto es causado por la baja cantidad de agua presente en el interior de la celda incrementando la polarización de los electrodos.

Los reactivos pueden ser saturados por el vapor de agua antes de entrar a la celda o pueden ser saturados en el interior de la celda, cualquiera de los dos aditamentos hacen el sistema más complejo ya que aumenta el costo, volumen y peso de la celda de combustible.

El no producir grandes cantidades de agua en el interior de la celda de combustible disminuye la corrosión de los componentes de la celda, causada por el agua ácida. El desempeño de una celda de combustible tipo PEM debería ser operada con baja humidificación esto produciría un gran avance tecnológico y viabilidad económica.

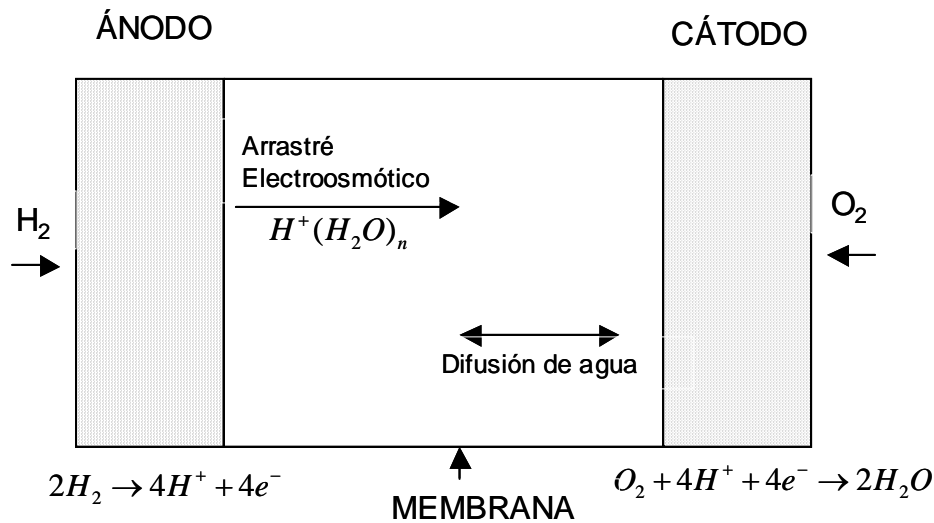


Figura 1.9 Diagrama de origen y flujo del agua en interior de la celda de combustible tipo PEM.

En la Figura 1.9, el perfil de la concentración de agua puede ser excesiva en la membrana, dependiendo del espesor de la membrana, del agua producida y de operación de la celda a altas densidades de corriente.

Cuando la celda de combustible es operada con Hidrógeno puro la reacción de la oxidación de Hidrogeno es muy rápida, y la polarización por parte del ánodo es despreciablemente pequeña comparada con la del cátodo. Como un resultado, el voltaje de la celda IR es casi igual que el potencial del cátodo relativamente para un electrodo normal de Hidrógeno en el mismo electrolito bajo las mismas condiciones. Disminuyendo el espesor de la membrana intercambiadora de protones con lleva a disminuir en términos de resistencia (IR) no solo por el efecto directo de reducir la longitud de la membrana también la conducción iónica a través de ella, aunque al aumentar el promedio de la conductividad iónica a través de la membrana propiciamos la efectividad de grandes cantidades de agua, en el campo de flujo del gas detrás del difusor por el lado del cátodo hacia el ánodo e inundar la celda.

El valor de la pendiente de Tafel de las MEAs comerciales a temperaturas de 80°C es alrededor de 70 mV/decada , el cual está cerca del valor $2.3RT/F$ basados en el paso determinante de la reacción de reducción de oxígeno.

El potencial teórico de circuito abierto reversible de la celda de combustible H_2/O_2 a $25^\circ C$ y una 1 atmósfera es de 1.23V, considerando las reacciones de la celda (ecuaciones 1-3), además se presume que el producto obtenido es agua en forma líquida. La diferencia de potencial teórico al potencial de circuito abierto, cuyas siglas son OCP (Open Circuit Potencial), depende de varios factores, por ejemplo de la presencia de impurezas, ya que el cátodo puede sufrir una oxidación y de esta manera producir potenciales mixtos. Otra razón puede ser el entrecruzamiento de la molécula de hidrógeno en la membrana. Un potencial de circuito abierto menor a 0.9 V, indica generalmente un defecto en la membrana o la presencia de sustancias externas en la celda. Varios investigadores en años recientes han trabajado en el desarrollo de modelos ^[14], que se ajustan al comportamiento i (A) vs. E (V) (curva de polarización) de los datos experimentales. Estos modelos consideran el potencial de circuito abierto, las resistencias internas y parámetros electrocinéticos. Un modelo semiempírico que describe la curva de polarización aceptablemente es el desarrollado por Srinivasan ^[15], el cual se presenta en la ecuación (4)

$$E = E_0 - b \log i - Ri \quad (4)$$

Donde, i (A) y E (V) son el potencial y la corriente respectivamente, que se miden experimentalmente de la celda. E_0 (V) es el potencial de circuito abierto de la celda, b es la constante de Pendiente de Tafel(V/dec), R (Ω) representa todas las contribuciones de resistencia en la celda, como puede ser la resistencia de transporte de carga de la reacción de oxidación de hidrógeno, la resistencia del electrolito etc.

$$E_0 = E_r + b \log i_0 \quad (5)$$

La ecuación (5) permite calcular de la i_0 densidad de corriente de intercambio* a partir del E_0 (potencial de circuito abierto) experimental, y del potencial reversible E_r de la ecuación de Nerts.

* El calculo de la densidad de corriente de intercambio se presenta en el Anexo I

REFERENCIAS

- [1] M. Wakizoe, O. A. Velev and S. Srinivasan *Electrochim Acta*. **40** (1995) 335-3444.
- [2] F. A. Urube y T. A. Zawodzinski. *Los Alamos Nacional Laboratory* (1999)
- [3] W. Vielstich. A Lamm, H. A. Gasteiger “*Handbook of fuel cells*” Editorial John Wiley & sons, England **3** (2003) 351-352.
- [4] Paganin V.A., González E. R., *J Appl. Electrochem*, **26** 3 (1996), 297.
- [5] W. Lee, C. Ho, J. W. Van Zee M: Murthy, J. *Power Sources* **84** (1999) 45-51
- [6] J. Moreira, P.J Sebastián A.L Ocampo R. H Castellanos U. Cano and M D Salazar, *J. New. Mat. Electrochem Systems* **5**, (2002)
- [7] C. Derouin, S. Srinivasan, A. Redondo, J. *Electrochem. Soc.* **135** (1998) 2209-2214
- [8] S. Cha W. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 4055-4060
- [9] Ticianelli, C. Derouin, S. Srinivasan, A. Redondo, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1998) 2209-2214
- [10] V. Mehta, J. Smith C. . *Power Sources*, **114**, (2003) 32-35
- [11] W. Vielstich. A Lamm, H. A. Gasteiger “*Handbook of fuel cells*” **2** (2003) 444-446
- [12] Mosdelo, R and Srinivasan, S., *Electrochim Acta*, **40** 4 (1995) 413-421
- [13] Springer T. E., Zawodzinski, T. A., Wilson M. S., Gottesfeld S., *J. Electrochem Soc.* **143** 2 0(1996) 587-599
- [14] Okada, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **4** (2001) 209-220
- [15] Srinivasan, E.A Ticianelli, C. Derouin, A Redondo *J. Power Sources*, **22**, (1988) 359

Capítulo II.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirá el desarrollo experimental que se llevó a cabo en este proyecto. Inicialmente se realiza un procedimiento a las membranas llamado “Activación de Membrana” (Membrana Nafion® 117), véase Sección II.2.1, con el fin de que las membranas estén libres de impurezas y de algunas sustancias orgánicas procedentes de la fabricación, además de con este proceso se activan los grupos sulfónicos presentes en el polímero de la membrana. Posteriormente se describe la fabricación de ensambles (MEAs) de 50 cm² de área, empezando por el depósito (en forma de spray) del electrodo (capa electrocatalítica) en la membrana, y procediendo al prensado. Los reactivos utilizados en esta experimentación eran grado analítico, o de la mayor pureza que se puede conseguir comercialmente. También se describe el arreglo experimental para realizar las curvas *de polarización* a la celda de combustible. En las curvas de polarización de la celda que contenía las MEAs a evaluar se varió la Presión y Temperatura de entrada de los gases. Los valores de la variables fueron escogidos con base en un diseño experimental, ya que se deseaba determinar si estas variables tienen un efecto independiente o combinado sobre los parámetros electrocinéticos del modelo empírico de Srinivasan, véase la Sección I.2.5. Los estudios de curvas de polarización se realizaron para la celda de combustible con MEAs marca ElectroChem y con los preparados en esta investigación, sin embargo solamente se aplicó un diseño experimental para la descarga de corriente de la celda que contenía un ensamble (MEA) marca ElectroChem.

II.2.1 Activación de la membrana

Las membranas utilizadas en la experimentación fueron de la marca Dupont modelo Nafion® 117. La activación de la membrana Nafion® 117 se realizó antes de depositar el electrocatalizador, y este procedimiento se efectuó para asegurarse que la membrana está totalmente libre de impurezas, y preparada para el transporte iónico. Los pasos de este tratamiento se indica en el Figura 2.1^[1].

La membrana se sumergió en una disolución de peróxido al 3% para eliminar cualquier grasa o impureza orgánica, después se sumergió en una disolución de H_2SO_4 0.5M, procedimiento para garantizar que la membrana esta protonada, y por último se enjuaga en agua desionizada para limpiarla de los excesos de las disoluciones, todo esto a una temperatura aproximadamente de 80°C . Después de el tratamiento de activación, la membrana se almacena con agua desionizada para mantenerla hidratada.

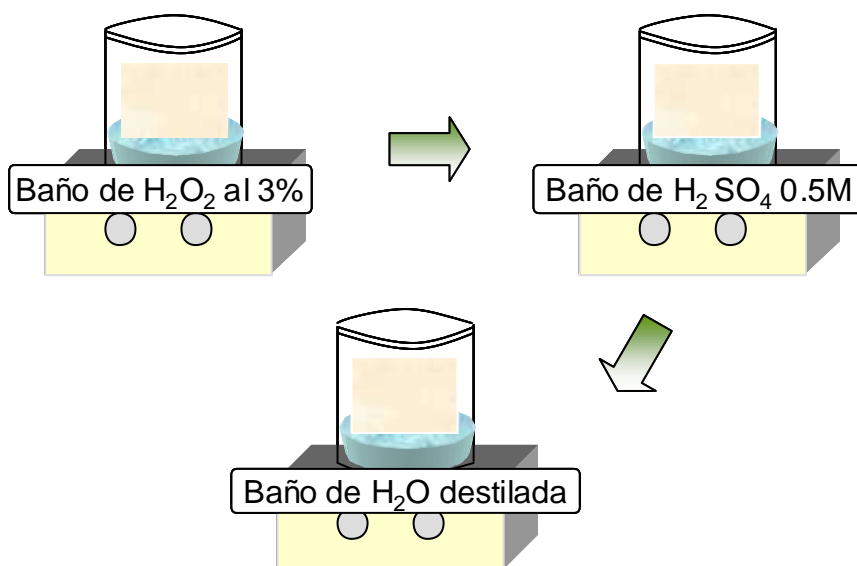


Figura 2.1 Tratamiento para Activar la Membrana.

II.2.2 Depósito de la capa electrocatalítica en la membrana

En el CIDETEQ se han elaborado MEAs en proyectos anteriores^[2] empleando el método de pintura (Brushing), para depositar la capa electrocatalítica en la membrana, y en los difusores de gas (0.125 mg/cm^2 de Pt/vulcan al 10%). En este proyecto se empleó el método de spray para depositar la capa electrocatalítica en la membrana, y las MEAs fueron fabricaron en los laboratorios del Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), en donde esta técnica se ha desarrollado en los en años recientes.

La mezcla de la capa electrocatalítica que se aplica en la membrana estaba compuesta por 0.5 mg/cm^2 de Pt/vulcan al 20% (marca ETEK) + $200 \mu\text{l}$ de disolución de Nafion (marca Electrochem) + alcohol etílico, este último reactivo permitía disolver la mezcla y favorecer el depósito en forma homogénea. La mezcla electrocatalítica se depositaba con una pistola marca Badger mediante la técnica de aspersion (spray), la presión que se empleada para el depósito era de 40 psi. de Nitrógeno, con una distancia aproximadamente de 10 cm. entre la pistola y la membrana, procurando que la pistola estuviera perpendicular a la superficie de la membrana y se depositaba con movimientos de izquierda a derecha, intentando lograr un deposito uniforme. En la Figura 2.2. se observa el depósito de capa electrocatalítica obtenida por el método de aspersion (spray).

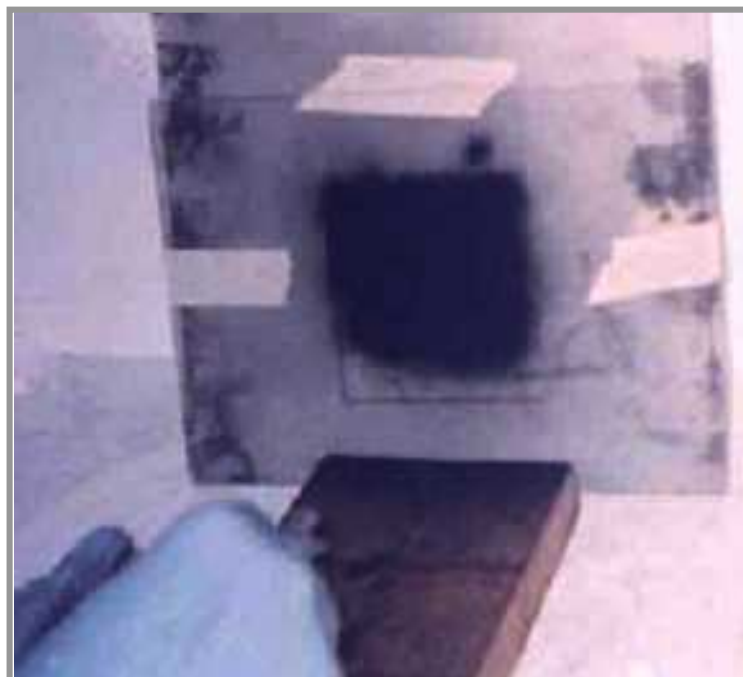


Figura 2.2 Depósito de la carga de Pt 20%-Vulcan sobre la membrana de Nafion® (método de Spray).

Se depositaba (pintaba) por ambos lados de la membrana, y una vez seca la pintura se colocaba en cada cara de la membrana un difusor, posteriormente este conjunto, en forma de emparedado, se prensaba en una prensa marca Carver modelo 3889.^[3-5]

Los difusores de gas empleados para la fabricación de la MEA eran, de Papel Toray y Tela de Carbón con un espesor de 0.26 mm y 1 mm, respectivamente, y ambos eran de la marca Technoquip, y contenían 40wt % de Teflón, véase Figura 2.3.

A los difusores de gas se les aplicaba una pequeña capa de Nafion[®] (100 μ l + 1 ml alcohol etílico) antes de ser prensados, para que se adhieran a la membrana con la capa electrocatalítica.



Figura 2.3 Difusores utilizados para la preparación de MEAs

Por último se colocaban la membrana y difusores entre unas placas de acero inoxidable en forma de emparedado, y se prensaba, como ya se mencionó anteriormente. Las condiciones de prensado eran las siguientes:

- **Presión:** 2 Toneladas/cm²
- **Temperatura:** 275°F(135°C)
- **Tiempo:** 2 min.

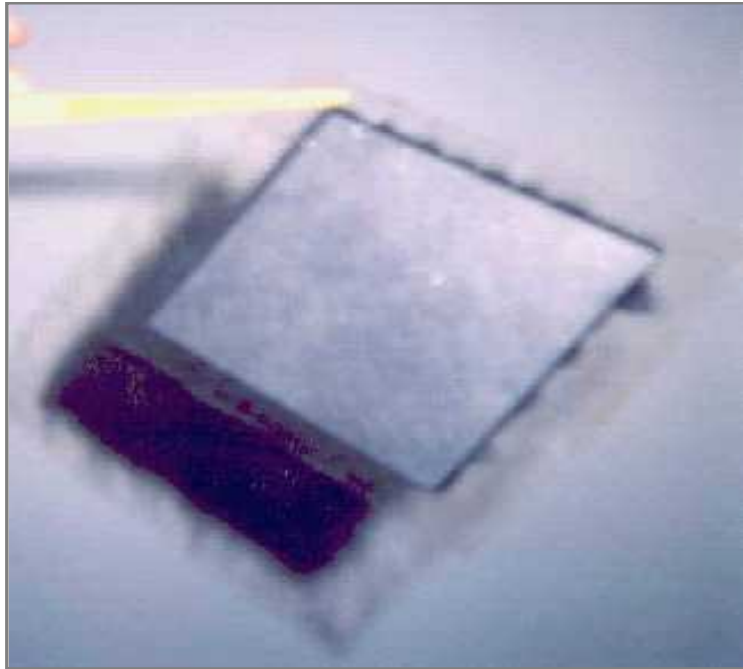


Figura 2.4 MEA fabricada por esta investigación.

Al terminar el proceso de prensado del MEA, Figura 2.4, se armaba la celda de combustible, con platos terminales de grafito, para medir las curvas de polarización^[6-8].

II.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE

El funcionamiento de la celda se puede dividir en 3 grandes subsistemas, que permiten el suministro de los reactivos y acondicionamiento de energía^[9].

1.- Subsistemas de generación, adecuado, almacenamiento y transporte de los gases. Este subsistema consistía en dos tanques de almacenamiento de Hidrógeno y Oxígeno con una grado de pureza de 4.5 Praxair® para los dos reactivos. El hidrógeno contenía concentraciones de 10 ppm de CO. Los tanques de almacenamiento contaban con una válvula de control y medición de presión, y los gases reactantes al salir del tanque se transportan mediante una tubería de Teflon® de ¼ de pulgada de diámetro.

2.- Subsistema de generación de electricidad

El subsistema de generación de electricidad consta de una celda combustible armada con platos de grafito como colectores de corriente de la marca ElectroChem, modelo EFC50-ST*. Además la celda fue armada con ensambles marca Electrochem*, y con los desarrollados en esta experimentación.

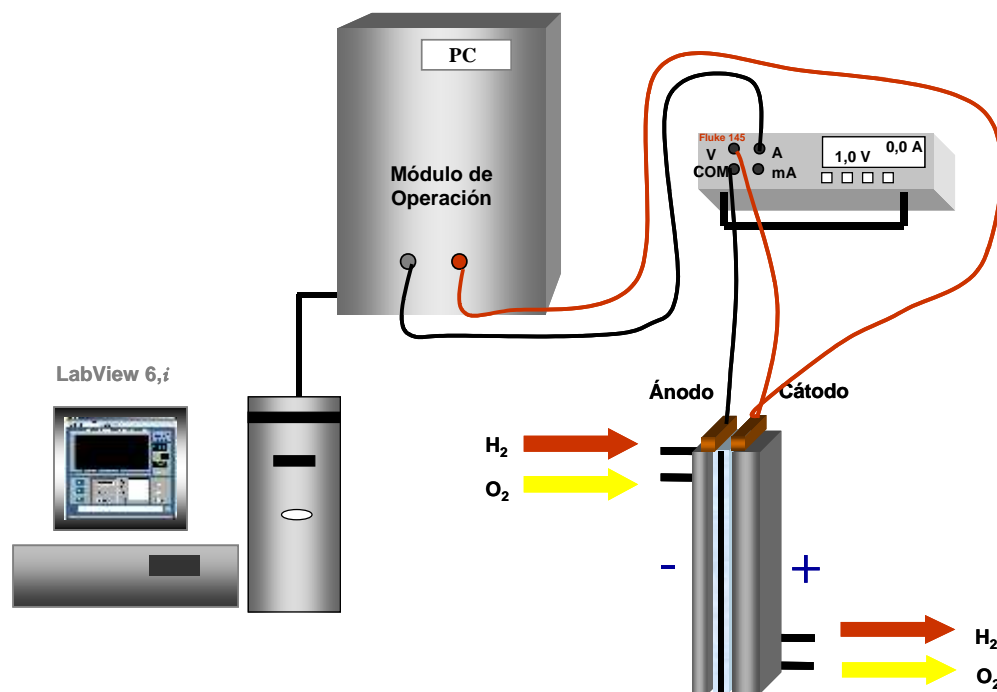


Figura 2.5 Diagrama de conexión del Módulo de Prueba (MP) a la celda de combustible, para realizar las curvas de polarización a la celda de combustible.

3. - Subsistema de carga o consumo de electricidad. Para este subsistema se emplea un MD (Módulo de pruebas) desarrollado en CIDETEQ^[2], que permite el control y consumo de la energía generada por la celda de combustible. La descarga de corriente era controlada por medio de un programa en LabVIEW® (6.1 de National Instruments).

* Características generales de la celda comercial ver Anexo II

II.3.1 Sistema de medición (Integración de subsistemas)

El circuito de descarga de corriente estaba constituida principalmente por el módulo de Pruebas (MP) CIDETEQ^[2] que demandaba corriente a la celda de combustible, por medio de una computadora, y con los multímetros, marca Fluke modelo 45, se registraban la corriente y el potencial de la celda ^[10,11]. Debido a las corrientes relativamente elevadas, los experimentos fueron realizados en modo galvanostático. Las curvas fueron obtenidas en estado estacionario; es decir, se aplicaba una corriente y se esperaba el tiempo suficiente hasta que se estabilizara el potencial.

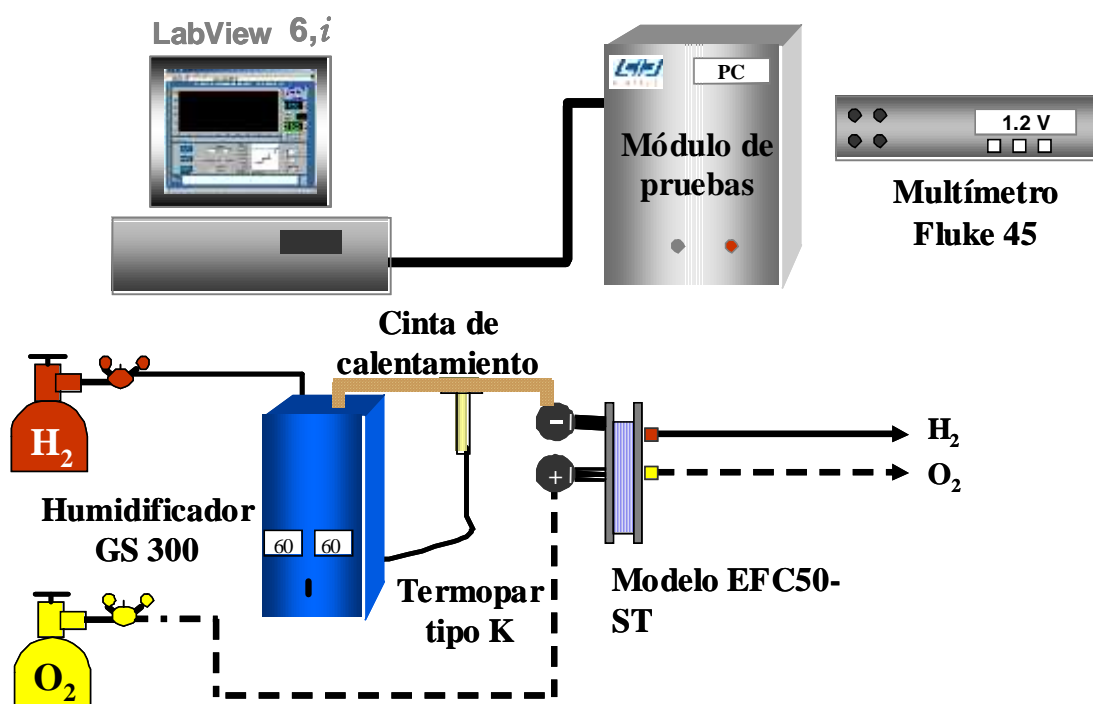


Figura 2.6 Diagrama de la integración de la celda de combustible tipo PEM con sus elementos periféricos.

En la Figura 2.6 se muestra un esquema del sistema experimental para descargar la corriente de la celda de combustible, demandando la corriente con el módulo de pruebas, y midiendo la respuesta voltaje. El hidrógeno se humidificaba y calentaba antes de llegar a la celda en el humidificador GS 300 marca ElectroChem, a la salida del mismo el gas se mantiene a la temperatura deseada calentando la tubería de acero inoxidable, con una cinta de calentamiento de fibra de vidrio, controlando la temperatura de ésta con un termopar tipo K. El oxígeno era administrado a la celda directamente del tanque de almacenamiento a temperatura ambiente ^[12].

II.4 DISEÑO EXPERIMENTAL DE EVALUACIÓN PARA LA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

Se empleó un diseño estadístico experimental^[13] para observar e identificar las causas de los cambios en los parámetros electrocinéticos del modelo de Srinivasan, y contar con una mayor confiabilidad de los datos, y menor tiempo de experimentación. Para la realización del diseño de experimentos[♦], así como para las operaciones estadísticas fue utilizado el programa JMP[®] VER. 4.04 Copyright[©] 1989-2001 SAS Institute Inc.

A priori se eligieron las variables de temperatura del humidificador a la entrada de la celda de combustible y de presión como las más importantes, por que en varios artículos se reportan que estas variables afectan el desempeño de la celda ^[14]. Para el estudio estadístico se debió de escoger valores límites máximas y mínimas de las variables, y estos se establecieron de acuerdo a los límites de operación que el proveedor especifica[♦], para no dañar la membrana o el equipo.

La temperatura máxima de operación de la celda es de 100°C, ya que a mayores temperaturas la membrana se deshidrata, y empieza su descomposición. Debido a lo anterior, el límite máximo escogido de descarga fue de 80°C. Y con respecto a la presión máximas y mínimas se escogieron de acuerdo a las consideraciones de un sistema abierto alimentando a la celda de combustible considerando que presión atmosférica es de uno y conectando inmediatamente un filtro donde la caída de presión es de hasta un 40% .En la Tabla I se muestran las variables seleccionadas y los límites superior e inferior empleados para el diseño experimental

[♦] Ver Anexo III

[♦] Características generales de la celda comercial Ver Anexo II

Tabla 2.1 Límites inferior y superior de las variables.

Variables	Límite inferior	Límite superior
Presión	5psi	7psi
Temperatura del humidificador	60°C	80°C

El diseño experimental elaborado para evaluar el efecto de las dos variables (temperatura del humidificador a la entrada de la celda de combustible y presión) en la curva de polarización, se muestra en Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Diseño experimental ortogonal.

Corrida	P(psi)	T_{Hum}(°C)
1	7	60
2	6	70
3	5	80
4	7	80
5	5	60
6	7	60
7	5	80
8	6	70
9	7	80
10	5	60
11	7	80
12	5	60
13	5	80
14	7	60
15	6	70
16	5	60
17	7	80
18	6	70
19	7	60
20	5	80

Diseño experimental ortogonal con tres niveles cada variable Estos diseños son ortogonales, lo cual significa que las estimaciones de los efectos no se correlacionan, es decir, si se elimina un efecto en el análisis, los valores de las otras estimaciones permanecen iguales en la respuesta.

En el diseño obtenido se incluye además un punto central (6,70). La adición de los puntos centrales es útil para verificar la posibilidad de que la relación entre una respuesta y las variables presenten curvatura y para reducir el error de predicción en el centro de la región de los factores.

REFERENCIAS

- [1] Los Alamos National Laboratory Home page 31 July 2000. Available from World Wide Web: www/ion-power.com/naion/naif001.html. Last retrieved on 2 November 2001
- [2] Vallejo O. "*Diseño y construcción de una monocelda de combustible de membrana intercambiadora de protones.*" (Tesis, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 2003)
- [3] V. Mehta, J. S. Cooper, J. Power Sources 114 (2003) 32-53
- [4] B.Bañar, A. Hodson, J.Kolde, D. Zurkerbrod, US patent 5,547,551 20 August 1996
- [5] D. Schulz, US, patent 4,014,725 29 de March (1977)
- [6] E. Gulzon, M. Schulze, N. Wagner T. Kaz R. Reissner, G. Steinhilber, A J. Power Sources 86 (2000) 352-362.
- [7] S. Gottesfeld, M. Wilson, J. Electrochem, Soc. 139 (1992)
- [8] S. Gottesfeld, M Wilson, J. Appli. Electrochem. 22 (1992) 1-7
- [9] J. Moreira A, L Ocampo. P., J. Sebastián, R.H. Castellanos y U. Cano Metodología para los diseño de sistemas de celdas de combustible de pequeña potencia y aplicaciones autónomas AQC 18-01.
- [10] S.Gottesfeld, T. Zawodzinski, Adv. Electrochem. Sci. Eng. 5 (1997)195-301
- [11] Los Alamos National Laboratory Home page. Web. www.Ott.doe.gov/pdfs/contractor.pdf. (2001)
- [12] Yong W. R, Omourtag A. Velez and S Srinivasan, J. Electrochem Soc, 141 8 (1994)
- [13] Montgomery D.C *Diseño y Análisis de Experimentos*. Editorial. Iberoamericana, México DF (1991).
- [14] W. Lee and J. Van Zee Presentado en 1999 International Mechanical Engineering Congress & Exposition Nashville, TN – November 14 – November 19, 1999 *Effect of humidity on PEM fuel cell performance*.

Capítulo III.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la experimentación que consisten principalmente en curvas de polarización, realizadas como se describió en el Sección II.3.1

La primera fase experimental consistía en obtener la respuesta de la monocelda compuesta con un ensamble (MEA) comercial de marca ElectroChem, para determinar cómo influían las variables temperatura y presión en los parámetros electrocinéticos b (pendiente de Tafel) y R (Resistencia total de la celda) del modelo de Srinivasan^[1]. En la literatura se reporta que el parámetro b está determinado por la reacción de reducción de oxígeno (RRO), ya que la cinética de esta reacción es lenta. En estudios voltamétricos b varía desde $-120 \text{ mV década}^{-1}$ hasta $-60 \text{ mV década}^{-1}$ para RRO sobre electrodos de Pt, Otro parámetro electrocinético importante es la densidad de corriente de intercambio (i_0), que se puede obtener a partir del potencial de circuito abierto[^]. Si el valor de los potenciales de circuito abierto es cercano a un 1V, la corriente de intercambio estará alrededor de 10^{-7} - 10^{-6} Acm^{-2} [2]. Por último tenemos el valor de R (resistencia total de la celda de combustible), la cual nos indica generalmente la suma de resistencias presentes en la celda.

La segunda parte de la experimentación consistía en realizar una curva de polarización de una monocelda armada con un ensamble (MEA) desarrollado en esta investigación, para determinar nuestra habilidad para la manufactura de los mismos.

[^] Ver Anexo I

III.2 EVALUACIÓN DEL ENSAMBLE COMERCIAL (ELECTROCHEM)

Las curvas de polarización de la celda de combustible armada con un ensamble de la marca ElectroChem[♦], se presentan en las Figuras 3.1. Las curvas de polarización se realizaron según el diseño experimental presentado en el Sección II.4. Se observa que la respuesta de la descarga es similar en todas las condiciones estudiadas, no existe una diferencia significativa de desempeño al variar presión y temperatura. La corriente entre 0.5 y 0.6 V fue de 1200 mA, o 24 mA cm⁻² en promedio.

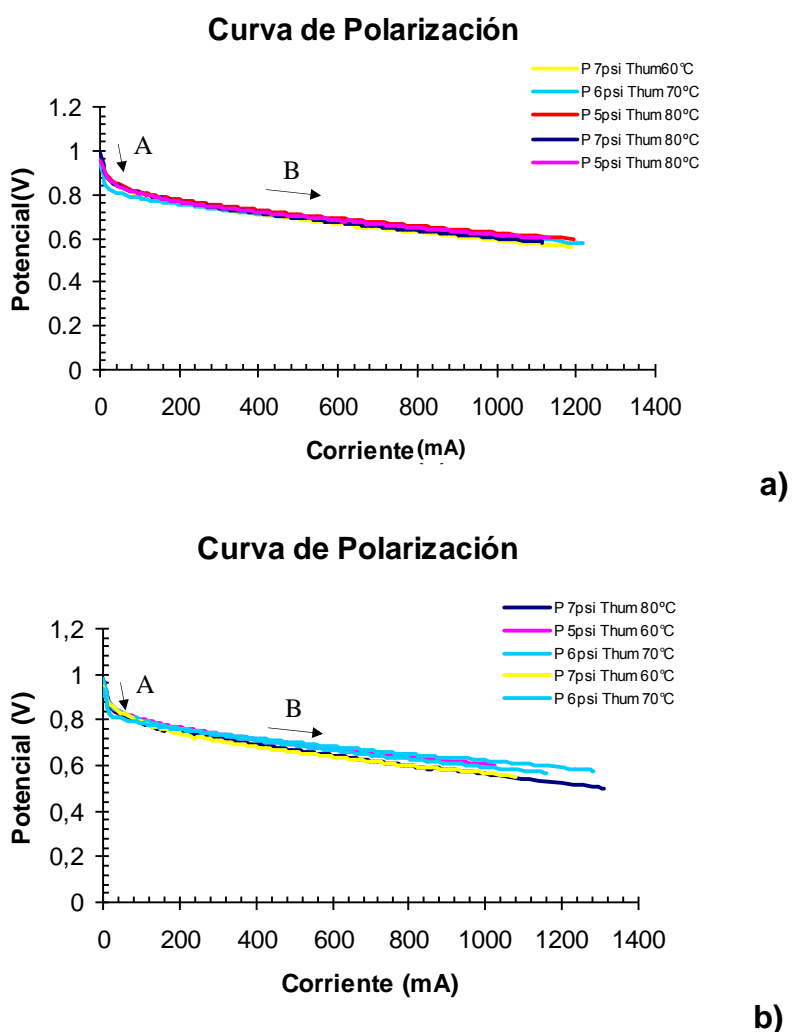


Figura 3.1 Curvas de polarización de una monocelda con un ensamble de la compañía ElectroChem, correspondientes al bloque 1(a) y 2(b), del diseño experimental variando las condiciones de presión y temperatura.

[♦]Ver Anexo II

Lo anterior indica que existe, en relación a lo reportado en literatura, una baja corriente, lo cual se explica por que el hidrógeno utilizado contiene trazas de impurezas (como monóxido de carbono), la presión aplicada a la celda de combustibles baja, y además no se le calientan las placas de terminales de la monocelda, por lo que la temperatura interior será baja.

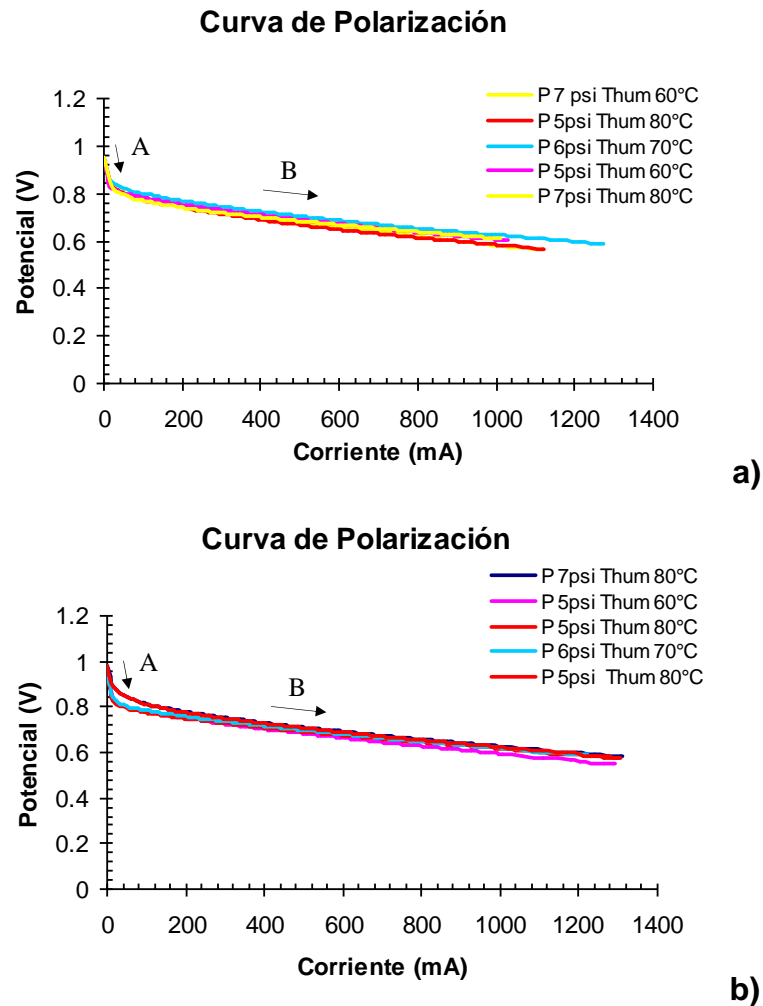


Figura 3.2. Curvas de polarización de una monocelda con un ensamble de la compañía ElectroChem, correspondientes al bloque 3(a) y 4(b) del diseño experimental variando las condiciones de presión y temperatura.

La zona de activación (A) y la óhmica (B) de las curvas de polarización, Figura 3.2, muestran un comportamiento similar para todas las condiciones estudiadas. Consideramos que la variación de presión no es lo suficientemente grande para observar un mayor desempeño de la celda, aunque se esté variando la temperatura.

Las pequeñas diferencias observadas en el desempeño de la celda de combustible en las condiciones estudiadas, pueden deberse a la diferencia de humectación de la membrana, ya que es necesario recordar que en un bloque de experimentación se realizaban varias curvas de polarización en diferentes condiciones, con lo cual pruebas intermedias podían tener una buena humectación de la membrana, a diferencias de las primeras. Esta situación también podía influir en que las últimas curvas de polarización, los canales de platos bipolares no lograban drenar el agua formada, como fue observado al desarmar la celda unitaria. Sin embargo consideramos que en general el desempeño de la celda unitaria es el mismo debido a la baja presión de entrada de los gases, y la presencia de impurezas que envenena al Pt. En la Figura 3.3 se observa que los valores de potencias máximas obtenidas varían desde 0.012 y 0.015 W/cm².

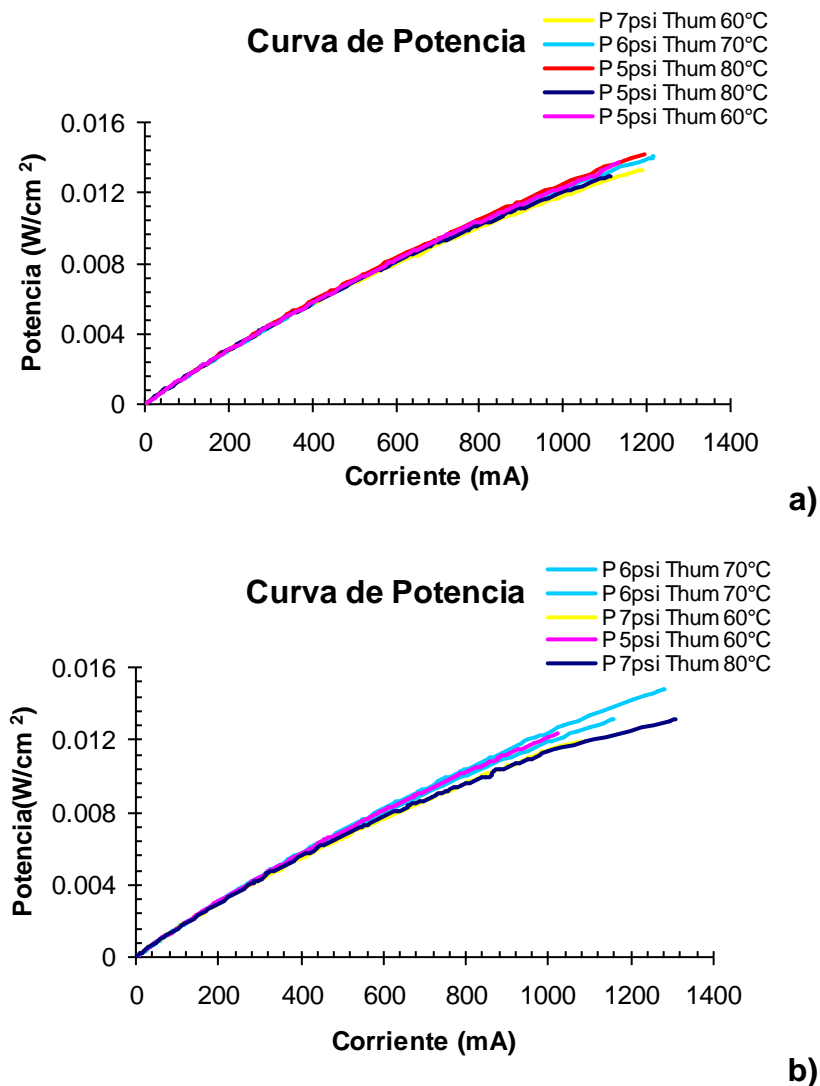
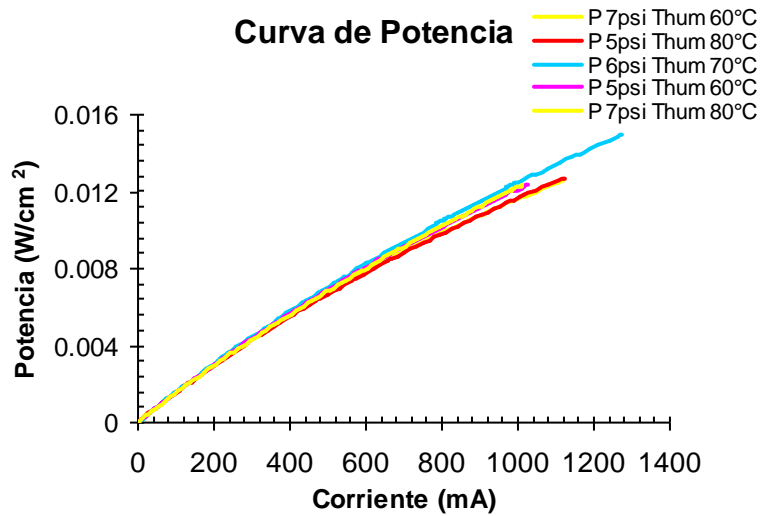
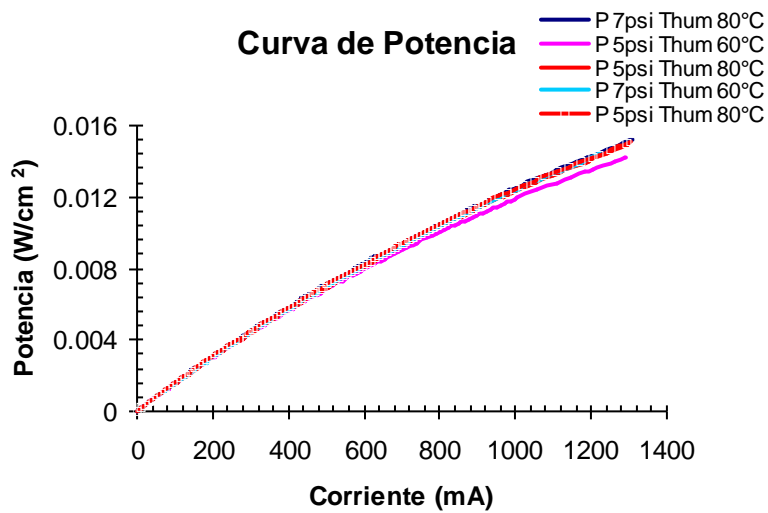


Figura 3.3. Curvas de potencia de una monocelda con un ensamble de la compañía ElectroChem, correspondientes al bloque 1(a) y 2(b) del diseño experimentos variando las condiciones de presión y temperatura



a)



b)

Figura 3.4. Curvas de potencia de una monocelda con un ensamble de la compañía ElectroChem, correspondientes al bloque 3(a) y 4(b) del diseño experimentos variando las condiciones de presión y temperatura.

III.3 ANÁLISIS DE PARÁMETROS ELECTROKINÉTICOS Y ESTADÍSTICOS

Se calcularon los parámetros electrocinéticos para las curvas de polarización correspondientes para cada corrida, por medio de la ecuación de Srinivasan, ver Capítulo I Sección I.5. Los parámetros electrocinéticos b y R del modelo de Srinivasan calculados a partir de las curvas experimentales se muestran en la Tabla 4.1. El potencial de circuito abierto (OCP) se encuentra en el rango de ensambles aceptables (1 a 0.8V), e indica que no existen problemas de cruzamiento de los gases por la membrana, cortos eléctricos o corrosión del carbón [3]. La pendiente de Tafel (b) obtenida está en el rango de valores característicos para Pt disperso en Vulcan XC-72 [4], e indican una buena calidad de ensamble comercial estudiado, y según la literatura está determinada principalmente por la lenta cinética de la reacción de reducción de oxígeno. La densidad de corriente de intercambio (i_0) estimada con la curva de polarización del ensamble, es similar a la obtenida en la literatura [3], y corresponde a la reacción de reducción de oxígeno. El parámetro de resistencia no se compara con el encontrado en la literatura, ya que el ajuste en este trabajo considera la resistencia total no incluyendo el área, sin embargo este parámetro nos permitirá comparar entre los ensambles estudiados.

En la Tabla 4.1 se muestran los valores de la densidad de corriente a 0.8 V, y en comparación de otras curvas de polarización, estudiadas por otros investigadores [5-6] a mayores presiones, tenemos 15 a 20 veces menos corriente. La baja corriente drenada por la celda de combustible se explica debido a la baja presión, pero además a la falta de calentamiento del oxígeno y de los platos de la celda, y a la presencia de monóxido de carbono. Por lo que concluimos que se deberá dar energía al sistema en forma de calor y operar a mayores presiones, pero sobre todo operar con hidrógeno sin impurezas. La corriente máxima del ensamble ElectroChem se obtiene a voltajes de 0.5 V, lo que obligaría a tener un arreglo eléctrico de las celdas en serie para tener un voltaje de aplicación práctica.

Tabla 3.1 Parámetros Electrocinéticos del ensamble de la compañía ElectroChem.

Corrida	Presión de gas		Eo (V)	Parámetros Electrocinéticos			Corriente		Potencia (W/cm ²)
	H ₂ /O ₂ (psi)	T _{hum} (°C)		b (V/dec)	R (h)	i ₀ (A/cm ²)	i _{0,8V} (mA/cm ²)	i _{max} (mA)	
1	7	60	0.965	0.076	0.14	2.46E-05	1.88	1116	0.0130
2	6	70	0.9375	0.069	0.11	4.42E-06	1.3	1216	0.0140
3	5	80	0.9813	0.078	0.12	8.42E-05	2.54	1190	0.0142
4	7	80	0.9782	0.086	0.15	1.05E-04	1.2	1310	0.0131
5	5	60	0.9655	0.074	0.13	3.66E-05	1.92	1024	0.0121
6	7	60	0.9392	0.071	0.14	7.95E-06	0.92	1117	0.0125
7	5	80	0.9491	0.08	0.12	3.82E-05	0.96	1120	0.0126
8	6	70	0.9314	0.06	0.12	2.00E-06	1.48	1274	0.0149
9	7	80	0.982	0.078	0.12	6.83E-05	2.5	1309	0.0150
10	5	60	0.9365	0.071	0.12	2.77E-06	1.84	1290	0.0142
11	7	80	0.9868	0.084	0.13	7.87E-05	2.1	1115	0.0129
12	5	60	0.9584	0.071	0.12	2.23E-06	2.08	1132	0.0136
13	5	80	0.9811	0.083	0.13	1.16E-04	1.74	1160	0.0131
14	7	60	0.9427	0.072	0.16	9.11E-06	1.48	1078	0.0110
15	6	70	0.9339	0.066	0.11	5.04E-06	0.88	1280	0.0148
16	5	60	0.9406	0.072	0.11	1.39E-05	0.88	1028	0.0123
17	7	80	0.955	0.086	0.08	3.23E-08	0.76	1013	0.0123
18	6	70	0.9212	0.066	0.1	3.62E-05	0.66	1301	0.0149
19	7	60	0.9214	0.061	0.11	1.02E-06	1.08	1220	0.0144
20	5	80	0.9836	0.08	0.12	1.10E-04	2.08	1304	0.0150

III.3.1 Análisis Estadísticos

La serie de 20 experimentos, Tabla 3.1, involucró la variación simultánea de presión y temperatura para determinar su influencia sobre b (pendiente de Tafel) y R (Resistencia total de la celda). En el análisis estadístico se descartaron los datos de las corridas 17 y 19 del diseño experimental, debido a que en estos el tiempo de estabilización del OCP fue mucho mayor que en todos los otros experimentos, se lo atribuimos a que después de realizar varios experimentos la producción de agua en de la celda inundaba las canales del campo de flujo, por lo que no permitía que el reactivo llegara a la capa electrocatalítica (electrodo) y causó una gran inestabilidad del OCP.

En la Figura 3.5 se presentan la variación del parámetro electrocinético b con la presión P (psi) y la temperatura $T_{\text{hum}}(^{\circ}\text{C})$. En el gráfico no se observa una tendencia, por lo que se acudió a realizar un análisis del diseño experimental, para determinar la influencia las dos variables sobre los parámetros.

En la Figura 3.6 se presentan la variación del parámetro electrocinético de R con la presión P (psi) y la temperatura $T_{\text{hum}}(^{\circ}\text{C})$, y no se observa un comportamiento definido, por lo que se recurrió a un análisis estadístico para encontrar la influencia de la variables sobre el parámetro R .

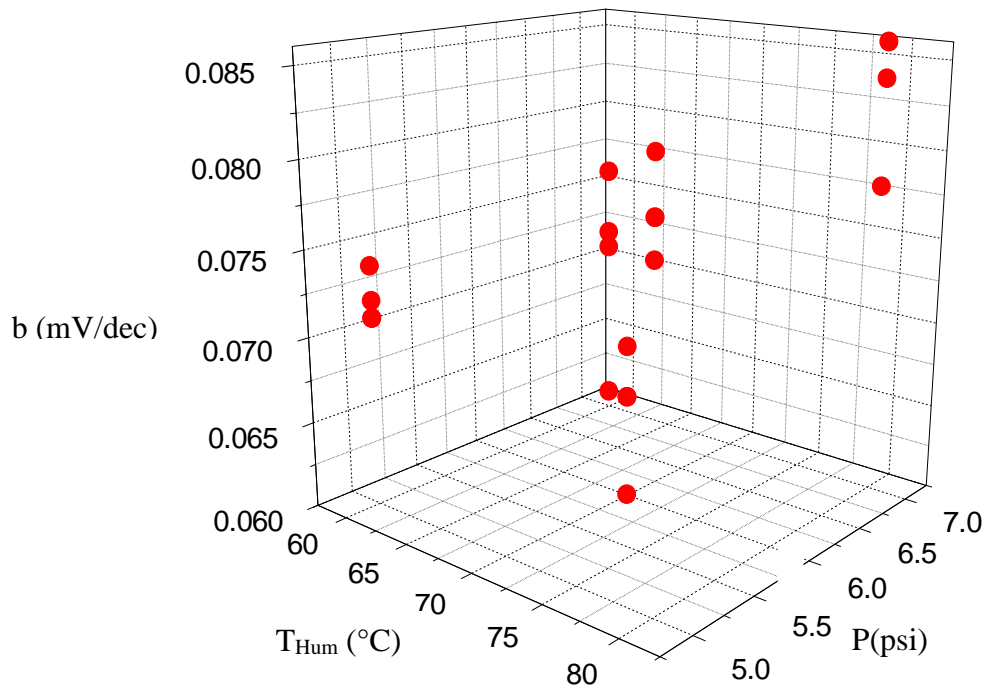


Figura 3.5 Datos obtenidos del modelo Srinivasan del parámetro electrocinético b (mV/dec) con respecto a las variables P (psi) y T_{Hum} (°C).

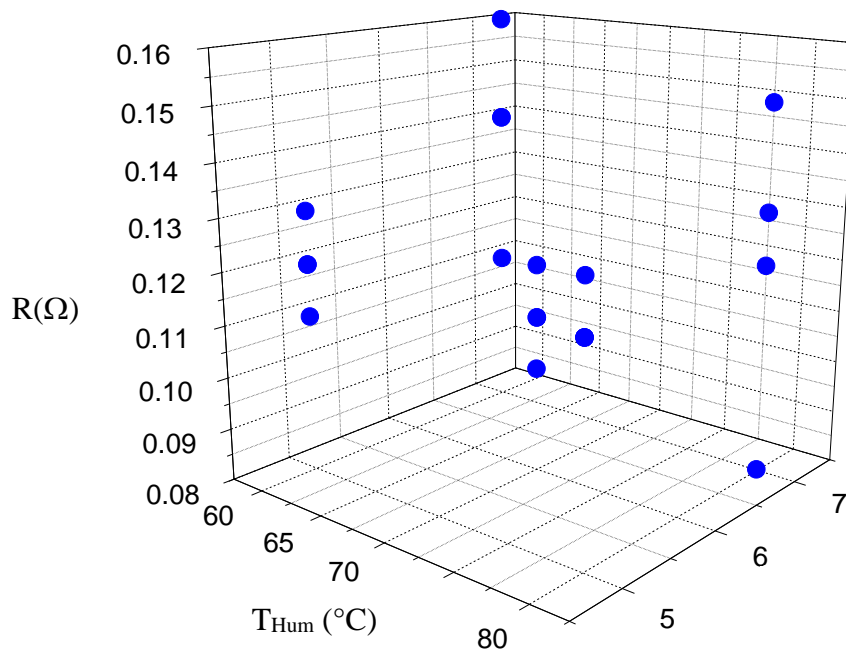


Figura 3.6 Datos obtenidos del modelo Srinivasan del parámetro electrocinético R (Ω) con respecto a las variables P (psi) y T_{Hum} (°C).

III.3.2 Análisis estadísticos de las variables del sistema con respecto a los parámetros electrocinéticos

La variación de b y R con las dos variables fue estudiada con modelos o ecuaciones empíricas. Los modelos consideraban solamente el efecto de la temperatura, el efecto de la presión, o ambos, es decir, si existía un efecto combinado del producto presión-temperatura. En las siguientes secciones se presentan únicamente los modelos que tuvieron los mejores ajustes para los gráficos de las Figura 3.5 y 3.6. Los parámetros de ajuste de los modelos estadísticos fueron el coeficiente de determinación R^2 , y el coeficiente de determinación R^2 ajustado. Estos parámetros indicaban la cercanía del ajuste del modelo estadístico con los datos, y nos permitió escoger los modelos de mejor ajuste.

III.3.2.1 Análisis Estadísticos para el parámetro electrocinético b

El estudio estadístico realizado para el parámetro electrocinético b con las variables temperatura, presión o una combinación de ambas, determina que la única variable que tiene influencia en la respuesta es la temperatura del humidificador. El modelo de mejor ajuste se muestra en la Ecuación 1, sin embargo el bajo valor de los parámetros de ajuste (Tabla 3.2) indica que este modelo sólo es cualitativo, y que a pesar de que los cambios de temperatura y presión son pequeños, la temperatura tiene gran influencia en la zona de activación..

$$b=0.0625+0.00442*((T-70)/10)+((T-70)/10)*((T-70)/10)*0.0116) \quad \text{Ec. (1)}$$

Tabla 3.2 Parámetros de ajuste del modelo encontrado en el análisis para b con respecto a la variable T_{hum} .

r^2	0.8505
R^2 Ajustada.	0.8306
Raíz del cuadrado medio del error	0.002
Media de la respuesta	0.0742
Muestras	18

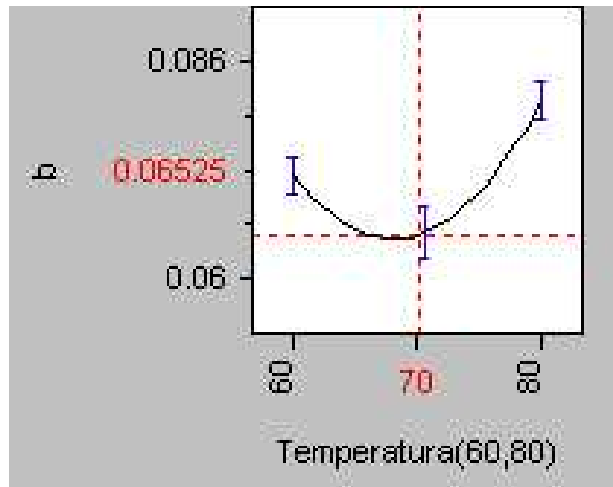


Figura 3.7 Perfil de predicciones del parámetro electrocinético b con respecto a la variable temperatura del humidificador.

El gráfico que resulta de utilizar el modelo cuadrático de la Ecuación 1 se puede observar en la Figura 3.7. Este gráfico se puede usar como un perfil de predicciones del modelo, es decir, sirve para predecir qué b se obtendrá a una temperatura dada, sin embargo no resulta confiable utilizarlo de esta manera dado los bajos valores de los parámetros de ajuste. A pesar de lo anterior podemos especular que el comportamiento de b con la temperatura se debe a la suma de varios factores, uno es que al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de reacción, el otro será el gradiente de temperatura entre la placa terminal el difusor y la capa electrocatalítica, otro será la humectación de membrana, siendo sumamente difícil saber como interactúan estos factores.

III.3.2.2 Análisis Estadísticos para el parámetro electrocinético R

En la respuesta al parámetro electrocinético R , se encuentra que el mejor modelo encontrado de ajuste considera solamente como variable a la presión, y se muestra en la Ecuación 2. A pesar del bajo valor de los parámetros de ajuste (Tabla 3.3) lo calificamos de aceptable, ya que solamente deseamos conocer cualitativamente cual es la variable que influye mas sobre el parámetro electrocinético de R .

$$R = 0.11 + 0.00937 * (P - 6) + (P - 6) * (P - 6) * 0.02062 \quad \text{Ec. (2)}$$

Tabla 3.3 Parámetros de ajuste del modelo para R con respecto a la variable presión.

r^2	0.6136
R^2 Ajustada.	0.5621
Raíz del cuadrado medio del error	0.0999
Media de la respuesta	0.125
Muestras	18

El parámetro R engloba varios factores, todos los contactos entre los componentes en el interior de la celda. Por lo tanto es difícil otorgarle una explicación física a su ajuste, pero consideramos que determina la calidad de los materiales y los contactos de estos. El comportamiento de b y R son dos parámetros que tienen efecto por separado a los dos variables que se estudiaron en el sistema, para el valor de R el ajuste es muy pobre, y sólo muestra influencia por la variable presión, y para el parámetro b solamente está influido por la temperatura.

El perfil de predicciones del parámetro electrocinético R con respecto a la variable presión, se presenta en la Figura 3.8. Es muy aventurado especular sobre las causas de la variación de R con la presión, sin embargo pensamos que la forma cuadrática observada se deba a que la resistencia debido al agua formada y no drenada, sea un fenómeno observado simultáneamente a la disolución del oxígeno en esta agua. La forma en que estas resistencias actúan, no es posible determinarla con los datos de esta investigación.

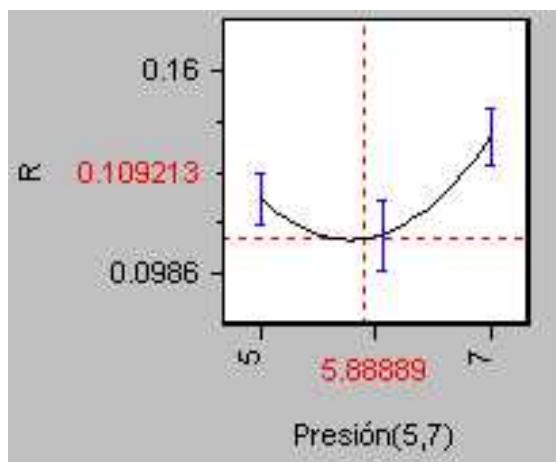


Figura 3.8 Perfil de predicciones del parámetro electrocinético R con respecto a la variable presión.

En la Tabla 3.4 se presentan los valores de la b_{exp} y R_{exp} , que se obtienen directamente de la ecuación de Srinivasan, y en las siguientes columnas se obtiene los valores de b_{mod} y R_{mod} del análisis estadísticos junto con el intervalo de incertidumbre, donde observamos que los valores de b_{exp} y R_{exp} se encuentran dentro del rango de los valores de incertidumbre, lo cual indica que el modelo reproduce aunque sea de manera cualitativa la influencia de las variables solo estos parámetros.

Tabla 3.4 Parámetros Electrocinéticos del ensamble de la compañía ElectroChem obtenidos por el ajuste del análisis estadístico.

Corrida	Presiones de gas		Parámetros electrocinéticos			
	H ₂ /O ₂	T _{hum}	b _{exp}	R _{exp}	b _{mod}	R _{mod}
	(psi)	(°C)	(V/dec)	(h)	(V/dec)	(h)
1	7	60	0,076	0,14	0,072 ± 0,0065	0,14 ± 0,022
2	6	70	0,069	0,11	0,065 ± 0,0068	0,11± 0,023
3	5	80	0,078	0,12	0,081 ± 0,0065	0,12± 0,022
4	7	80	0,086	0,15	0,081 ± 0,0065	0,14± 0,022
5	5	60	0,074	0,13	0,072 ± 0,0065	0,12 ± 0,022
6	7	60	0,071	0,14	0,072 ± 0,0065	0,14 ± 0,022
7	5	80	0,08	0,12	0,081 ± 0,0065	0,12± 0,023
8	6	70	0,06	0,12	0,065 ± 0,0065	0,11± 0,022
9	7	80	0,078	0,12	0,081 ± 0,0065	0,14 ± 0,022
10	5	60	0,071	0,12	0,072 ± 0,0065	0,12 ± 0,022
11	7	80	0,084	0,13	0,081 ± 0,0065	0,14 ± 0,022
12	5	60	0,071	0,12	0,072 ± 0,0065	0,12 ± 0,022
13	5	80	0,083	0,13	0,081 ± 0,0065	0,12± 0,022
14	7	60	0,072	0,16	0,072 ± 0,0065	0,14 ± 0,022
15	6	70	0,066	0,11	0,065 ± 0,0068	0,11 ± 0,023
16	5	60	0,072	0,11	0,072 ± 0,0065	0,12 ± 0,022
17	7	80	0,086	0,08	0,081 ± 0,0065	0,14 ± 0,022
18	6	70	0,066	0,1	0,065 ± 0,0068	0,11± 0,023
19	7	60	0,061	0,11	0,072 ± 0,0065	0,14 ± 0,022
20	5	80	0,08	0,12	0,081 ± 0,0065	0,12 ± 0,022

III.4 MEDICIONES CON BASE EN EL MODELO DE AJUSTE PARA LOS PARÁMETROS ELECTROKINÉTICOS DE b Y R

Se realizaron una serie de experimentos para determinar si los modelos encontrados en el análisis estadístico, describen aunque sea cualitativamente el comportamiento de la celda en el rango de variación de temperatura y presión estudiadas. Por lo anterior se realizaron mediciones que no incluían los valores de las variables del cuadro de experimentación obtenido con el diseño experimental, y se gráfico el comportamiento de todo el conjunto de datos para verificar si la tendencia se mantiene.

III.4.1 Modelo de ajuste para el parámetro electrocinético de “b”

Las curvas de polarización fueron realizadas para comprobar la Ecuación 1, y sus resultados se presentan en la Figura 3.9. Las condiciones utilizadas para obtener las curvas de polarización fueron de temperaturas de 65°C y 75°C, y a presión constante de 5 psi, ya que se observa que este parámetro no influye sobre éste parámetro electrocinético.

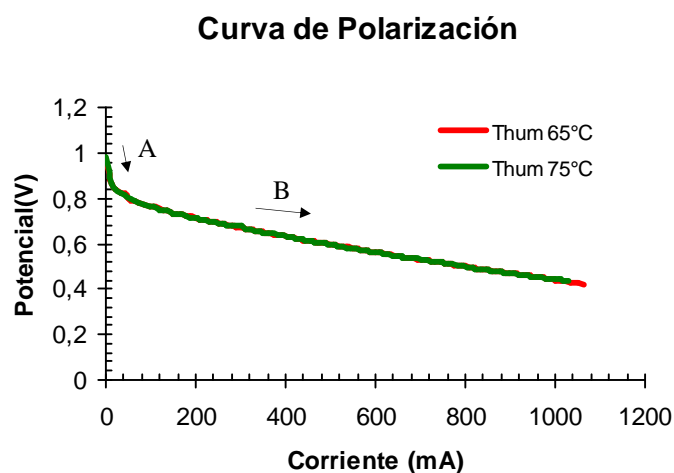


Figura 3.9 Curvas de polarización de una celda unitaria con los ensambles de la marca ElectroChem. Las curvas fueron realizadas a una presión de 5 psi y una temperatura de 65°C y 75°C.

En las curvas de polarización experimentales que se obtuvieron para las dos variables de temperatura de 65°C y 75°C, se observa que el OCP es mayor a la

temperatura de 75°C en comparación a la temperatura de 65°C (ver Tabla 3.5), suponemos que la temperatura esta favoreciendo a la reacción de reducción de oxígeno en el equilibrio. La zona de activación (A) y la óhmica (B) son iguales a las dos temperaturas, así que el cambio de temperatura no es significativo para los procesos que ocurren en la celda. Los parámetros electrocinéticos y de corriente se obtuvieron de la curva de polarización se muestran en la Tabla 3.5. Se observa que el parámetro electrocinético b experimental difiere en un 20% con respecto al dato arrojado por el modelo de ajuste, esto se lo podemos atribuir a los experimentos de la Tabla 3.1 se realizaron en el mes de septiembre trabajando a temperatura ambiente alrededor de 25-30°C y los experimentos de comprobación se realizaron hasta el mes de Diciembre trabajando a temperatura de (5-10°C), resultando esté un factor muy importante en la reproductividad de los resultados, como se puede observar en la Tabla 3.5 el parámetro R debe ser semejante a los que se reportaron en la Tabla 3.1, suponemos que el factor temperatura ambiente también es predominante, para los experimentos ya el valor de R aumenta al doble, porque la temperatura ambiente fue tan baja que la membrana se encoge demasiado, y se ve reflejado en el valor de R de las pruebas de comprobación.

Tabla 3.5 Comprobación del modelo ec. (1) con respecto a los datos experimentales para el parámetro electrocinético de b , presión constante de 5 pis.

T_{Hum} (°C)	E_o (V)	Parámetros Electrocinéticos			Corriente			
		b (V/dec)	b (Mod) (V/dec)	R (h)	i_o (A/cm ²)	$i_{0,8V}$ (mA/cm ²)	i_{max} (mA)	W/cm^2
65	0.967	0.088	0.066±0.0065	0.26	3.66x10 ⁻⁵	1.1	1031	0.012
75	0.983	0.096	0.070±0.0065	0.26	8.24X10 ⁻⁵	1.05	1065	0.013

En la grafica de la Figura 3.10 se comparan los valores del parámetro b de los datos experimentales, con respecto a los valores obtenidos de la ecuación 1. Se observa que el modelo describe cualitativamente el comportamiento.

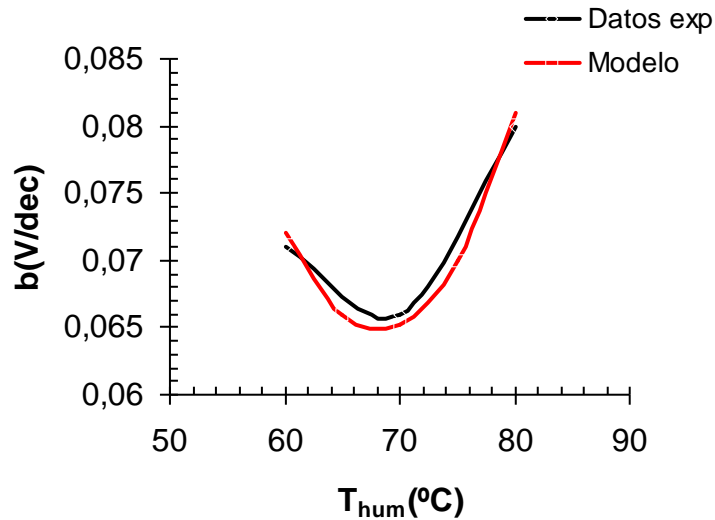


Figura 3.10 Curvas del ajuste del modelo de b con respecto a los datos experimentales de los ensambles de la marca ElectroChem.

III.4.2 Modelo estadístico para el parámetro electrocinético de R

Las curvas de polarización, que se presentan en Figura 3.11, se determinaron variando la presión (5.5 y 6.5 psi), a una temperatura constante (65°C), porque la ecuación del modelo de predicción de R , indica que esta variable es sensible solamente a la presión..

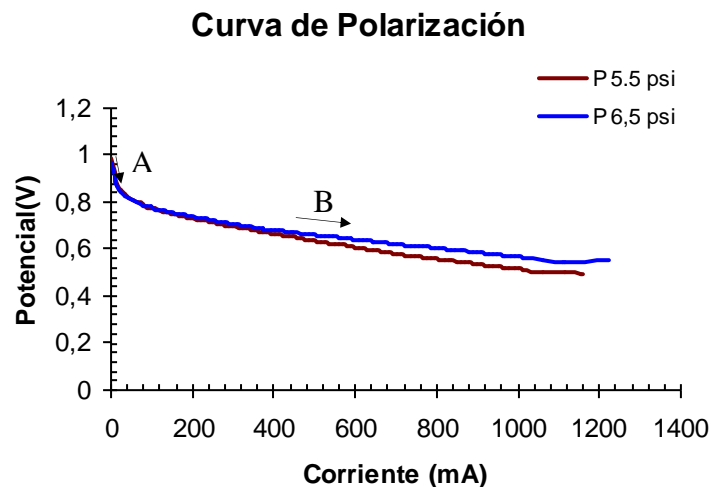


Figura 3.11 Curvas de polarización de una celda unitaria con los ensambles de la marca ElectroChem. Las curvas fueron realizadas a una presión de 5.5 y 6.5 psi y una temperatura constante de 60°C.

Las curvas de polarización experimentales, son casi idénticas en la zona de activación (A), y en la zona óhmica (B) se observa que la pendiente aumenta cuando aumentamos la presión, de 6.5psi a 7.5 psi. Los parámetros electrocinéticos y de corriente que se obtuvieron de la curva de polarización se muestran en la Tabla 3.6. Se observa que el modelo predice el orden de magnitud de la resistencia, pero varía en un 56%, por lo consideramos que el modelo solamente predice cualitativamente el comportamiento de R . Otra comprobación de que el modelo al menos reproduce cualitativamente el comportamiento, se puede observar en la Figura 3.12, donde se comparan los datos experimentales con respecto a la modelo de ajuste, observando que en ambos un comportamiento cuadrático.

Tabla 3.6 Comprobación del modelo ec. (2) con respecto a los datos experimentales para el parámetro electrocinético de R

Presión		Parámetros Electrocinéticos			Corriente			
H ₂ /O ₂ (psi)	E ₀ (V)	b (V/dec)	R (h)	R(Mod) (h)	i ₀ (A/cm ²)	i _{0.8V} (mA/cm ²)	i _{max} (mA)	(W/cm ²)
5.5	0.99	0.059	0.56	0.35±0.022	8.24x10 ⁻⁵	1.12	1158	0.0121
6.5	0.98	0.059	0.46	0.37±0.022	1.10X10 ⁻⁵	1.15	1240	0.0126

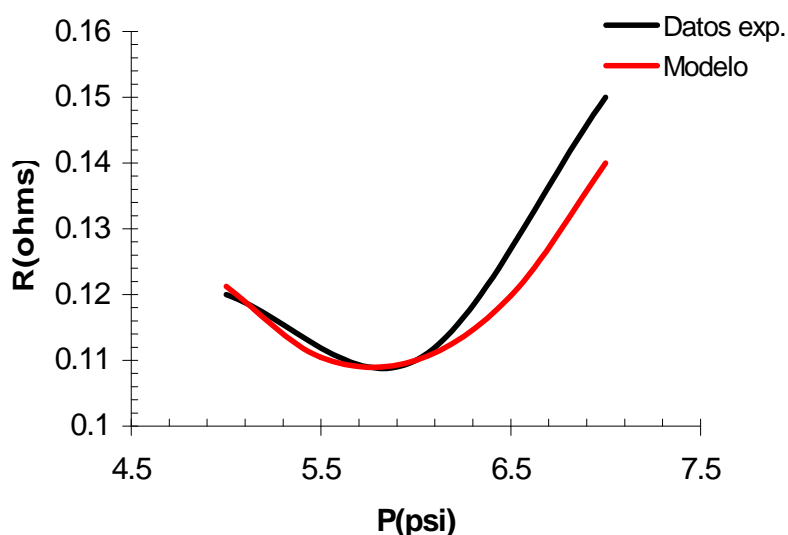
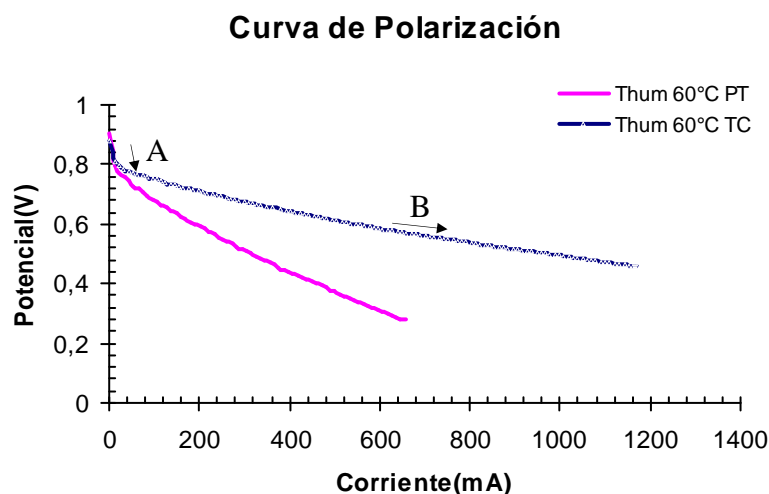
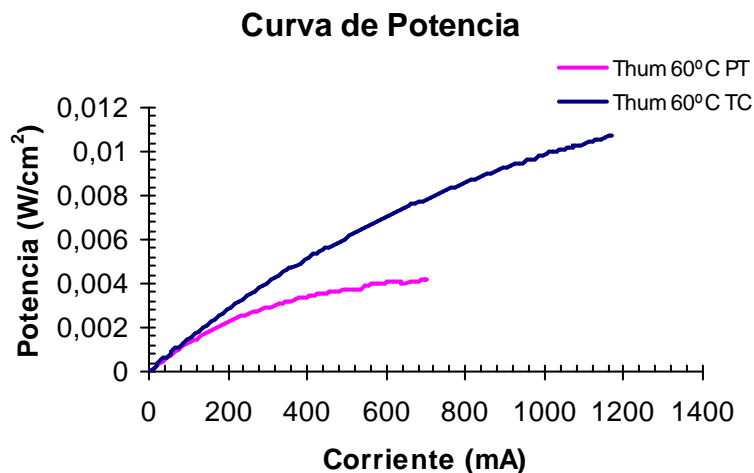


Figura 3.12 Curvas del ajuste del modelo de b con respecto a los datos experimentales de los ensambles de la marca ElectroChem.

III.5 EVALUACIÓN DE LA CELDA UNITARIA CON EL ENSAMBLE MEMBRANA-ELECTRODO ELABORADO EN ESTA INVESTIGACIÓN

La evaluación de los ensambles elaborados en esta investigación se realizó solamente con una presión constante de 5 psi y variando la temperatura, ya que consideramos que el parámetro R , que solo es sensible a la presión, nos permitirá comparar nuestra habilidad para construir ensambles, es decir, si la presión variará no podríamos distinguir en R entre el efecto de esta variable, y el efecto de cambiar de difusor de gas (tela o papel de carbón). Además consideramos que el parámetro b , nos indicaría la calidad de la capa electrocatalítica, que depende del método de preparación, así podremos comparar nuestro método con el de los ensambles comerciales. Las curvas de polarización de los dos ensambles ánodo–membrana–cátodo, que se elaboraron en este estudio, con diferentes difusores se presentan en la Figura 3.13. Se observa que los ensambles construidos con Tela de carbón tienen un desempeño mejor, que los elaborados con papel Toray, creemos que no se puede afirmar que un difusor fuese mejor que otro, sino que el método de calentamiento y prensado usado permite una mejor adhesión de la tela de carbón.

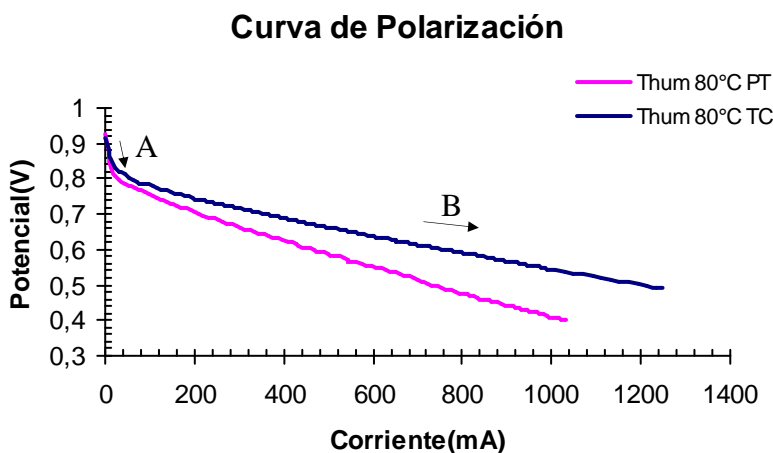




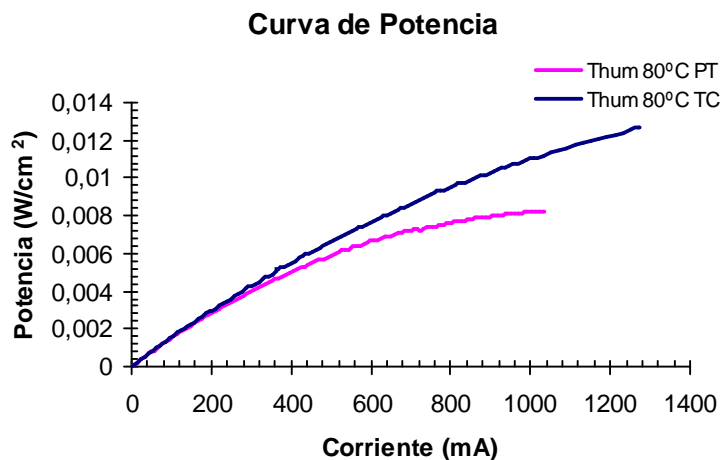
b)

Figura 3.13 Curvas de polarización y potencia de una celda unitaria con los ensambles elaborados en esta investigación. Los ensambles utilizaban como difusor papel Toray (PT) o Tela de carbón (TC). Las descargas fueron realizadas a una presión de 5 psi y una temperatura del humidificador de 60°C.

La potencia desarrollada por los ensambles elaborados en esta investigación varía bastante dependiendo del difusor, y para el caso de Tela de carbón se observa que la celda puede alcanzar una potencia similar a la provista por la celda que utiliza ensambles de ElectroChem. Las potencias obtenidas permiten el uso de pocos equipos electrónicos, por lo que se plantea en futuras investigaciones aumentar la presión y calentar la celda, realizando un estudio de balance de energía.



a)



b)

Figura 3.14 Curvas de polarización y potencia de una celda unitaria con los ensamblados elaborados en esta investigación. Los ensamblados utilizaban como difusor papel Toray (PT) o Tela de carbón (TC). Las descargas fueron realizadas a una presión de 5 psi y una temperatura de 60°C.

En la Tabla 3.7 se muestran los parámetros electrocinéticos calculados con el modelo de Srinivasan para los ensamblados elaborados en este estudio. El potencial de circuito abierto es ligeramente menor que en el ensamblado comercial, pero dentro del rango de valores que indican que no existen problemas de cortos eléctricos, cruzamiento de hidrógeno etc.^[3], por lo que consideramos que este valor indica que el ensamblado es aceptable. Los valores del parámetro de la pendiente de Tafel están en el intervalo reportado para la reacción de reducción de oxígeno en Pt-vulcan/Nafion.^[4] Las pendientes del ensamblado elaborado en esta investigación son mayores a las obtenidas en el ensamblado comercial, pero la densidad de corriente de intercambio i_0 estimada con los datos son del mismo orden de magnitud que la i_0 del ensamblado comercial. Por lo tanto consideramos que el electrocatalizador estaba ligeramente menos “activo” en los ensamblados realizados en esta investigación. La corriente máxima del ensamblado se obtiene a voltajes de 0.2-0.3 V. La resistencia es el parámetro que indica que los ensamblados elaborados con papel de carbón no tenían la misma calidad que el comercial, ya que eran en promedio 4 veces más resistivos, en cambio los elaborados con tela tenían casi el mismo valor de resistencia. Considerando los elementos comunes entre ensamblados, suponemos que la mayor resistencia se debe a la unión del difusor y la capa electrocatalítica. La alta resistencia de los ensamblados se ve reflejada aún en la zona de activación, ya que la corriente a 0.8 V es 4 veces más baja que en el ensamblado comercial, pero la pendiente de Tafel y la i_0 son cercanas.

Tabla 3.7 Parámetros Electrocinéticos de ensambles elaborados.

	Presión		Parámetros Electrocinéticos				Corriente		
	H ₂ /O ₂ (psi)	T _{hum} (°C)	E _o (V)	b (V/dec)	R (Ohms)	i _o (A/cm ²)	i _{0,8V} (mA/cm ²)	i _{max} (mA)	(W/cm ²)
PT*	5	60	0.8836	0.093	0.5	2.05E-05	0.26	657	0.004
TC+	5	60	0.994	0.077	0.29	4.05E-06	0.44	1169	0.011
PT	5	80	0.9133	0.073	0.45	6.77E-06	1.26	1031	0.008
TC	5	80	0.905	0.056	0.18	4.31E-07	1.26	1250	0.013

*PT Papel Toray

+TC Tela de Carbón

Se observa que en los ensambles elaborados en esta investigación son muy susceptibles al cambio de temperatura, con una clara tendencia al aumento de corriente, lo anterior es debido a una disminución de la resistencia del ensamble, véase Tabla 3.7, siendo este efecto mas notorio en el ensamble compuesto con un difusor de tela de carbón. En los ensambles ElectroChem la influencia de la temperatura no se observa tan marcada, por lo que se considera que la disminución de la resistencia del electrolito no tendría un efecto tan grande, y debe ser la disminución de la resistencia de la unión del difusor con la capa electrocatalítica, la que influya mayormente en la disminución de la resistencia global.

REFERENCIA

- [1] Srinivasan, E.A Ticianelli, C. Derouin, A Redondo *J. Power Sources*, **22**, (1988) 359
- [2] Vielstich. A Lamm, H. A. Gasteiger “*Handbook of fuel cells*” Volumen 3 fuel cell Technology and applications Volumen. **2**. 445
- [3] Kocha S. S., *Handbook of Fuel Cells* Editorial John Wiley & sons, England, Chapter 43 Volumen **3**, (2003) 547-548.
- [4] Gastieger H. A., Gu W., Makharia R., Mathias M. F., Sompalli B. (2003) *Handbook of Fuel Cells* Edited John Wiley & sons, England, Chapter 46, Volume 3, 599
- [5] Kumar M. Raja and S. Parthasarathy, *Electrochem. Acta* **40** (1995) 285
- [6] Wakizoe, A. Velez and S. Srinivasan, , *Electrochim. Acta* **40**, (1995) 335
- [7] Babir F., Gómez T., *Int. J. Hydrogen Energy* **21** (1996) 891.

Conclusiones

En la primera fase experimental, que consistía en obtener la respuesta de la celda armada con un ensamble (MEA) marca ElectroChem, se pudo determinar la influencia de la temperatura y presión en los parámetros electrocinéticos del modelo de Srinivasan con base en un diseño experimental factorial completo. Las curvas de polarización obtenidas de una monocelda con un ensamble marca ElectroChem son muy similares en todas las condiciones estudiadas, quizás este comportamiento fue debido a las bajas presiones estudiadas y suponemos que había presencia de algunas impurezas, como por ejemplo el monóxido de carbono en el hidrógeno de alimentación, a pesar de que se esperaba que la variación de la temperatura aumentará el rendimiento de dicha curva.

Con la experimentación realizada se pudo evaluar el modelo de Srinivasan, y suponemos que el parámetro electrocinético b (pendiente de Tafel) determina la calidad de toda la capa electrocatalítica, a diferencia de lo comúnmente reportado en literatura, y se observó en el estudio estadístico para el parámetro electrocinético b que el modelo de ajuste solamente depende de la temperatura del humidificador, y describe solamente de manera cualitativa el comportamiento. La tendencia cuadrática del modelo no se encontró una explicación física satisfactoria.

La resistencia total de la celda (R) fue estudiado con un diseño experimental factorial completo. Para éste parámetro se encontró que el modelo de ajuste depende solamente de la presión. La tendencia cuadrática del modelo no se encontró una explicación física satisfactoria.

En esta primera fase experimental se presume que el comportamiento de b y R se compensan en la curva de descarga, por lo que observamos casi el mismo rendimiento al variar presión y temperatura en la celda. Además se concluye que los modelos de ajuste para que se han ecuaciones de predicción se tiene que ampliar el número de los experimentos para aumentar su capacidad de predicción.

Las corrientes observadas a una corriente de 0.8 V (Tabla 3.1 Capitulo III) infieren que la celda no puede emplearse como fuente energética, por lo que es necesario utilizar un electrocatalizador que produzca el Hidrógeno libre de impurezas, y administrarle temperatura a la celda para obtener un rendimiento útil.

En la segunda fase experimental se compararon los desempeños de ensamblajes comerciales y los elaborados en esta investigación. El primer parámetro para comparar entre ensamblajes es el OCP, que en el caso del ensamblaje de marca ElectroChem demuestra que no existen problemas de corrosión de carbón o cruzamiento de hidrogeno, etc. e indica que el ensamblaje es de buena calidad con respecto a lo reportado a la bibliografía (ver sección 3.5 Capitulo III). En los ensamblajes construidos con difusor de Tela de Carbón se observa el mismo comportamiento en comparación con los de marca ElectroChem, en cambio para los ensamblajes construidos con difusor de Papel Toray se observa una caída ligeramente menor de voltaje, en comparación con el OCP de los ensamblajes mencionados anteriormente. Por lo que el OCP no indica una diferencia de calidad entre los ensamblajes (MEAS) estudiados.

El parámetro b del modelo de Srinivasan y el valor de la corriente de intercambio i_0 , indican que el ensamblaje ElectroChem, y el elaborado en este trabajo tienen las mismas constantes electrocinéticas, e indican que todos los ensamblajes estudiados tenían la misma calidad de la capa electrocatalítica.

El valor de la resistencia del ensamblaje elaborado con tela de carbón en esta investigación es ligeramente mayor a la observa en el ensamblaje de la marca ElectroChem. En cambio para el ensamblaje elaborado con difusor de Papel Toray es cuatro veces mayor. La razón de esta alta resistencia se considera que es debido a que el difusor no está en contacto íntimo con la capa electrocatalítica. Los resultados no demuestran que el difusor de Tela de carbón es mejor que el de Papel Toray, sino que el método de preparación utilizado permite mejores ensamblajes con Tela de Carbón.

PERSPECTIVAS DEL PROYECTO

El presente trabajo de tesis permite iniciar la comprensión del efecto de la presión y temperatura en el funcionamiento de la celda. Es bastante conocido el hecho de que aumentando la presión y la temperatura separadamente, el desempeño de la celda aumenta, sin embargo aún no es claro el porque de este aumento. Consideramos que ampliando el rango de presiones y temperaturas de estudio, así como utilizando una técnica, por ejemplo impedancia, que permita separar las contribuciones de cada elemento, se logrará determinar como estas variables determinan el funcionamiento de cada elemento, y como estos se unen para establecer el desempeño global. Consideramos que la experimentación se debe realizar con base en un diseño experimental, ya que con este se puede observar si las variables aplicadas son independientes o tienen un efecto común.

En este trabajo se inician el desarrollo de habilidades para la construcción de ensambles, consideramos que la metodología utilizada permitirá evaluar otros materiales de construcción de estos.

Se propone para futuras investigaciones tratar de optimizar la elaboración de los ensambles, desde la preparación (Método de Activación) de la membrana hasta el deposito de la mezcla electrocatalítica (Método de aspersion), y conocer las contribuciones de resistencia del ensamble membrana-electrodo, por medio de la técnica de impedancia, además esta técnica nos permitirá conocer mas sobre los problemas de resistencias en el interior (ensamble membrana-electrodo) y exterior (colectores de corriente, empaques, etc) de la celda.