



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

---

**“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN  
STACK DE CELDAS DE COMBUSTIBLE  
DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO DE  
PROTONES”**

PRESENTADO POR:

**I. Q. I. SANDRA VIRGINIA RIVAS  
GÁNDARA**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUIMICA**

*Septiembre, 2004.*



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

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

**Sandra Virginia Rivas Gándara.**

DIRIGIDA POR

**Dr. Germán Orozco Gamboa.**

## SINODALES

**Dr. Germán Orozco Gamboa.**

Presidente

---

**Firma**

**M. C. José Mojica.**

Secretario

---

**Firma**

**Dr. Leonardo Bernal Haro.**

Vocal

---

**Firma**

## RESUMEN

---

---

Las Celdas de Combustible son dispositivos que convierten la energía de reacciones electroquímicas directamente en energía eléctrica de forma eficiente y no contaminante. El objetivo del trabajo tesis es desarrollar los conocimientos para diseño y construcción de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones de baja potencia.

Se diseñaron placas terminales y platos bipolares con una configuración de serpentín doble, y se maquinaron en acero inoxidable 304. Se compararon las curvas de polarización de los platos diseñados en esta investigación y los platos comerciales de grafito proveídos por la compañía Electrochem. En el estudio de comparación de platos de acero inoxidable 304 y platos de grafito, los potenciales de circuito abierto favorecen ligeramente a los de acero, lo cual nos permite especular con una menor caída de presión del diseño de serpentín doble. En el estudio de platos de flujo de grafito en una bi-celda, se concluyó que el diseño no permite un buen drenado en las condiciones de temperatura y presión en las que se operó la celda, y por lo tanto se necesita una presión mayor a la atmosférica, lo que obliga a introducir como elemento periférico un compresor de aire, y con ello se aumentarán los costos de funcionamiento. Las curvas de polarización se analizaron mediante el modelo semi-empírico de Srinivasan, obteniéndose valores de resistencia de la celda altos, la cual se atribuye a un bloqueo por agua en los canales de flujo, ya que el oxígeno se debía solubilizar en esta agua para llegar a la partícula electrocatalizadora, y la velocidad de este proceso esta influida por la temperatura y la presión.

Se estudio la corrosión del acero 304 y 316 en una disolución que simula las condiciones de una celda de combustible. Se observó que la capa pasiva formada en ambos aceros tiene la misma naturaleza, y es estable en los mismos potenciales. Se observo que la capa es estable si la celda combustible se opera a 0.6 V.

## ABSTRACT

---

---

Fuel cells are devices that convert, efficiently and without polluting, the energy of electrochemical reactions directly into electrical energy. The objective of this thesis is to develop the knowledge of designing and building proton exchange membrane fuel cells.

End plates and bipolar plates with double serpentine channel were designed and manufactured in stainless steel 304. In this project, we compared polarization curves of the designed plates to curves of commercial graphite plates from Electrochem Company. In this comparative study, the open circuit potential slightly favours stainless steel plates. This allows us to speculate that there will be a less important pressure drop in the double serpentine design. In the study of graphite flow field plates in a bi-cell, we concluded that the design did not allow for a good water removal, in the conditions of temperature and pressure in which the cells are operated. Therefore, the pressure must be higher than atmospheric pressure and an air compressor must be added to the device, which increases the operating cost of the device. The polarization curves were analyzed according to the semi-empirical model of Srinivasan. We observed a high level of resistance in cells that is attributed to a blockage from water in flow channels. Indeed, the oxygen needs to dissolve in water to reach the electrocatalyst powder. The rate of this process varies according to temperature and pressure.

We studied the corrosion of steel 304 and 316 in a dissolution that recreates the conditions of a fuel cell. We observed that the passive film formed on both types of steel were of the same nature and had the same stable characteristics. We noticed that the passive film is stable when the fuel cell is set to operate at 0.6 V.

# CONTENIDO

## **CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.**

	Pag.
1.1. Antecedentes.....	7
1.2. Tipos de celdas de combustible.....	7
1.3. Componentes de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones.....	9
1.3.1. Ensamble membrana electrodo.....	10
▪ Membrana.....	11
▪ Electrodo.....	11
▪ Difusores.....	11
1.3.2. Distribuidores de flujo y platos bipolares.....	12
1.3.3. Empaques.....	14
1.3.4. Cabezales.....	14
1.3.5. Sistema de cerrado.....	14
1.4. Evaluación de una celda de combustible.....	14
1.4.1. Curva corriente potencial.....	14
1.4.2. Análisis de la curva de polarización.....	17
1.4.3. Eficiencia de la celda de combustible.....	19
1.5. Elementos auxiliares de una celda de combustible.....	21

## **CAPITULO 2. MATERIALES Y DISEÑOS DE PLATOS DE FLUJO.**

2.1. Materiales para la construcción de platos distribuidores de flujo.....	23
2.2. Geometría de los canales.....	27
2.3. Planteamiento del problema.....	36

## **CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

3.1. Construcción, diseño experimental y evaluación de una bi-celda de combustible tipo PEM.....	38
--	----

3.1.1. Selección de materiales.....	39
3.1.2. Geometría y dimensiones.....	40
3.1.3. Armado de las celdas de combustible.....	44
3.1.4. Elementos auxiliares de la celda de combustible.....	44
3.1.5. Diseño experimental y evaluación de la celda de combustible.....	47
3.2. Evaluación de la corrosión en acero inoxidable 304 y 316.....	49

## ***CAPITULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.***

4.1. Celda de combustible tipo PEM con platos de flujo de grafito.....	50
4.2. Evaluación de una celda tipo PEM con platos de flujo de acero inoxidable 304.....	60
4.3. Pruebas de corrosión en acero inoxidable 316 y 304.....	63

## ***CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS***

## ***REFERENCIAS.***

# INDICE DE FIGURAS

	Pag.
1.1. Comparación corriente/voltaje de las distintas celdas de combustible.....	9
1.2. Celda de combustible de membrana de intercambio de protones.....	10
1.3. Esquema de las zonas de un MEA.....	12
1.4. Apilamiento o “Stack” de celda de combustible tipo PEM.....	13
1.5. Plato bipolar.....	13
1.6. Curva corriente-potencial teórica y experimental de una celda de combustible.....	15
1.7. Influencia de la presión de oxígeno en el desempeño de una celda tipo PEM.....	21
2.1. Esquema del ensamble de prueba para comparar la resistencia eléctrica interfacial de cada material. <i>Davies [21]</i> .....	24
2.2. Dominio considerado para plantear y resolver las ecuaciones del modelo de <i>A. Kumar [24]</i> .....	29
2.3. Diseño en serpentín sencillo con 1.5 mm de profundidad, 1.5 mm de ancho y 0.5 mm entre canales .....	29
2.4. Diseños de campo de flujo en paralelo (a) y en serpentín paralelo (b).....	30
2.5. Diseño discontinuo.....	30
2.6. Diseño en espiral.....	31
2.7. Distribución de densidad de corriente para los tres diseños comparados por <i>Pasaogullari y Wang [28]</i> .....	32
2.8. Detalle del dominio computacional y arreglo utilizado en el modelo de <i>Glandt, Shimpalee, Lee y Van Zee [29]</i> .....	34
2.9. Serpentín sencillo (a) y doble (b).....	34
3.1. Esquema de flujo en serie.....	42
3.2. Esquema de flujo en paralelo.....	42
3.3. Placas terminales y bipolares construidas en la investigación para una configuración de flujo en paralelo.....	43
3.4. Diseño de la placa de apriete.....	43
3.5. Elementos del sistema de evaluación de celdas de combustible.....	46
4.1. Efecto de la presión y la temperatura en la resistencia.....	51
4.2. Curvas de polarización H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 5psi/5psi.....	52



4.3. Curvas de polarización H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 11psi/11psi.....	53
4.4. Curvas de polarización a 80 °C.....	54
4.5. Efecto de la temperatura y la presión sobre la potencia descargando la celda a 1 A.....	55
4.6. Efecto de la presión y la temperatura en la pendiente de Tafel.....	56
4.7. Efecto de la presión y la temperatura en el potencial a circuito abierto.	56
4.8. Gráfico de residuales y coeficientes de correlación del modelo del modelo ajustado para la resistencia.....	58
4.9. Curvas de polarización de una monocelda de combustible con platos de grafito y de una monocelda con placas de acero inoxidable 304. H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 5psi/5psi.....	61
4.10. Curvas de polarización de una monocelda de combustible con platos de grafito y de una monocelda con placas de acero inoxidable 304. H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 10psi/10psi.....	62
4.11. Curvas de polarización del acero inoxidable 304 a una velocidad de barrido de 1 mV/seg, y saturación de la solución con O <sub>2</sub> , en presencia y ausencia de fluoruros.....	64
4.12. Curvas de polarización del acero inoxidable 316 a una velocidad de barrido de 1 mV/seg, y saturación de la solución con O <sub>2</sub> , en presencia y ausencia de fluoruros.....	64
4.13. Curvas de polarización del acero inoxidable 316 y 304 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M, a una velocidad de barrido de 1 mV/seg, y saturación de la disolución con O <sub>2</sub> .....	65
4.14. Curva teórica de la variación del potencial y la corriente en el ánodo y cátodo (a), y curvas de polarización experimentales de los aceros inoxidables 316 y 304 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + 2 p.p.m HF, a 1 mV/seg, y saturación de la disolución con O <sub>2</sub> .....	66
4.15. Comparación del acero inoxidable 316 antes (a) y después (b) de la curva de polarización en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + 2 p.p.m. HF.....	68

## INDICE DE TABLAS

	Pag.
2.1. Composición de los materiales utilizados en el estudio de Davis [21].....	25
2.2. Composición de los aceros inoxidables comparados en un ambiente simulado de celda combustible.....	26
3.1. Especificaciones del MEA marca Electrochem.....	38
3.2. Composición de algunos aceros inoxidables austeníticos.....	40
3.3. Cuadro experimental.....	47
4.1. Parámetros electrocinéticas calculados para una bi-celda con placas de flujo de grafito .....	51
4.2. Parámetros y monocelda con placas de flujo de acero inoxidable 304.....	61
4.3. Relaciones corriente-potencial de las curvas de polarización de los aceros inoxidables 304 y 316 en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M en presencia y ausencia de fluoruros.....	67



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 ANTECEDENTES

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

*Las Celdas de Combustible son dispositivos que convierten la energía de reacciones electroquímicas directamente en energía eléctrica, obteniéndose como subproducto agua y en algunos casos dióxido de carbono en menor proporción que por combustión directa.*

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

En Estados Unidos se espera que en el año 2010 el mercado de las celdas combustible sea de  $3 \times 10^9$  dólares americanos [3], y existe un estudio que sugiere que en México su implantación es necesaria y puede ser se exitosa [4].

## 1.2 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

Una celda combustible es como una pila galvánica, con la excepción de que en esta última los reactivos forman parte de su estructura, por tanto, funcionará hasta que

estos se agoten, mientras que en la celda combustible los reactivos se alimentan constantemente, así que esta continuará funcionando indefinidamente.

Las celdas de combustible se pueden catalogar por su temperatura de operación o de acuerdo al electrolito que utilicen, pues este define propiedades clave en la celda [5]. Las celdas de combustible comúnmente se encuentran clasificadas con base en el electrolito que usan, en los siguientes cinco tipos:

- ✓ Celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC)
- ✓ Celda de combustible alcalina (AFC)
- ✓ Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)
- ✓ Celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)
- ✓ Celda de combustible de óxidos sólidos (SOFC)

Existe además la celda de combustible de oxidación directa de metanol (DMFC), la cual es una variación de una celda PEM<sup>1</sup> que utiliza metanol como combustible en lugar de hidrógeno. La industria automotriz ha mostrado especial interés en este tipo de celda, pues la operación con un combustible líquido simplificaría enormemente la introducción de la tecnología de celdas de combustible al mercado, ya que esto a su vez reduciría la infraestructura necesaria para distribuir el combustible para su uso en vehículos [6].

En la figura 1.1 se muestra una comparación entre cuatro tipos de celdas de combustible, en el gráfico se observa que la celda de combustible alcalina está limitada en su densidad de corriente, por lo que se prefiere para aplicaciones en las que es más importante la eficiencia que la densidad de potencia. La celda de combustible de óxidos sólidos posee una alta densidad de potencia, su alta temperatura de operación la limita a aplicaciones en las que se requiere potencia constante, sin embargo esto mismo le da la ventaja de poder utilizar gas natural como combustible. La celda de combustible de oxidación directa de metanol tiene como principal problema la permeabilidad de la membrana al metanol, lo que disminuye considerablemente la densidad de potencia de la celda. La celda de combustible de membrana de

---

<sup>1</sup> En este texto nos referimos a la celda de membrana de intercambio de protones como celda PEM, por sus siglas en inglés "Proton Exchange Membrane". Las siglas PEMFC significan "Proton Exchange Membrane Fuel Cell", pero también pueden significar "Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell".

intercambio de protones, también tiene una alta densidad de potencia, opera a temperaturas moderadas (de 80 a 100 °C), y se considera como una excelente opción para aplicaciones móviles [7]. De 1960 al 2000 se dieron grandes avances en el desarrollo de las celdas tipo PEM, por lo que puede decirse en este momento, que son una tecnología que está alcanzando el grado de madurez necesaria para su comercialización a gran escala. Sin embargo es necesario todavía vencer algunos retos, por ejemplo lograr un alto desempeño, una buena selección de materiales, obtener la integración eficiente de las celdas con sus elementos periféricos. Todas estas celdas de combustible pueden tener un gran número de aplicaciones, y cada una representará distintas complicaciones y retos [8].

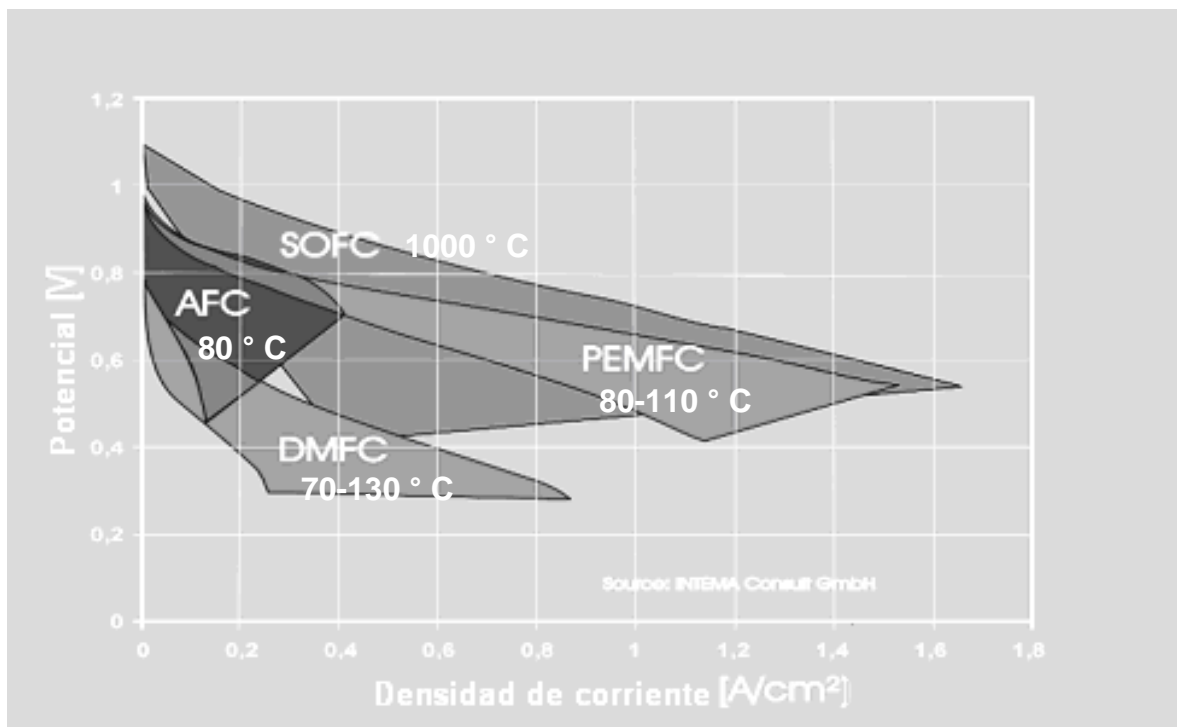


Figura 1.1. Comparación corriente/voltaje de las distintas celdas de combustible.

### **1.3. COMPONENTES DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO DE PROTONES.**

En el apartado 1.2 se enumeraron las tecnologías de celdas de combustible existentes en el mercado, y de este conjunto se destacan las de membrana de intercambio protónico como las de mayor posibilidad de comercialización en un futuro próximo,

debido a su baja temperatura de operación y a su alta densidad de potencia, además de que un 90 a 95 % por ciento de su material es reciclable.

Las reacciones que ocurren en celdas de combustible tipo PEM son las siguientes:

En el ánodo:  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

En el cátodo:  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

La reacción global de celda es:  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  (vapor o líquido)

En la Figura 1.2 se muestran los elementos básicos de una celda PEM y las reacciones que ocurren en cada electrodo.

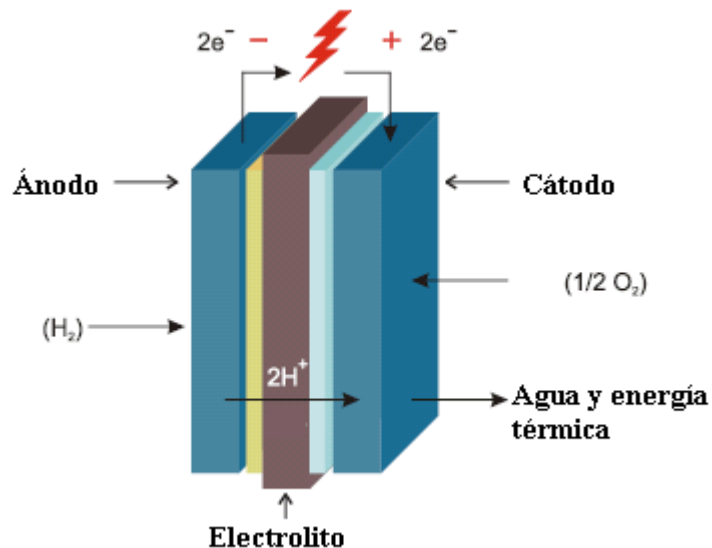


Figura 1.2. Celda de combustible de membrana de intercambio de protones.

Una celda de combustible tipo PEM consta de los siguientes elementos básicos:

### 1.3.1 ENSAMBLE MEMBRANA ELECTRODO

Comúnmente llamado MEA por sus siglas en inglés “Membrane Electrode Assembly”, consiste en una capa electrocatalítica dispersa y una capa difusora de gases a cada lado de la membrana para constituir la estructura ánodo-membrana-cátodo, véase Figuras 1.2 y 1.3. Enseguida se detallan cada uno de estos elementos.

- **MEMBRANA.** La celda tipo PEM utiliza como electrolito una membrana polimérica, comúnmente perfluorosulfónica ácida, en la cual los iones negativos son inmovilizados en una matriz polimérica, y los iones positivos generados en el ánodo, pueden transportarse a través de su estructura hasta el cátodo para completar el ciclo, por tanto, la membrana es además un medio de separación de las medias reacciones de oxidación y reducción. Debido a que la membrana es un conductor iónico, debe permanecer hidratada para tener una buena conductividad [9].
- **ELECTRODOS.** La capa electrocatalítica está compuesta de carbono, comúnmente Vulcan XC72 (Cabot®), con platino (Pt) disperso, ya que el mejor electrocatalizador para la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) y reducción de oxígeno (RRO) es este metal. [10]

Una desventaja de utilizar platino en una celda PEM es que este es susceptible de envenenamiento por CO a temperaturas inferiores a los 150 °C, por restricciones de otros componentes de la celda, particularmente de la membrana, no es posible operarla a temperaturas mayores a 100°C. Este envenenamiento ocurre siempre que se utilizan gases producto de un proceso de reformado, 100 ppm de CO son suficientes para una enorme caída en eficiencia de la celda. Debido a esto, actualmente se están investigando electrocatalizadores alternos o aleaciones de platino con otros metales, que sean tolerantes al CO [11].

- **DIFUSORES.** Esta capa consiste en un difusor, cuya naturaleza porosa mejora la eficiencia del sistema permitiendo un acceso uniforme y directo de los gases a la capa electrocatalítica. Este difusor debe además ser eléctricamente conductor, pues junto con la membrana, las partículas del electrocatalizador y el gas reactivo forma un sistema de tres fases [12], como se muestra en la Figura 1.3.



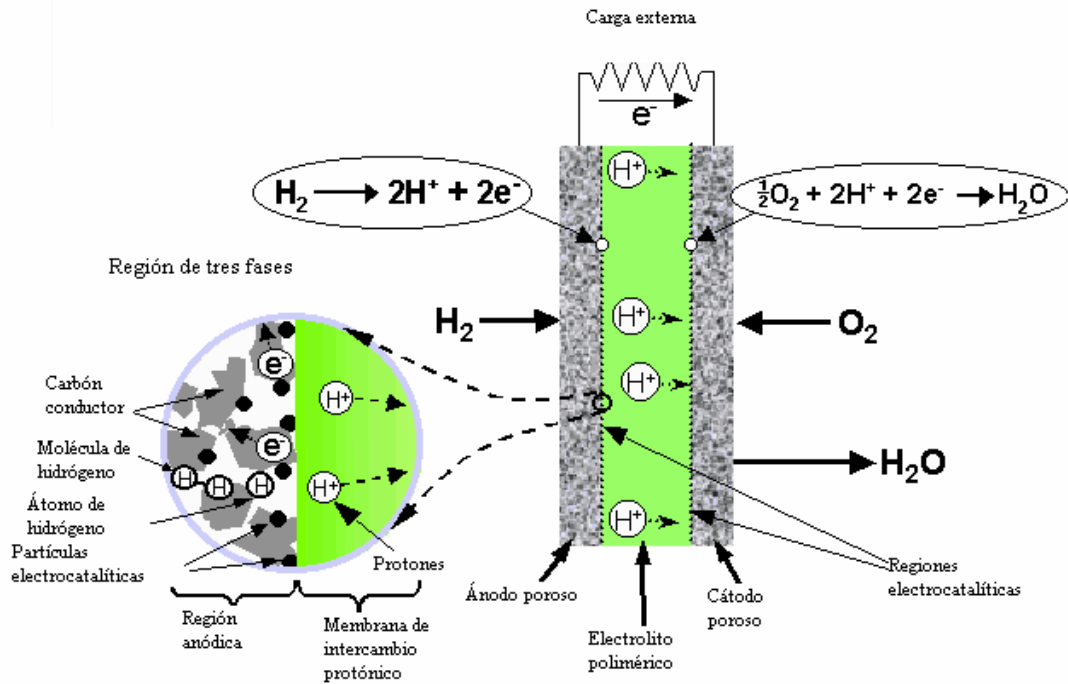


Figura 1.3. Esquema de las zonas de un MEA

### 1.3.2 DISTRIBUIDORES DE FLUJO Y PLATOS BIPOLARES.

Debido a varias irreversibilidades termodinámicas una sola celda de combustible produce un voltaje usualmente menor al valor termodinámico. Por lo que para producir un voltaje útil es necesario conectar eléctricamente en serie varias celdas, constituyendo lo que se conoce como apilamiento o "stack", como se muestra en la figura 1.4. El potencial depende del número de celdas, mientras que la corriente depende del área electrocatalítica.

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

Tanto los platos bipolares como los platos terminales tienen canales de flujo para distribuir los gases sobre el difusor, y básicamente existen dos alternativas posibles

para elaborar esto: 1) excavar las líneas de flujo en el plato o 2) usar una red o malla. En el primer caso, la distribución del gas en el MEA se hace a través de los canales definidos [13], como se muestra en la Figura 1.5.

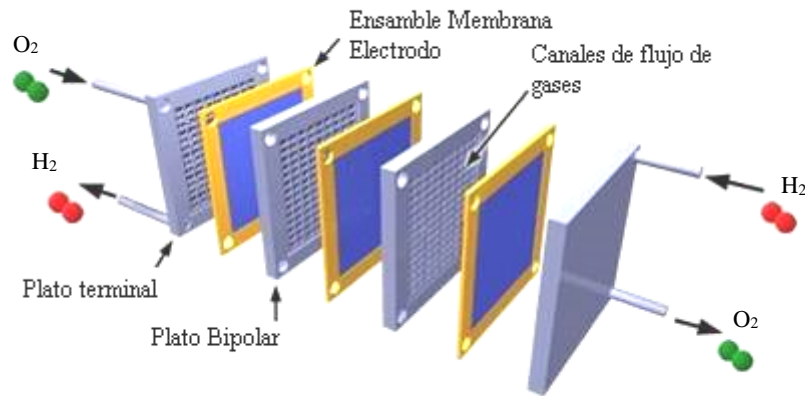


Figura 1.4. Apilamiento o "Stack" de celda de combustible tipo PEM

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

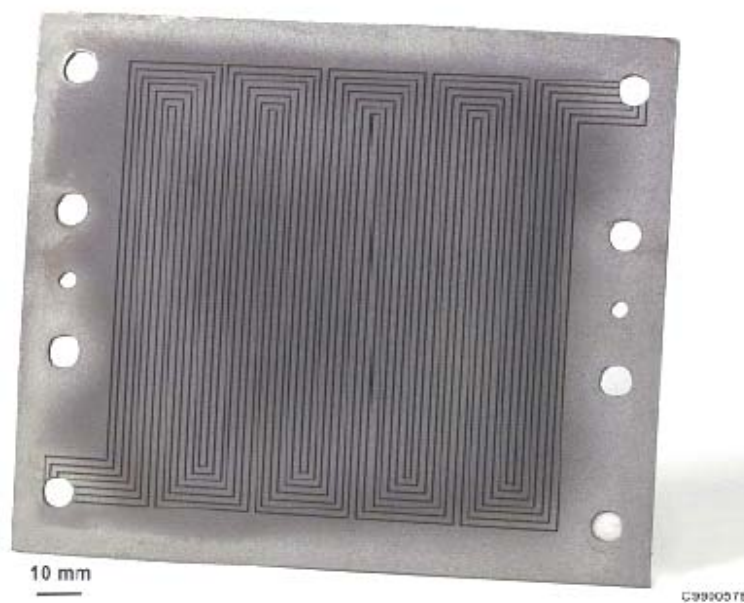


Figura 1.5. Plato bipolar.

### **1.3.3 EMPAQUES.**

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

### **1.3.4 CABEZALES.**

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

### **1.3.5 SISTEMA DE CERRADO.**

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

## ***1.4 EVALUACIÓN DE UNA CELDA COMBUSTIBLE***

La evaluación del comportamiento de una celda en forma global, desde el punto de vista práctico, puede consistir simplemente en una curva corriente-potencial. El análisis de la curva puede mostrar problemas como la resistencia interna, la mezcla de gases a través del electrolito y problemas de transporte de masa, sin revelar a detalle lo que está ocurriendo. Para conocer los detalles específicos del comportamiento del electrocatalizador, de la distribución de los reactantes, etc. Es necesario aislar el componente y realizar estudios dirigidos al problema empleando las técnicas adecuadas [14].

### **1.4.1 CURVA CORRIENTE-POTENCIAL**

Una curva corriente potencial, también llamada curva de polarización, se muestra en la figura 1.6, y es el resultado de un experimento realizado bajo condiciones de corriente continua. En la figura se ilustran una curva de polarización con caídas de voltaje por irreversibilidades, y la curva que corresponde al proceso termodinámico reversible.

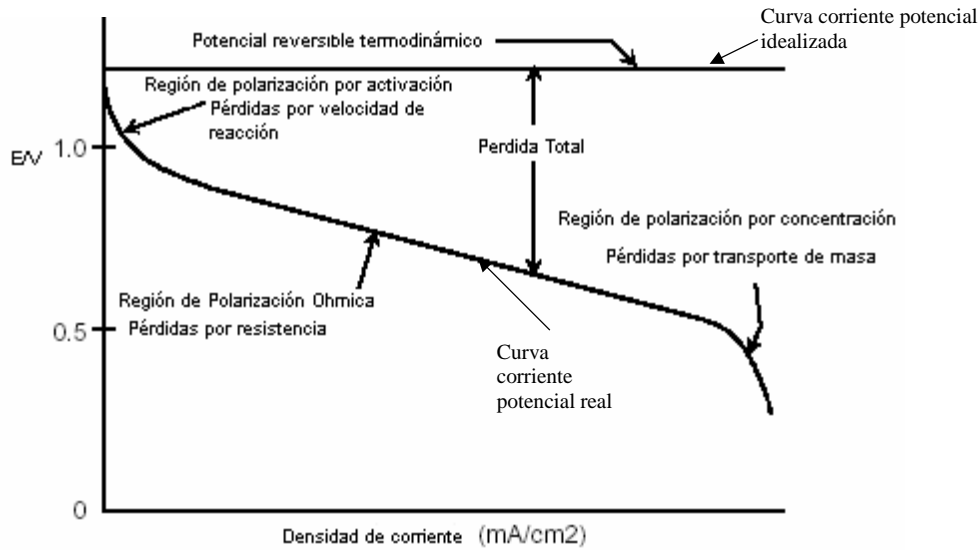


Figura 1.6 Curva corriente-potencial teórica y experimental de una celda de combustible

Lo primero que se observa en esta curva es que el potencial a circuito abierto experimental es mucho menor que el teórico. El potencial reversible a circuito abierto de una celda tipo PEM en condiciones estándar es de 1.229 V (con respecto al electrodo de hidrógeno NHE), sin embargo, en la realidad difícilmente se alcanzan potenciales superiores a 1.0 V. Estas pérdidas de potencial son frecuentemente llamadas polarización, sobrepotencial o sobrevoltaje ( $\eta$ ), y se clasifican en:

1. **Polarización por activación ( $\eta_{act}$ ).**- Ocurre cuando la velocidad de una reacción electroquímica en la superficie de un electrodo es controlada por una lenta cinética, es decir, la polarización por activación está directamente relacionada con las velocidades de las reacciones electroquímicas. En el caso de una reacción electroquímica con  $\eta_{act} \geq 50 - 100$  mV,  $\eta_{act}$  es descrito por la forma general de la ecuación de Tafel [6].

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (1)$$

donde  $i_0$  es la densidad de corriente de intercambio, y  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de la reacción en el electrodo en cuestión. La  $i_0$  para la oxidación de hidrógeno es muy alta en relación a la reducción de oxígeno, por ello la

contribución del ánodo a la polarización por activación en una celda PEM, no es considerada [15].

La ecuación de Tafel también puede expresarse como

$$\eta_{act} = a + b \log i \quad (2)$$

donde  $a = (-2.3RT / \alpha nF) \log i_0$  y  $b = 2.3RT / \alpha nF$ . El término  $b$  es conocido como pendiente de Tafel, y se obtiene de la pendiente de  $\eta_{act}$  como función de  $\log i$ . En una celda que opera con  $H_2/O_2$ , el sobrepotencial de la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) es muy pequeño, típicamente de 20-30 mV para corrientes operacionales. Por lo tanto, la curva de polarización para la celda es prácticamente coincidente con la curva para el cátodo donde se reduce el oxígeno [14].

- 2. Polarización ohmica ( $\eta_{ohm}$ ).**- Este fenómeno se debe a la resistencia al flujo de los iones en el electrolito, a la resistencia eléctrica de los materiales de la celda y a las varias interconexiones. Estas resistencias pueden disminuirse reduciendo la distancia entre electrodos e incrementando la conductividad iónica del electrolito. Los electrodos y electrolito obedecen la ley de Ohm, por lo tanto estas caídas de potencial pueden expresarse por:

$$\eta_{ohm} = iR \quad (3)$$

donde  $i$  es la corriente que fluye a través de la celda, y  $R$  es la resistencia total de la celda, la cual incluye resistencias electrónica, iónica y de contacto [5]. Otra forma de representar este sobrepotencial es:

$$\eta_r = i \sum r_k \quad (4)$$

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

eléctrico. En el caso de una celda PEM, la conductividad iónica del electrolito es función principalmente del contenido de agua y de la temperatura de la celda [15].

**3. Polarización por concentración.-** Conforme el reactivo se consume por la reacción electroquímica que ocurre en el electrodo, el potencial de la celda comienza a caer debido a que la concentración del gas en la zona de reacción disminuye. Este gradiente de concentración puede originarse por una lenta difusión del gas en los poros del electrodo, la disolución de los reactivos y productos dentro y fuera del electrolito, o la difusión de los reactivos y productos a través del electrolito hacia y desde el sitio de reacción [6]. La polarización por concentración se puede calcular mediante la siguiente ecuación

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (5)$$

donde  $i_L$  es la densidad de corriente limitante.

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

$$E_{celda} = E - \eta_{act} - \eta_r - \eta_{conc} \quad (6)$$

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

#### 1.4.2 ANÁLISIS DE LA CURVA DE POLARIZACIÓN.

El diseño estructural de la celda combustible y del stack influyen significativamente en su desempeño, y ya que no podemos ver detalladamente todos los fenómenos que ocurren dentro de la celda, la simulación es una herramienta de diagnóstico muy importante. Estas simulaciones deben basarse en modelos con la mayor precisión posible, siendo además simples, sistemáticas y se debe establecer una metodología para su funcionamiento [16].

La simulación de una celda combustible debe incluir:

1. Los canales de flujo y los difusores o GDE (Gas Diffusion Electrode), donde ocurre el transporte de las moléculas de gas.
2. Capa electrocatalítica, donde ocurre el proceso electroquímico.
3. Membrana polimérica, cuya conductividad iónica se ve influenciada por el transporte de agua.

Existen muchos modelos que consideran los factores enlistados anteriormente [16], pero un modelo semiempírico que describe la curva de polarización adecuadamente y de forma sencilla es el desarrollado por Srinivasan y colaboradores [17], el cual se presenta en la ecuación (7).

$$E = E_0 - b \log i - Ri \quad (7)$$

Donde,  $i$  (A) y  $E$  (V) son la corriente y el potencial 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 Tafel (V/dec),  $R$  ( $\Omega$ ) 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.

La ecuación (8) permite calcular la  $i_0$  densidad de corriente de intercambio a partir de  $E_0$ , y del potencial reversible  $E_r$  cuando el agua es líquida a la temperatura de medición.

$$E_0 = E_r + b \log i_0 \quad (8)$$

Cabe aclarar que la ecuación (7) solo es válida en las dos primeras regiones de la curva de polarización, la región afectada por el transporte de masa tiene un comportamiento exponencial, sin embargo, los modelos desarrollados [17] presentan este término con parámetros de peso para ajustar la curva, y al momento no permiten tener una explicación física satisfactoria.

### 1.4.3 EFICIENCIA DE LA CELDA COMBUSTIBLE.

La celda combustible utiliza materiales que comúnmente se queman para liberar su energía, podría entonces compararse la energía eléctrica producida con el calor que se produciría si se quemara el combustible [9]. A esto se le conoce como el cambio en la “entalpía de formación”  $\Delta \bar{h}_f$ , este valor es negativo cuando la energía es liberada. Entonces la eficiencia de la celda podría definirse como:

$$\frac{\text{energía eléctrica producida por mol de combustible}}{\Delta \bar{h}_f} \quad (9)$$

Hay dos valores de  $\Delta \bar{h}_f$  que pueden utilizarse dependiendo de si el agua producida es líquida o vapor:

$$\Delta \bar{h}_f = -241.83 \text{ kJ/mol (vapor) LHV "lower heating value"}$$

$$\Delta \bar{h}_f = -285.84 \text{ kJ/mol (líquido) HHV "higher heating value"}$$

La máxima eficiencia posible o eficiencia termodinámica es:

$$\frac{\Delta \bar{g}_f}{\Delta \bar{h}_f} \times 100\% \quad (10)$$

El voltaje de operación de la celda combustible también puede relacionarse con su eficiencia, ya que la energía libre de Gibbs esta relacionada con el potencial eléctrico. Si toda la energía del hidrógeno fuese transformada en energía eléctrica, entonces la eficiencia sería:

$$E = \frac{-\Delta \bar{h}_f}{2F} \quad (11)$$

$$= 1.48 \text{ V (con HHV)}$$

$$= 1.25 \text{ V (con LHV)}$$



Se obtendrían estos potenciales si la eficiencia del sistema fuera del 100 %, en relación con el HHV y el LHV. La eficiencia de la celda puede entonces calcularse como la razón del potencial experimental a estos potenciales máximos.

$$\text{eficiencia de la celda} = \frac{V_c}{1.48} 100\%(\text{HHV}) \quad (12)$$

La temperatura de operación tiene gran influencia en la eficiencia de una celda PEM, El aumento de la temperatura disminuye la resistencia interna de la celda, particularmente la resistencia ohmica del electrolito; también se reducen las limitaciones por transporte de masa. El resultado general es una mejora en el desempeño de la celda. Sin embargo, el utilizar el incremento de temperatura para mejorar el desempeño de la celda, se ve limitado por la presión de vapor del agua contenida en la membrana, debido a que esta es susceptible de deshidratación dando como resultado una disminución en la conductividad iónica.

El aumento de la presión de operación es otro medio utilizado para mejorar el desempeño de la celda, sin embargo, las ventajas de operar una celda PEM a presiones elevadas son debatidas frecuentemente. Presurizar el sistema resulta en ciertos costos monetarios, de tamaño, peso, etc. El operar de este modo generalmente se justifica en el caso de sistemas de alta potencia, es decir, mayor o igual a 10 kW [18]. En la figura 1.7 se presenta la influencia de la presión de oxígeno e hidrógeno en una celda tipo PEM a 93 °C. Un incremento en la presión de oxígeno desde 30 hasta 135 psig produce un aumento de 42 mV en el potencial de la celda a 215 mA/cm<sup>2</sup>. De acuerdo a la ecuación de Nernst, el incremento en el potencial catódico para esta variación en la presión de oxígeno es de 12 mV aproximadamente [6], un valor considerablemente menor al experimental.

El manejo del agua producida debido a la reacción dentro de la celda y la humidificación son también de suma importancia en el desempeño de la celda tipo PEM. En la zona inmediata a la entrada de los gases la membrana puede contener muy poca humedad, en la zona media puede estar idealmente saturada, mientras que en la zona cercana a la salida de los gases puede contener un exceso de agua. El

mantener una distribución ideal de agua a través de la celda es muy complicado y depende del diseño y dimensiones de los canales de flujo.

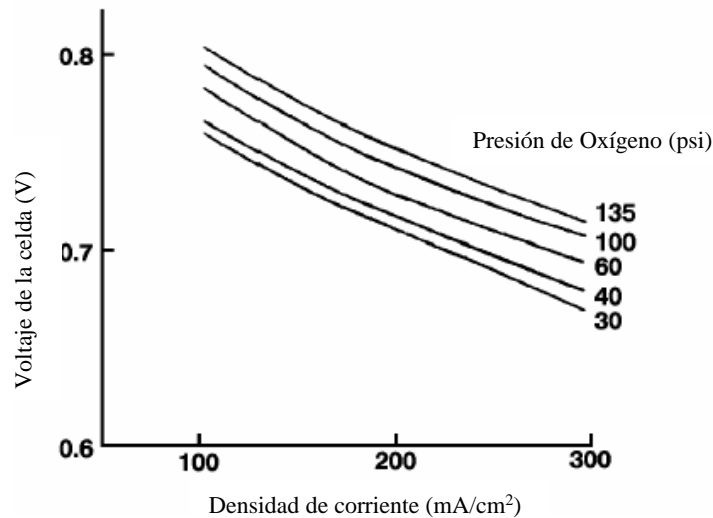


Figura 1.7. Influencia de la presión de O<sub>2</sub> en el desempeño de una celda tipo PEM (93 °C, 2 mg Pt/cm<sup>2</sup>, 3 atmósferas de presión de H<sub>2</sub>)

### 1.5 ELEMENTOS AUXILIARES DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

Un sistema de generación de electricidad basado en una celda de combustible, incluye elementos periféricos o auxiliares que dependen del tipo de celda y del combustible utilizado. La mayoría de los sistemas consiste de cuatro componentes básicos:

1. *Subsistema generación, adecuación, almacenamiento y transporte de gases.* Si el hidrógeno que se alimenta a la celda es obtenido por reformado de algún hidrocarburo, se requiere un dispositivo que lo transforme en una mezcla de hidrógeno y compuestos de carbono, además en algunos casos a esta mezcla deberán removerse impurezas como óxidos de carbono o azufre, antes de ser alimentado a la celda de combustible. Probablemente también formen parte del sistema, compresores, bombas e intercambiadores de calor. También se debe considerar a las válvulas de control y reguladores de presión.
2. *Subsistema de generación de electricidad.* Este lo constituye la celda o stack, generando energía eléctrica en forma de corriente directa (DC).

3. *Subsistema de acondicionamiento y transporte de energía eléctrica.* Este puede ser un regulador de voltaje o un convertidor de corriente directa a corriente alterna (DC/AC).
4. *Subsistema de consumo de energía.* Este lo constituye todo aquel dispositivo que consuma la energía generada por la celda combustible.

El diseño de un sistema de celda de combustible y elementos periféricos involucra más que el optimizar a la celda de combustible respecto a su eficiencia y costo, se deben considerar también a los elementos periféricos en lo que se conoce como “balance de planta”, [9], [19].

## **2. MATERIALES Y DISEÑOS DE PLATOS DE FLUJO.**

### ***2.1 MATERIALES PARA LA CONSTRUCCIÓN DE PLATOS DISTRIBUIDORES DE FLUJO.***

En la sección 1.3.2 se describieron las funciones de los platos bipolares y terminales, que consisten esencialmente en distribuir los gases reactivos y drenar al agua formada. Estas funciones establecen las propiedades físicas requeridas por el material de construcción de estos elementos de la celda combustible.

En la construcción de platos bipolares y terminales, el material más utilizado es el grafito, debido a que muestra una buena conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión y es ligero, sin embargo carece de una buena resistencia mecánica. Se han investigado otros materiales para sustituir al grafito, como son los aceros inoxidable, aluminio, titanio, níquel y polímeros conductores. Las placas de acero inoxidable, aluminio y níquel son relativamente fuertes, pero son químicamente inestables en un ambiente de celda de combustible, especialmente cuando se encuentra en contacto directo con la membrana polimérica ácida. El ambiente de una celda de combustible o de un stack, es muy complejo, se trata de un medio húmedo que incluye atmósferas tanto oxidantes como reductoras, pequeñas cantidades de iones fluoruro que proviene de la membrana, así como compuestos SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> que provienen de la atmosfera. Estas condiciones actúan de manera compleja generando corrosión en los platos metálicos [20]. El producto de la corrosión de la placa puede envenenar el electrocatalizador y disminuir la eficiencia<sup>2</sup>, por lo que surge la necesidad de desarrollar recubrimientos para estos materiales. Aunque la película de óxido formada podría proteger el material de posterior corrosión, también afectará a la resistencia al contacto eléctrico entre la placa bipolar y el difusor. Además, en un ambiente de celda combustible, es posible que la película pasiva no proteja el sustrato y por tanto la placa se corroa continuamente.

---

<sup>2</sup> En nuestros laboratorios se ha observado problemas de corrosión en una celda combustible de Marca Electrochem. S. V. Rivas. M. E. Hernández, G. Orozco, Corrosión en un stack, en preparación.

Los estudios de corrosión de platos bipolares se pueden realizar fuera de la celda de combustible, para evaluar el material antes de utilizarlo, o mediante pruebas de descarga de la celda, para analizar posteriormente el desempeño de estos materiales en su aplicación. Los dos tipos de experimentos deberían conducir a las mismas conclusiones, sin embargo, el realizar los estudios de corrosión a los materiales candidatos antes de utilizarlos en la construcción de los platos de flujo, resulta más económico y consume mucho menos tiempo que un estudio en aplicación. A continuación presentaremos algunos estudios de materiales, antes de ser utilizados para construir los platos de flujo, que nos permitirán determinar qué material se empleará en la construcción de una celda de combustible en esta experimentación.

Davies [21] evaluó la resistencia eléctrica interfacial de Ti, varios tipos de acero inoxidable (Tabla 2.1) y grafito marca Poco<sup>®</sup>, utilizando un arreglo experimental como el que se muestra en la Figura 2.1, el estudio consistió en pasar una corriente a través de este arreglo y medir la diferencia de potencial entre las placas, mientras se aumentaba gradualmente la fuerza de compactación, de esta manera se les podía comparar como materiales candidatos para placas bipolares.

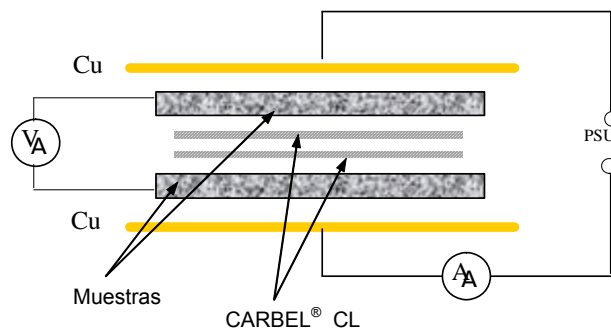


Figura 2.1. Esquema del ensamble de prueba para comparar la resistencia eléctrica interfacial de cada material, Davies [21].

Los experimentos de Davies mostraban que el acero inoxidable presenta una mayor resistencia de contacto que el grafito Poco<sup>®</sup>, debido a la formación de una *película pasiva*, sin embargo, esta resistencia también está en función de la composición del acero. Considerando 220N/cm<sup>2</sup> como fuerza de compactación impuesta en los experimentos de celda, esta resistencia disminuyó en el siguiente orden 321>304>347>316>Ti>310>904>Incoloy 800>Inconel 601>grafito Poco<sup>®</sup>. La variación

en la resistencia interfacial en los diferentes tipos de aceros inoxidable se debió probablemente a la composición de la aleación, particularmente en la región de la película pasiva, por lo que se estudió esta película pasiva por AES (Auger Electron Spectroscopy), y se observó que la película disminuye en espesor de acuerdo al siguiente orden 321>304>316>347>310>904>Incoloy 800>Inconel 601. Lo cual indica que la capa pasiva es menor al aumentar la cantidad de Cr y Ni del acero inoxidable, y que por lo tanto la resistencia es también menor.

**Tabla 2.1. Composición de los materiales utilizados en el estudio de Davies.**

AISI	Cr (%)	Ni (%)	OTROS
<b>304</b>	18 – 20	8 – 10.5	
<b>321</b>	17 – 19	9 – 12	Ti
<b>347</b>	17 – 19	9 – 12	Nb
<b>316</b>	16 – 18	10 – 14	Mo
<b>310</b>	24 – 26	19 – 22	
<b>904L</b>	19 – 23	23 – 28	Mo
<b>Incoloy 800</b>	19 – 23	30 – 35	Al , Cu, Ti
<b>Inconel 601</b>	21 – 25	58 – 63	Al, Cu

Davies y col. [21] también estudiaron el desempeño de la descarga de celdas combustible con platos bipolares de los siguientes materiales: grafito Poco®, Titanio, aceros inoxidable 316 y 310. Observaron que la diferencia en el desempeño en celda de combustible se debe a las propiedades superficiales de los materiales estudiados. El grafito Poco® es el material con menor pérdida por resistencia eléctrica interfacial de los cuatro materiales estudiados, y produjo los mayores potenciales en toda la curva de polarización, con un incremento en la polarización en los metales en el siguiente orden, grafito Poco® <310<Ti<316, lo cual es consistente con los resultados que se obtuvieron de la prueba para comparar la resistencia eléctrica interfacial. Observaron una diferencia significativa en el desempeño de celdas de combustible según fuesen armadas con platos bipolares de acero 316 o 310, lo cual se debió a la variación en las propiedades de la película pasiva formada en estos aceros inoxidable. Relacionando la composición de los materiales estudiados con el espesor de película, se observó que la película de óxido es mayor en aceros con un bajo contenido de níquel y cromo, es decir en aceros como el 304 y 316 (Tabla 2.1).

Wang [22] simuló un ambiente de celda combustible para comparar la resistencia a la corrosión de los aceros 316L, 317L, 904L y 349®, (Tabla 2.2). La selección de estos materiales se dio en función del contenido de Cr, Mo y N, pues estos elementos incrementan la resistencia de los aceros inoxidable a la corrosión por picaduras, la cual consiste en una falla o rompimiento de la película pasiva, causada por la presencia de alógenos en el medio. En este estudio se realizaron voltametrías lineales, usando como electrolito H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, y el mismo ácido con 2ppm de F<sup>-</sup>. El ácido sulfúrico en esa concentración simula el contacto directo de la placa con la membrana polimérica ácida, la concentración de iones fluoruro se estableció con base en anteriores análisis del agua en un sistema de celda combustible PEM. Para simular un ambiente anódico la disolución se burbujó con hidrógeno durante todo el experimento, para simular el ambiente catódico el gas utilizado fue aire. Estas pruebas se realizaron a 70 °C para simular las condiciones de operación de una celda PEM.

<b>Tabla 2.2. Composición de los aceros inoxidables comparados en un ambiente simulado de celda combustible</b>										
Material	C (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mn (%)	Mo (%)	Si (%)	N (%)	Cu (%)	Nb (%)	Co (%)
316L	≤ 0.028	16.20 – 16.8	10.1 - 10.3	1.7 - 1.95	2.03 - 2.25	0.45 - 0.65	0.02 - 0.04	≤ 0.5		≤ 0.5
317L	≤ 0.028	18.10 – 18.6	12.45 - 12.75	1.6 - 1.9	3.05 - 3.35	0.25 - 0.55	0.045 - 0.07	≤ 0.5		
904L	0.011	20.48	24.59	1.53	4.5	0.46		1.4		
349	0.05	23	14.5	1.5		1.4	0.13		0.4	

Wang y col. [22] observaron que la corriente crítica, es decir, la densidad de corriente de pasivación, es mayor en los dos ambientes para el acero 316L que para el acero 349, lo que significa que dicha corriente disminuye con el aumento de Cr, es decir, que la capa se forma más fácilmente en presencia de mayor concentración de Cr en el acero. Además, también evaluaron la resistencia eléctrica interfacial de las muestras de acero inoxidable, y observaron que esta resistencia disminuyó con el aumento en el contenido de Cr, resultado que concuerda con lo observado por Davis [21].

De los estudios de Davis [21] y Wang [22], se concluye que el mejor material para platos bipolares es el grafito. Sin embargo, el costo de este material es alto y sus propiedades mecánicas son pobres, por lo que en caso de seleccionar un acero

inoxidable para su aplicación como plato de flujo en una celda de combustible tipo PEM, el contenido de cromo es de particular interés, pues en un ambiente de celda de combustible tipo PEM, el mayor contenido de cromo favorece la formación de la capa pasiva y se logra un menor espesor de esta capa, y esta disminución de espesor influye en una menor resistencia eléctrica del plato bipolar, y por lo tanto en un mayor rendimiento.

## **2.2 GEOMETRÍA DE LOS CANALES DE FLUJO**

La geometría de los canales de afecta las velocidades de flujo de los gases y a la transferencia de masa, además, puede ser distinta para ánodo y cátodo, con lo que las relaciones de flujo entre electrodos pueden ser diferentes. Por todo lo anterior, la elección y optimización de la geometría de los canales afecta el desempeño de la celda y del apilamiento (stack), especialmente en lo que se refiere al manejo del agua y la distribución de los gases al electrodo. Además de la elección de la geometría, deben considerarse el tamaño de los canales y el espacio entre ellos, pues influyen en la difusión de los gases y el manejo del agua, especialmente en el cátodo. La capacidad de la membrana para soportar las diferencias de presión depende también del ancho del canal.

Una geometría comúnmente usada en celdas prototipo es el **serpentín sencillo**. En este tipo de canal, sólo existe un camino para los gases y cualquier acumulación de agua líquida puede fácilmente ser expulsada de la celda.

Las medidas óptimas para el cátodo según Watkins [23] son las siguientes: El espacio entre canales está en el rango de 0.89 - 1.4mm, 1.14 - 1.4mm para el ancho del canal y 1.02 - 2.04mm para la profundidad del canal. Mientras que las medidas de los canales óptimas para el ánodo encontradas en un estudio de Kumar [24] son las siguientes: 1.5 mm de profundidad, 1.5 mm de ancho y 0.5 mm entre canales.

La investigación de Kumar se concentró en la mejora del desempeño de una celda tipo PEM mediante la optimización de las dimensiones de los canales y la forma del campo de flujo en platos bipolares y finales. Se utilizó como diseño un serpentín sencillo para estudiar el efecto de las dimensiones del canal en el consumo de hidrógeno. Se



desarrolló un modelo computacional para hacer simulaciones variando las dimensiones de 0.5 a 4 mm. Para un alto consumo de hidrógeno (80% aproximadamente), las dimensiones óptimas fueron: 1.5 mm de profundidad, 1.5 mm. de ancho y 0.5 mm entre canales. Se estudió también el efecto de la forma de la sección transversal (triangular, hemisférica y rectangular) de los canales, resultando en un aumento de aproximadamente 9 % en el consumo de hidrógeno para las secciones triangular y hemisférica sobre la tradicional rectangular.

Para estudiar el efecto de las dimensiones y la forma de la sección transversal de los canales de flujo en el consumo de hidrógeno, plantearon un modelo matemático que describiera la celda de combustible tipo PEM, y para evitar complejidades se optó por modelar media celda. El modelo consistió de tres diferentes zonas; (1) canales en serpentín sencillo; (2) electrodos difusores; y (3) capa electrocatalítica. Para resolver el modelo se hicieron las siguientes suposiciones:

1. Se asumieron condiciones de estado estacionario en la celda; también se despreció el efecto de la gravedad.
2. Se consideró condición isotérmica.
3. Las ecuaciones de transporte se formularon para comportamiento laminar, con base en el número de Reynolds ( $Re = u d \rho / \mu$ ) calculado, y considerando un flujo másico ( $u$ ) de hidrógeno de  $2.5 \times 10^{-7}$  kg/s
4. La permeabilidad del material del electrodo se supuso isotrópica y con un valor de  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>.
5. El volumen del agua subproducto se supuso despreciable.
6. Debido a que la densidad del reactivo (H<sub>2</sub>) varía de un punto a otro, se utilizó la técnica de gas compresible para determinar la densidad de la mezcla.

Las ecuaciones del modelo fueron resueltas usando el paquete de computación Fluent® 6.0 con Gambit® como procesador. En las figuras 2.2 y 2.3 se muestra el dominio en el que es aplicado el modelo, así como diseño en serpentín con las dimensiones óptimas encontradas con el modelo.

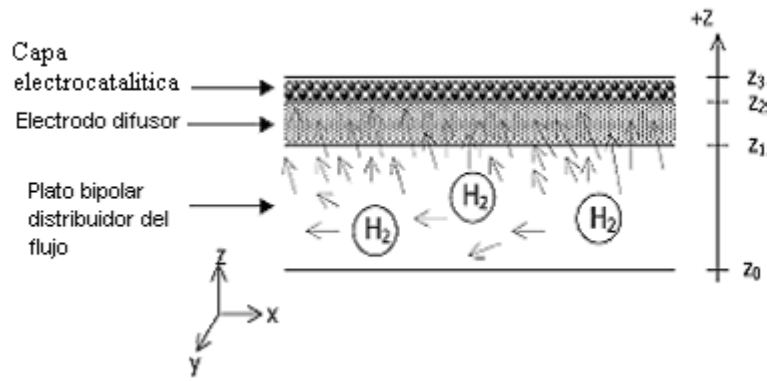


Figura 2.2. Dominio considerado para plantear y resolver las ecuaciones del modelo de A. Kumar [24].

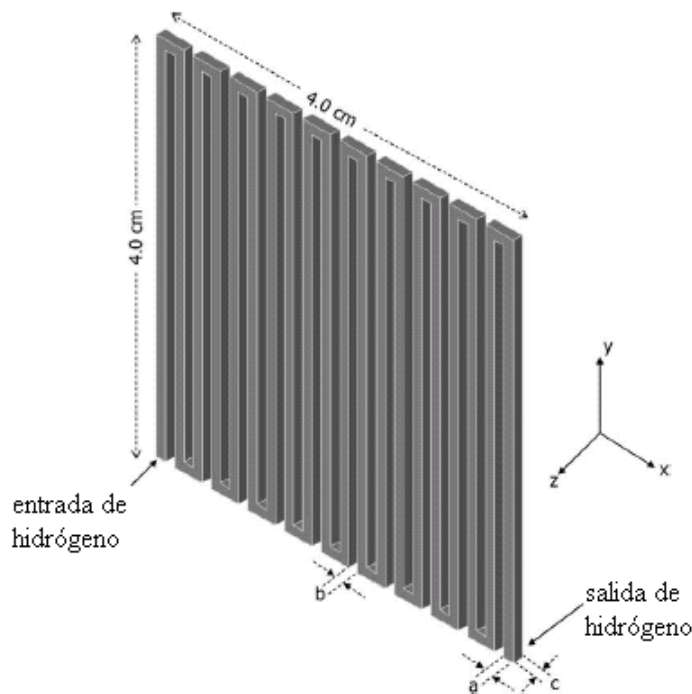


Figura 2.3. Diseño en serpentin sencillo con 1.5 mm de profundidad, 1.5 mm de ancho y 0.5 mm entre canales.

En el estudio descrito anteriormente, se concluye que en los casos en los que el ancho del canal es grande, se presentan limitaciones por difusión de masa y por tanto disminuye el consumo de hidrógeno. El aumento en el ancho del canal resulta en una disminución de la longitud total de los canales (o número de canales), y con ello disminuye la presión en los canales, lo que disminuye también el desempeño.

Los canales en **paralelo** o en **serpentín paralelo**, véanse las figuras 2.4(a) y 2.4(b), tienen la ventaja de una menor pérdida de presión que un solo canal, pues el gas tiene varios caminos para distribuirse, por lo que la longitud total por la cual debiera moverse un volumen de gas es menor que la que recorrería en un solo canal, teniendo por tanto menos pérdidas por fricción, esto considerando solo el flujo y no el consumo del gas. Una desventaja obvia es que al existir varios caminos de flujo a través del plato, la remoción del agua puede ser inefectiva, además de que la distribución del flujo en canales paralelos puede ser no uniforme [12].

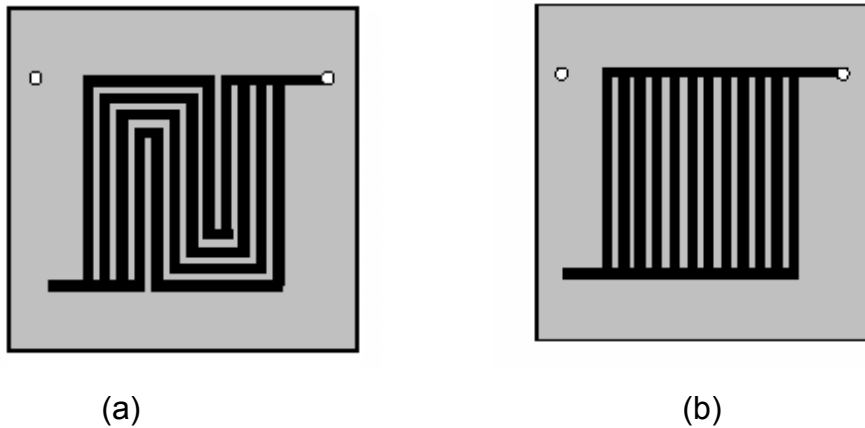


Figura 2.4. Diseños de campo de flujo en paralelo (a) y serpentín paralelo (b)

El diseño de canales **discontinuos** también llamado interdigitado, Figura 2.5, se ha propuesto por Wilson [25] como una solución al problema de incrementar la difusión del gas en el electrodo. La discontinuidad de los canales obliga al gas a moverse hacia la capa de difusión (electrodo) y facilita la remoción del agua. De este modo, el transporte del gas ocurre por convección forzada y no por convección libre.

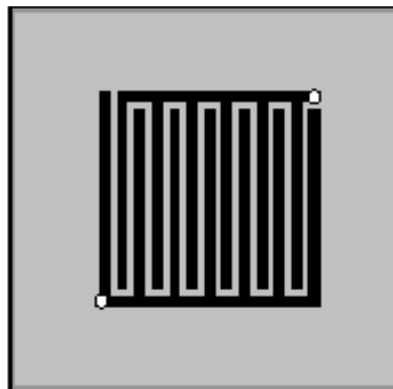


Figura 2.5. Diseño discontinuo

Otra alternativa para configurar los canales fue propuesta por Kaskimies [26] es la geometría en espiral que se muestra en la Figura 2.6, esta combina una efectiva remoción de agua con la ventaja de contener gas catódico fresco y agotado. Esto podría potencialmente resultar en una mejor distribución de oxígeno y agua que la que resulta en un serpentín sencillo.

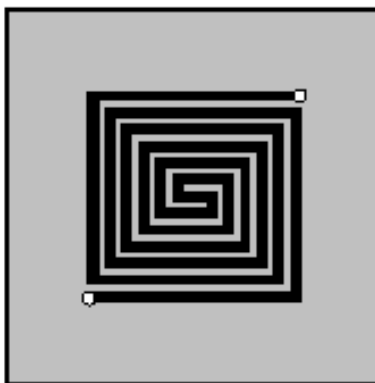


Figura 2.6. Diseño en espiral

Kaskimies comparó el desempeño en cátodo de una placa comercial de la compañía Globe Tech con un diseño en serpentín sencillo, con un diseño discontinuo y con el diseño en espiral. El área transversal del plato comercial era de  $2 \text{ mm}^2$  mientras que la de los otros platos era de  $4 \text{ mm}^2$ , el área transversal influye en la velocidad de los gases y con ello en la remoción de agua, así que la velocidad promedio en el plato comercial era el doble de la de los otros platos, esto no es comparable al diseño discontinuo. Debido a las diferencias en dimensiones entre platos, no le fue posible concluir sobre el desempeño del diseño en espiral.

Mennola [27], en una investigación posterior, comparó los mismos diseños de platos de flujo que Kaskimies con distintas relaciones estequiométricas, configuraciones y temperaturas. El diseño de Globe Tech y el discontinuo generalmente tuvieron un desempeño similar, pero el discontinuo sufría de inestabilidad cuando la estequiometría<sup>3</sup> y la humidificación eran altas, probablemente porque se estaba forzando al agua líquida hacia la capa de difusión junto con el aire.

---

<sup>3</sup> En este caso la estequiometría se refiere a la relación entre de reactivo alimentado a la celda y el requerido por la reacción.

Pasaogullari y Wang [28] desarrollaron un modelo para comparar canales de flujo en serpentín, paralelos y discontinuos. Este modelo tiene en consideración la cinética electroquímica y el transporte de varias especies, además de que toma como dominio a la celda completa, incluyendo los canales de flujo, electrodos difusores, las capas electrocatalíticas y la membrana. El modelo incorpora también varios modos de transporte de agua. Para validar el modelo, se probó contra resultados experimentales.

Para resolver las ecuaciones se utilizó el paquete de computación Fluent®, y las siguientes condiciones:

1. Se considera una mezcla de gases ideales.
2. Se supone un flujo laminar incompresible, esto debido a las bajas velocidades de flujo.
3. Se consideran electrodos porosos, capa electrocatalítica y membrana como medios isotrópicos y homogéneos.
4. El proceso es isotérmico, de modo que la operación de la celda pueda ser descrita por las ecuaciones de conservación de momento (Navier-Stokes), conservación de masa (ecuaciones de continuidad) y conservación de especies y carga.
5. Resistencia ohmica despreciable en los electrodos y colectores de corriente.

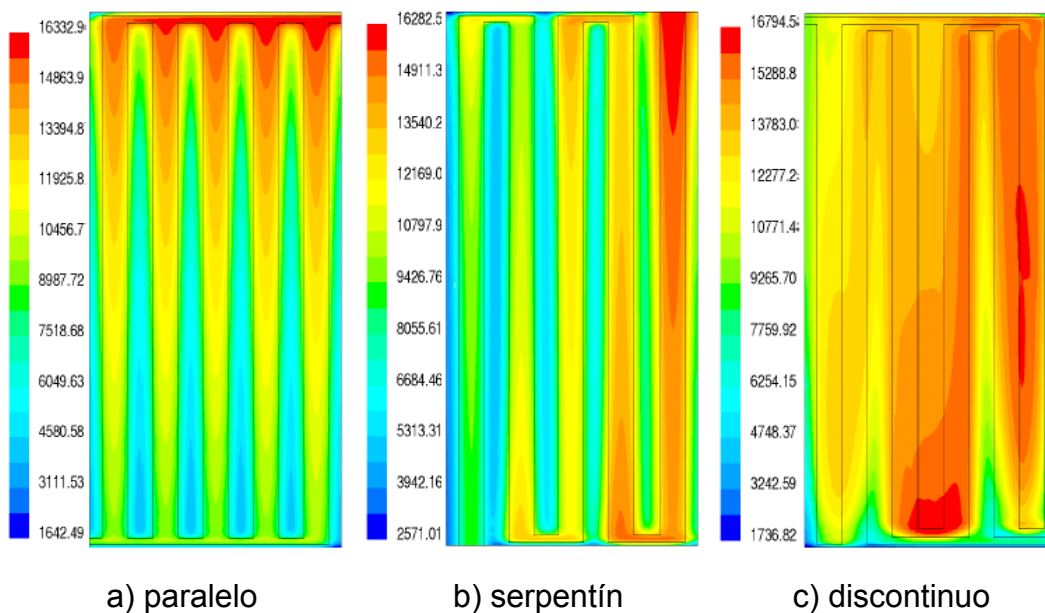


Figura 2.7. Distribución de densidad de corriente para los tres diseños comparados por Pasaogullari y Wang [28].  $V_{\text{cell}} = 0.4 \text{ V}$ ,  $T_{\text{cell}} = 353 \text{ K}$ .

De acuerdo al modelo de Pasaogullari y Wang, se encontró que la placa con diseño discontinuo muestra una mejora en su desempeño de casi el 30% en relación con un diseño de serpentín sencillo y el diseño en paralelo. Se encontró además que la distribución de corriente en el discontinuo es mejor que en los otros dos como se puede observar en la Figura 2.7.

Van Zee y colaboradores [29] también modelaron el efecto de los canales de flujo en el desempeño de la celda. Se trata de un modelo numérico resuelto por la técnica de volumen de control, cuyo dominio se muestra en la Figura 2.8, que considera al sistema en estado estacionario, transferencia tridimensional de masa, incluyendo los fenómenos de transferencia de calor en una celda PEM completa. Utilizaron ecuaciones de conservación de masa, las ecuaciones de Navier-Stokes, ecuaciones de transporte de especies, y de cambio de fase del agua, con los términos de las ecuaciones definidos en un trabajo previo de Shimpalee [30], estos términos son una modificación al paquete Fluent® para incluir los aspectos electroquímicos de una celda combustible. Para considerar la difusión de los gases reactivos hacia la superficie de la membrana, el modelo también incluye la solubilidad del hidrógeno y del oxígeno a través de una película delgada de agua que se encuentra sobre la membrana, utilizando para esto la Ley de Henry. El modelo compara en sí, diseños en serpentín doble y sencillo (Figura 2.9) con la misma sección transversal de canal, a la misma razón de temperaturas, presiones, y flujos. Con este modelo se encontró que la distribución de corriente en un serpentín doble es más uniforme que la de un sencillo. La densidad de corriente promedio fue 10% mayor para un serpentín doble, esto como resultado de una menor caída de presión, pues ya que la longitud total de serpentín en un serpentín doble es la mitad de uno sencillo, el gas debe recorrer una menor distancia, por tanto si se desean las mismas presiones de salida en ambos diseños, el serpentín sencillo requerirá una mayor presión de entrada que el doble. De igual manera que con la densidad de corriente, la concentración de agua líquida en el cátodo comienza a ser importante cerca de los  $2/3$  del área del electrodo en el serpentín doble, desde la entrada hasta la salida, mientras que en el sencillo, esto ocurre cerca de  $1/2$  del área, demostrándose así que en un serpentín doble es más fácil drenar el agua.

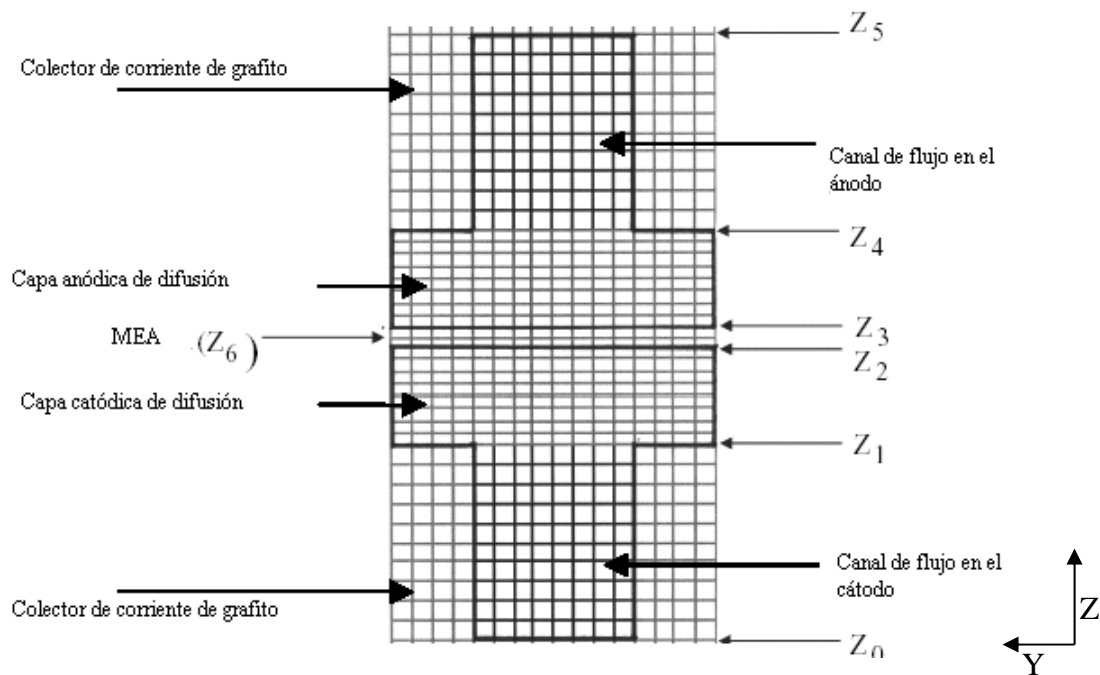


Figura 2.8. Detalle del dominio computacional y arreglo utilizado en el modelo de *Glandt, Shimpalee, Lee y Van Zee* [29].

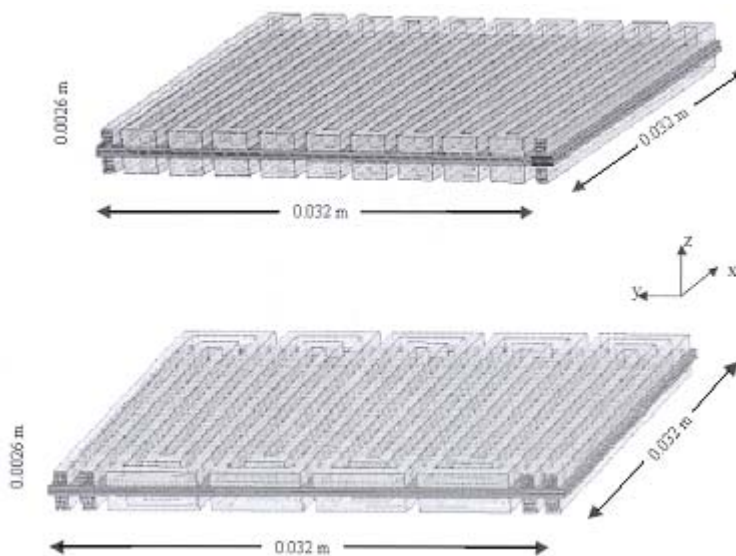


Figura 2.9. Serpentin sencillo (a) y doble (b)

El utilizar modelos computacionales o numéricos para simular el desempeño de una celda combustible con distintas geometrías y condiciones de operación, es una herramienta para evitar la necesidad de construir y evaluar en laboratorio cada diseño y sus variantes, pues esto consume tiempo e incrementa los costos. Cabe aclarar que la validez modelo se sujeta al planteamiento de las ecuaciones que lo constituyen, así

como las consideraciones y condiciones frontera establecidas para su resolución, además de las propias limitaciones del paquete de cómputo. Por lo tanto, los modelos deben contrastarse con mediciones de desempeño de las celdas.

La optimización del tamaño de los canales para una geometría dada es una tarea en la que se deben considerar varios aspectos, sobre todo en referencia al cátodo pues es en donde el transporte de masa puede limitar la eficiencia de la celda. Este tema no se discute explícitamente en muchos libros, por lo que nosotros consideramos remarcar los siguientes datos con base en la literatura revisada [6 - 8], [12 -14]:

- Disminuir la sección transversal de los canales incrementa la velocidad de flujo del gas, lo que debe hacer más efectiva la remoción del agua.
- El incrementar el ancho de los canales disminuye las pérdidas de presión en los canales, disminuye la longitud total de los canales, resulta en una distribución del gas no uniforme y disminuye el desempeño. Además, las partes del MEA que están en contacto con el canal pueden no tener un soporte mecánico adecuado y aumenta el riesgo de falla de la membrana.
- Con relación al punto anterior, aumentar la presión en el canal ayuda a remover las gotas de agua. Una desventaja de incrementar la presión es que la eficiencia del sistema disminuye debido a que el consumo de potencia del compresor de aire aumenta.
- Incrementar la profundidad del canal también disminuye las pérdidas de presión, pero incrementa el espesor del plato bipolar, disminuyendo así la densidad de potencia.
- Las pérdidas de presión de todas las celdas individuales deben ser iguales entre sí, del mismo modo en los canales individuales de platos multicanal.

Las pérdidas de presión son afectadas también por la densidad de corriente y por la estequiometría a la cuál la celda es operada.

Los siguientes parámetros influyen en la eficiencia de la celda combustible.



- Diluir los reactivos: Por ejemplo, la presencia de nitrógeno en la corriente de aire reduce las prestaciones con respecto al oxígeno, pues obstruye la difusión de este hacia el área electrocatalítica.
- Presión de operación: Las prestaciones aumentan con la presión, debido a que se obliga al gas a difundirse hasta el área electrocatalítica
- Exceso de flujo: Cuando se usan reactivos diluidos, el utilizar factores estequiométricos elevados aumenta las prestaciones.
- La temperatura de operación: Pues esta afecta la velocidad de reacción.

La humedad de la membrana es otro punto crucial en el desempeño de la celda de combustible. Para que la membrana sea iónicamente conductora deberá contener cierto porcentaje de humedad, sin embargo un exceso de esta aumentará la resistencia al transporte de masa de los gases a la capa electrocatalítica. Por tanto, no sólo es importante la distribución de los gases dentro de la celda sino también el manejo del agua incluida en las corrientes de alimentación y la generada por la reacción. Además, la temperatura de operación afecta también a la membrana, por ejemplo, el alimentar los reactivos a temperaturas elevadas puede secar la membrana del lado del ánodo; lo mismo puede suceder en el cátodo aunque en menor grado pues es en este electrodo donde se genera agua como subproducto. Debido a este efecto es que se opta por alimentar el hidrógeno humedecido considerando la temperatura de operación. Es posible que la elección de la geometría obedezca a las condiciones de operación, por ejemplo, si el hidrógeno proviene de una celda de electrólisis, seguramente estará húmedo y caliente. Por otro lado, también se pueden adaptar las condiciones de operación a la geometría de elección. De este modo, al diseñar la celda combustible como unidad y más aún al ser parte de un stack o apilamiento, se debe tener en mente si las condiciones de operación son flexibles o son casi rígidas.

### **2.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Este trabajo de tesis forma parte de las actividades del proyecto 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 de 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, 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 de combustible tipo PEM, con expectativa de utilizar hidrógeno generado por las celdas de electrolisis. Con base en lo anterior, el presente trabajo de tesis plantea los siguientes objetivos:

1. Diseñar y construir placas bipolares para una celda de combustible tipo PEM de baja potencia.
2. Construir una celda de combustible de baja potencia.
3. Evaluar la resistencia a la corrosión de los materiales de las placas bipolares construidas.
4. Evaluar el desempeño de una celda que integre las placas construidas y ensamblajes comerciales.

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 CONSTRUCCIÓN, DISEÑO EXPERIMENTAL Y EVALUACIÓN DE UNA BICELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

En este capítulo se describe la experimentación realizada para alcanzar los objetivos anteriormente presentados en la sección 2.3. Los Materiales que se escogieron para construir la celda de combustible se enumeran a continuación:

1. *Ensamble ánodo – membrana – cátodo (MEA)*: En la Tabla 3.1 se presentan las especificaciones del ensamble utilizado en la experimentación. Este material se escogió por ser unos de los ensambles comercialmente disponibles. Más detalles se mencionan en el tema de Subsistema de generación de electricidad de la sección 3.1.4

Tabla 3.1 Especificaciones del MEA.
Marca Electrochem
Membrana Nafion 117
Área electrodo 50cm <sup>2</sup>
Carga de Pt 1 mg/cm <sup>2</sup>
Capa Electrocatalítica: Vulcan XC-72, 20 wt. % Pt/C
Difusores papel Toray

2. *Platos bipolares y distribuidores de flujo*: Es el objetivo del trabajo y se presentan la selección del material en la sección 3.1.1, y los criterios de diseño en la sección 3.1.2.
3. *Empaques*: Se escogieron de silicón y corresponden a la celda combustible de la marca ElectroChem, modelo EFC50-ST. Más detalles se mencionan en el tema de Subsistema de generación de electricidad de la sección 3.1.4
4. *Cabezales*: Se presentan la selección del material y los criterios de diseño en la sección 3.1.2. Los conectores de gases fueron utilizados de de acero inoxidable para tubería de un ¼ de pulgada, de Marca Parker
5. *Sistema de cerrado*: Se componen de barras con tuercas de acero inoxidable.

### 3.1.1 SELECCIÓN DE MATERIALES

En la Sección 2.1 se presentaron los materiales comúnmente usados para la construcción de los platos de flujo, asimismo se mencionaron sus respectivas ventajas y desventajas. En la elección del material se debe tener en cuenta que cualquier elemento es susceptible de corrosión, de ahí que el material elegido no sólo deberá ser buen conductor térmico y eléctrico, sino también muy resistente a la corrosión. Además de los requerimientos en las propiedades físicas y químicas del material, se debe considerar el costo del mismo, así como precio del maquinado de los canales de flujo. Por ejemplo, el grafito, aunque es resistente a la corrosión, tiene menor conductividad eléctrica que un metal, es frágil y el proceso para fabricar el plato es muy costoso, y no fue accesible experimentalmente para nuestra investigación. El aluminio es económico pero debe protegerse con recubrimientos de oro, platino o paladio, resultando en una opción no viable económicamente. El titanio posee las propiedades requeridas para esta aplicación, sin embargo es varias veces más costoso que el acero inoxidable [31]. Por todo lo anteriormente señalado, en esta tesis se utilizó acero inoxidable como material para la fabricación del plato de flujo, y además por las facilidades disponibles del maquinado de los canales de flujo.

El acero inoxidable se escogió en primer término por su costo, pero además por su resistencia a la corrosión. Los aceros inoxidables son aleaciones de hierro que contienen como mínimo un 11% de cromo. Esta cantidad de cromo evita la formación de herrumbre en atmósferas no contaminadas, y por esto se les llama inoxidables. Su resistencia a la corrosión se debe a una película delgada conocida como “película pasiva”, la cual, en algunos medios puede auto-regenerarse [32].

Existe una amplia variedad de aceros inoxidables comerciales, véase Tabla 3.2, cada uno formulado específicamente para tener características particulares de acuerdo a la aplicación. La composición y propiedades del acero inoxidable varían por la adición de agentes estabilizantes como son el níquel, cromo y molibdeno. Generalmente, mientras mayor sea la concentración de estos elementos, mayor será la resistencia del acero a la corrosión.

<b>Tabla 3.2. Composición de algunos aceros inoxidable austeníticos</b>									
<b>Acero</b>	<b>C (%)</b>	<b>Mn (%)</b>	<b>P (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>Cr (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Mo (%)</b>	<b>Otros (%)</b>
<b>304</b>	0.08	2.0	0.045	0.03	1.0	19.0	9.25	-	-
<b>310</b>	0.08	2.0	0.045	0.03	1.5	25.0	20.5	-	-
<b>316</b>	0.08	2.0	0.045	0.03	1.0	17.0	12.0	2.5	-
<b>316L</b>	0.03	2.0	0.045	0.03	1.0	17.0	12.0	2.5	-
<b>904L</b>	0.02	2.0	0.045	0.035	1.0	21.0	25.5	4.5	Cu 1.5

Como se mencionó en la sección 2.1, los estudios realizados utilizando aceros inoxidable en celdas de combustible atribuyen la diferencia en el desempeño de los distintos aceros al contenido de cromo y níquel, pues cuando la concentración de estos elementos es menor, el espesor de la película pasiva es mayor, es decir, se ha observado que los aceros con mayor contenido de Cr, por ejemplo el acero 310, son los mejores candidatos para usarse como material de construcción de platos bipolares.

En esta investigación se utilizó el acero inoxidable 304, a pesar de su bajo contenido de Cr en comparación con el acero inoxidable 310, debido a la disponibilidad del material y a las condiciones del maquinado. Esperamos que este material resista la corrosión el tiempo suficiente como para poder caracterizar la geometría y dimensiones de los canales de flujo. Recomendamos que una vez evaluado la mejor geometría de los canales el material a utilizar sea un acero con alto contenido de Cr.

El material utilizado para la construcción de la placa de apriete o cabezales es Nylamid®, que es mecánicamente resistente, fácil de maquinar y ligero, en nuestros laboratorios ha demostrado en investigaciones anteriores su utilidad [33]

### **3.1.2 GEOMETRÍA Y DIMENSIONES**

Una vez definido el material de construcción de los platos de flujo, se procedió a determinar la geometría y dimensiones de los canales de flujo. Se escogió el área de 50 cm<sup>2</sup> para el campo de flujo debido a que este es el tamaño que tienen los ensambles comerciales de la compañía Electrochem. Se consideró utilizar un ensamble comercial cuyo desempeño sea conocido, para controlar la calidad de ensamble membrana electrodo, y de esta manera sólo evaluar el efecto de la geometría de canales de flujo. El siguiente paso consistió en determinar la geometría y

dimensiones de canales de flujo. Considerando los estudios presentados en el capítulo anterior sobre diferentes tipos de diseños de campos de flujo [10], [21-27], y otros estudios de las dimensiones de los canales [19-20], se optó por un diseño en serpentín doble con las siguientes dimensiones: 1.5 mm de profundidad, 1.5 mm de ancho y 0.5 mm entre canales, dimensiones óptimas señaladas en la sección 2.2. El diseño interdigitado o discontinuo (véase Figura 2.5) es superior al diseño de canales en paralelo, ya sea humectando o no los gases, y aún si se utiliza aire en lugar de oxígeno [34], pero de acuerdo a los estudios de Kaskimies [26] y Mennola [27], aunque el desempeño de un diseño en serpentín es similar al de un diseño interdigitado, este último puede mostrarse inestable con mayor humectación y altas estequiometrias.

Se diseñaron dos stacks de dos unidades cada uno en los que la mayor diferencia es la secuencia de flujo dentro del mismo. La secuencia de flujo en el stack comercial EFC50-CST de Electrochem es en paralelo, es decir que el gas entra al stack y se distribuye a todos los platos, de este modo suponemos que el potencial será el mismo para cada unidad, sin embargo la cantidad de gas reactivo no consumida será mayor que en un arreglo en serie. En este punto es importante aclarar que serie y paralelo no se refieren a la forma de conexión eléctrica del stack sino al flujo de los gases, es decir, consideramos que un arreglo de flujo de los gases en paralelo es aquel en el que los gases reactivos se distribuyen de manera uniforme a cada una de las unidades o celdas; se entendería por alimentación en serie cuando el gas es alimentado a una unidad, y el gas no utilizado que sale de esta unidad es alimentado a una segunda unidad, y así sucesivamente hasta llegar a la unidad final, con este arreglo la cantidad de gas disminuirá de celda en celda. Las Figuras 3.1 y 3.2, ejemplifican mejor este concepto.

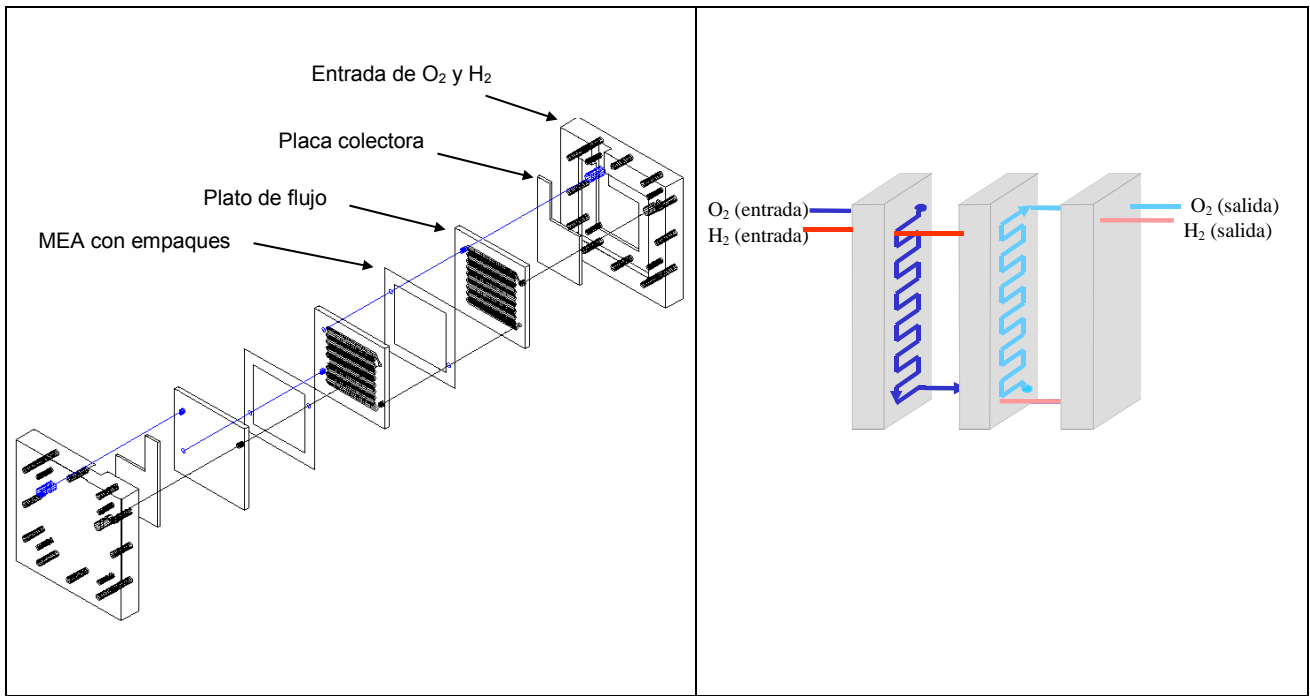


Figura 3.1. Esquema de flujo en serie

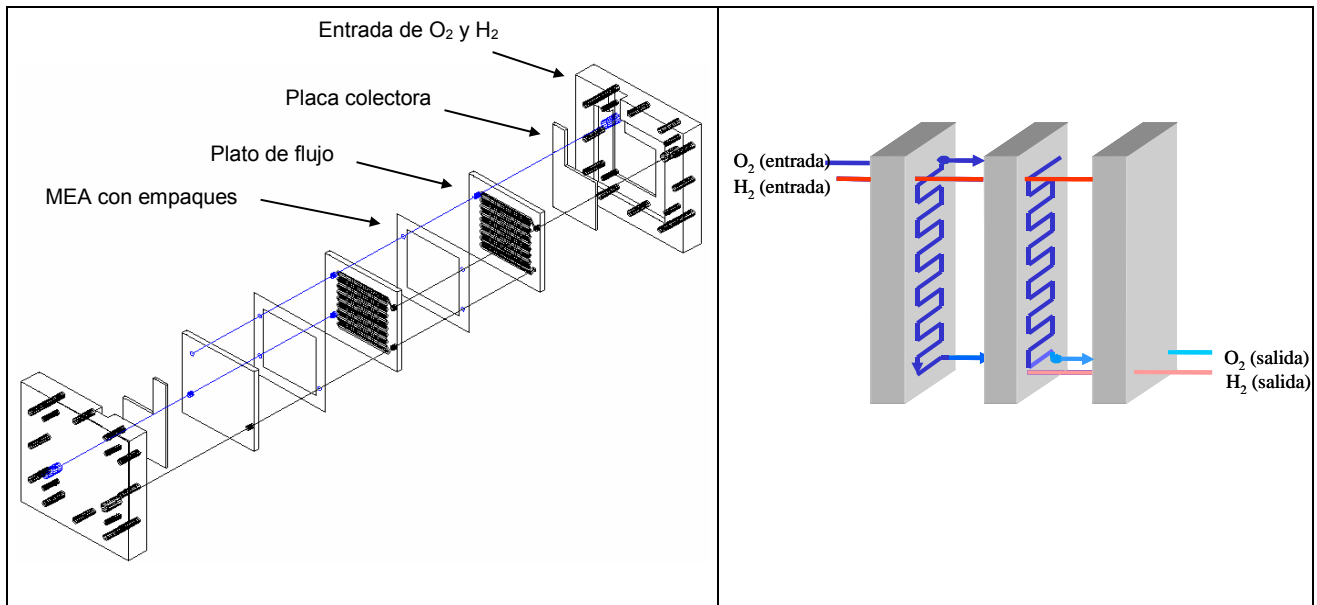


Figura 3.2. Esquema de flujo en paralelo

En la Figura 3.3 se muestran las placas de flujo maquinadas en acero inoxidable 304 para esta investigación, con dimensiones de 100x100x6.35mm.

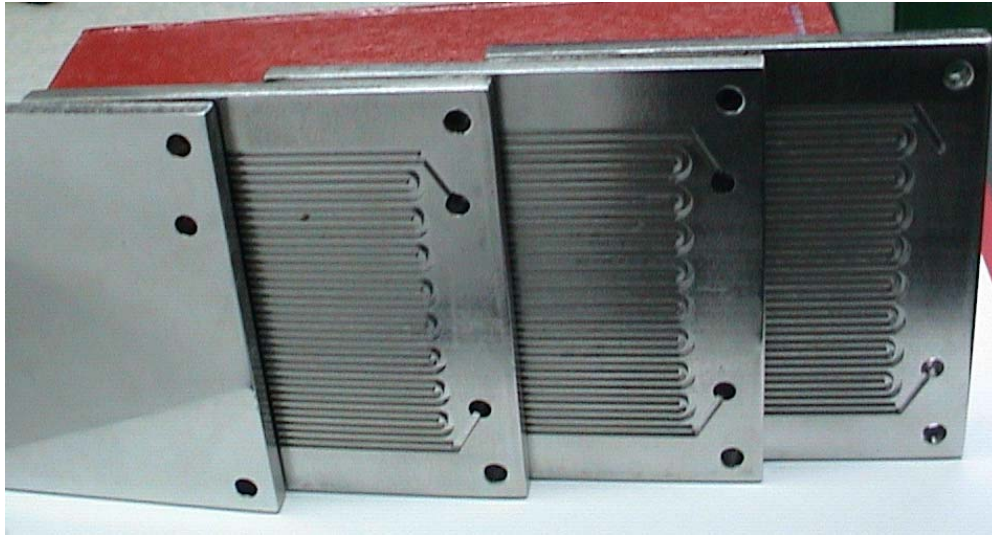


Figura 3.3. Placas terminales y bipolares construidas en la investigación para configuración de flujo en paralelo.

En el diseño de la placa de apriete o cabezal se consideró colocar el colector de corriente como una placa insertada en esta, de tal modo que los gases reactivos no tengan contacto con la placa colectora. Esto se decidió tomando en cuenta que si los gases en contacto con la placa colectora generaban productos de corrosión solubles, estos serían transportados por la propia corriente del gas hasta el MEA con la posibilidad de contaminarlo y degradar el desempeño general de la celda.

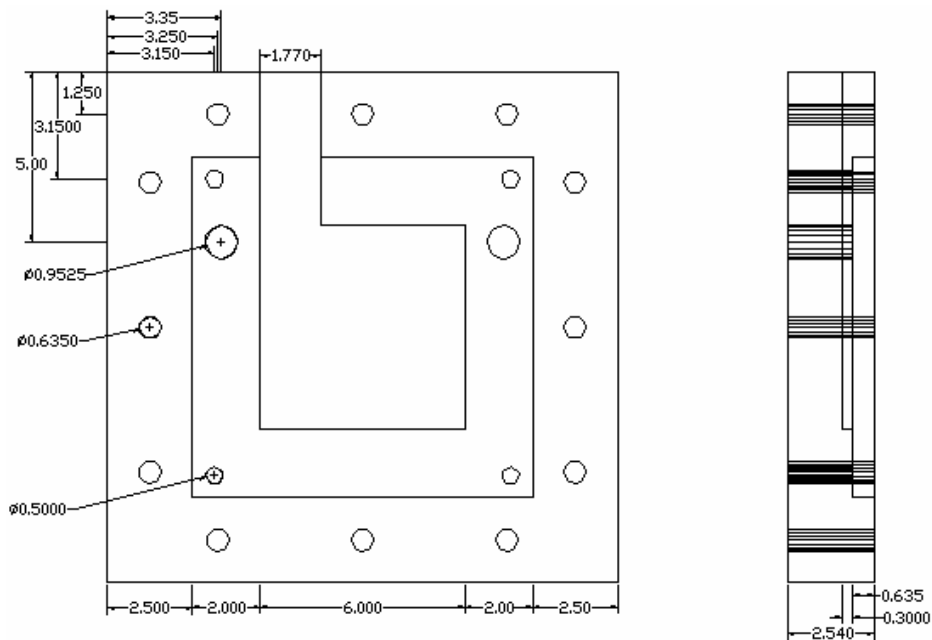


Figura 3.4. Diseño de la placa de apriete.



### **3.1.3 ARMADO DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE.**

Se estudiaron placas terminales de grafito marca Electrochem para comparar el rendimiento de una monocelda armada con estas placas, con otra monocelda armada con placas de acero inoxidable desarrollados en esta investigación. Se armó una bi-celda con platos bipolares de grafito, y en este caso por problemas de empaques no se armó la bi-celda con platos bipolares de acero inoxidable. Previo al armado de la mono-celda con placas de acero inoxidable, se limpiaron todas las placas de flujo. Se eliminaron primero todas las rebabas procedentes del proceso de maquinado y posteriormente se limpiaron los canales con acetona, después de que esta se evaporó, se repitió este lavado con metanol. Cada lavado se realizó un mínimo de 3 veces; por último, se enjuagó la placa con agua destilada y se secó con aire caliente. Después de colocar las placas de flujo terminales en las de apriete, se hizo fluir nitrógeno dentro de la celda con la finalidad de comprobar que no hubiese mezclado de gases en la zona de contacto de la placa de flujo y su respectiva placa de apriete, pues de lo contrario la eficiencia de la celda se vería seriamente afectada por esta fuga de gas reactivo. En cada una de estas pruebas se comprobó que la placa colectora hiciera contacto con la de flujo, mediante un multímetro Fluke® modelo 179.

### **3.1.4 ELEMENTOS AUXILIARES DE LA CELDA COMBUSTIBLE**

En la sección 1.5 se describieron los elementos periféricos que comúnmente forman parte de un sistema de generación de energía eléctrica basado en una celda de combustible. Enseguida se detallan los elementos que conformaron cada subsistema en la experimentación y se presentan en la Figura 3.5.

1. *Subsistema de generación, adecuación, almacenamiento y transporte de gases:*  
Se utilizaron dos tanques de oxígeno e hidrógeno de ultra alta pureza (Praxair®) grado 4.3 y 4.5 respectivamente. El hidrógeno provenía de un proceso de reformado, por lo que tiene una concentración de monóxido de carbono de 10 p.p.m. El hidrógeno se acondicionó para su alimentación a la celda mediante un humidificador de membrana marca Electrochem modelo GH-300, el cual utiliza membrana Nafion, que es la que se usa en las celdas PEM. Este método es más costoso que burbujear el gas en una columna de agua, pero es un sistema

mucho más limpio. El oxígeno se alimentó directamente a la celda. Ambos gases se transportaron a través de tubos de Teflón® de 6mm de diámetro externo y 3mm de diámetro interno, excepto en la línea de alimentación de hidrógeno a la celda, donde se utilizó un tubo de acero inoxidable 316 el cual se cubría con una cinta de calentamiento Barnstead modelo BIH051040LD, y se controlaba desde el humidificador. La temperatura del hidrógeno a la entrada de la celda se midió con un termopar, que también va conectado al humidificador y cuyo valor registrado puede leerse en uno de los dos paneles de control del humidificador.

2. *Subsistema de generación de electricidad.* Se utilizó una celda con placas de flujo de grafito, colectores de corriente de cobre, contactos eléctricos en cada plato unipolar, platos bipolares con perforaciones para contacto eléctrico y para colocar un termopar, placas de apriete de aluminio, ensamblajes membrana electrodo con un área de 50cm<sup>2</sup>, 20% en peso de Pt/C soportado en papel de carbón teflonizado como difusor y membrana Nafion® 115, con una carga de platino de 1 mg/cm<sup>2</sup> y empaques de silicón con un espesor de 0.3 mm. Todos estos elementos forman parte de la celda combustible modelo EFC50-CST de la marca Electrochem, la cuál fue evaluada como mono-celda y como bi-celda. Se utilizó además una mono-celda con placas de flujo de acero inoxidable 304 con el diseño descrito en el apartado 3.1.2 y placas de apriete de Nylamid®. El MEA utilizado con esta celda es también el descrito anteriormente.
3. *Subsistema de acondicionamiento y transporte de energía eléctrica.* No se utilizó ningún sistema para este fin.
4. *Subsistema de consumo de energía eléctrica.* Se utilizó un modulo de pruebas (MP) desarrollado en el CIDETEQ para realizar tanto pruebas de descarga a corriente constante, como las curvas de polarización de la celda, ver apéndice de [33].

Es importante aclarar que en el caso de la celda de placas de flujo de acero inoxidable ha sido necesario restringir las condiciones de operación alimentando ambos gases a presiones de 5 psi o 10 psi y a una temperatura no mayor a los 20°C, ya que se observaron problemas de los empaques de silicón en las pruebas iniciales. Evidentemente ha sido necesario también evaluar una celda armada con placas de

grafito en las mismas condiciones, para comparar el desempeño con la celda con placas de acero inoxidable.

Sabemos por experiencia que el desempeño de cualquier celda combustible en las condiciones antes mencionadas no será el mejor, sin embargo, la decisión obedece a cuestiones estrictamente de seguridad, ya que al momento de armar la celda con placas de acero hemos tenido problemas con el sellado, pues es difícil mantener cada gas en su lado de la membrana.

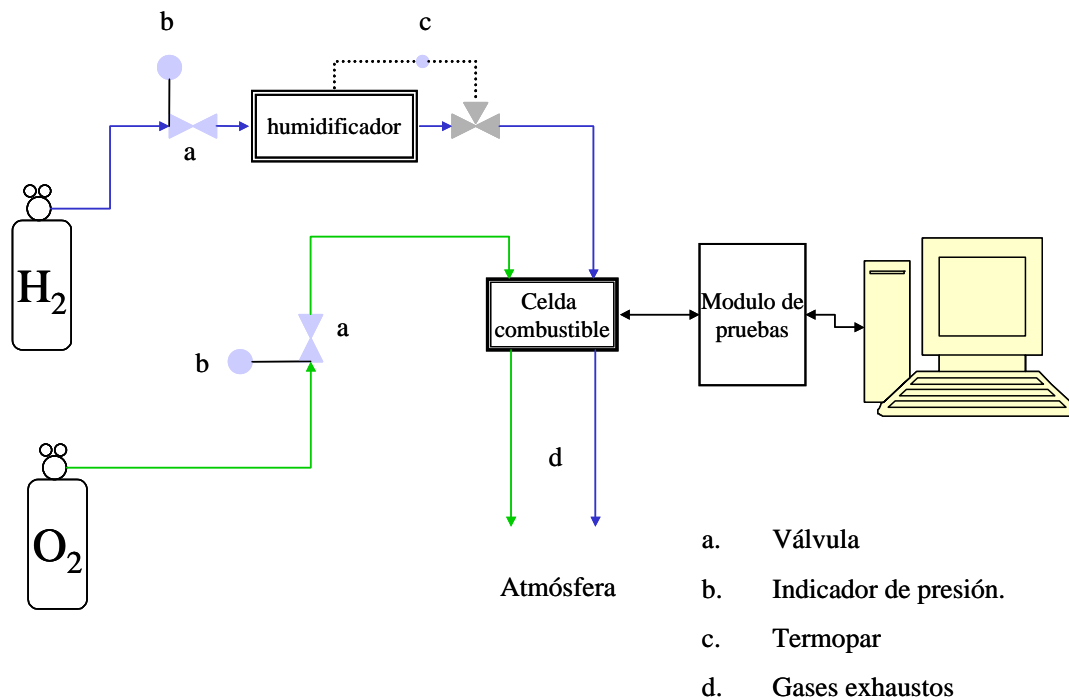


Figura 3.5. Elementos del sistema de evaluación de celdas combustible.

Aunque parece un tema trivial, la elección del material utilizado para servir como empaque es complicada y de suma importancia; debe ser de preferencia un polímero termoestable. Estos materiales no toleran ciclos repetitivos de calentamiento; al calentarse fluyen para ser moldeados pero la reacción química hace que se endurezca y se fije su forma. Puesto que no se funden y no reblandecen, son materiales que presentan muy buenas propiedades a elevadas temperaturas. Junto con su alta resistencia térmica presentan alta resistencia química, rigidez, dureza superficial, buena estabilidad dimensional. [35]

### 3.1.5 DISEÑO EXPERIMENTAL Y EVALUACIÓN DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE

La evaluación de la celda consistió esencialmente en realizar curvas de polarización, como se mencionó en la sección 1.4, ya que estas son una forma rápida de determinar el comportamiento global de la celda.

Para evaluar las celdas con elementos completamente comerciales y con elementos diseñados en CIDETEQ, se siguió un diseño experimental factorial del tipo  $2^k$  con puntos centrales y aleatoriedad, en el que las variables son presión y temperatura. En la Tabla 3.3 se muestran los valores para cada prueba, el orden cronológico en que fueron realizadas y las réplicas experimentales<sup>4</sup>.

<b>No.</b>	<b>No. de replica</b>	<b>Temperatura (° C)</b>	<b>Presión (psi)</b>
1	0	40	11
2	0	60	8
3	1	60	8
4	0	40	5
5	1	40	11
6	2	60	8
7	1	40	5
8	2	40	5
9	0	80	5
10	2	40	11
11	0	80	11
12	1	80	5
13	2	80	5
14	1	80	11
15	2	80	11

El cuadro experimental se obtuvo con un paquete de computación de análisis estadístico llamado JMP 4. Este software utiliza una interfaz gráfica para desplegar y analizar datos. Para esto se utilizó un diseño experimental factorial del tipo  $2^k$ ; los diseños factoriales se usan ampliamente en experimentos que incluyen varios factores

<sup>4</sup> La réplica se refiere a la repetición del experimento básico con las mismas condiciones experimentales

cuando es necesario estudiar el efecto conjunto de estos sobre una respuesta. El diseño  $2^k$  proporciona el menor número de corridas con las que pueden estudiarse  $k$  factores en un diseño factorial completo. Por tanto, estos diseños se utilizan ampliamente en los experimentos tipo tamiz, el cual analiza o busca entre varios factores para encontrar aquellos que tienen mayor efecto en el experimento. Cuando se realiza un experimento factorial de dos niveles (alto y bajo), por lo general se supone un ajuste de modelo de primer orden, pero podría suceder que un modelo de segundo orden se ajustara mejor, la adición de puntos centrales es un método para hacer una réplica de ciertos puntos en un diseño factorial  $2^k$  que ofrece protección contra la curvatura de los efectos de segundo orden a la vez que permite una estimación independiente del error que va a obtenerse. Cabe aclarar que cuando se agregan puntos centrales se supone que los  $k$  factores son cuantitativos.

En cualquier experimento, la variabilidad que surge de un factor perturbador puede afectar los resultados. Un factor perturbador puede ser desconocido y no controlable, la aleatorización es la técnica de diseño que se utiliza para protegerse de estos factores. Hay ocasiones en las que es imposible efectuar todas las corridas de un experimento factorial  $2^k$  en condiciones homogéneas, en estas situaciones se utiliza la técnica de formación de bloques [36].

Antes de iniciar cada prueba se sometió la celda a un periodo de acondicionamiento, el cual consistió en alimentar los gases a la celda durante una hora a partir de que se alcanzara en el humidificador la temperatura de hidrógeno deseada. Este tiempo es suficiente para que el potencial a circuito abierto (PCA) de la celda se estabilice. El potencial a circuito abierto es el primer parámetro de diagnóstico de la celda, por ejemplo, en el caso de una celda PEM que utiliza platino como electrocatalizador, un PCA menor a 0.9 V es indicativo de probable contaminación del electrocatalizador. La demanda de corriente se hizo a intervalos pequeños de aproximadamente 10 mA, hasta llegar a la zona lineal de la curva de polarización a partir de la cual se demandó 20 o hasta 30 mV, hasta llegar al valor límite de corriente. La celda se desarmó después de varias pruebas y hasta que el potencial de circuito abierto fuese muy inestable.

### **3.2 EVALUACION DE LA CORROSION EN ACERO INOXIDABLE 304 Y 316**

En la sección 2.1 se describieron varios estudios realizados a materiales propuestos para utilizarse en la construcción de placas de flujo, estas pruebas consistieron en simular en lo posible el ambiente de una celda combustible. En esta tesis nos apoyamos en esta información para evaluar la velocidad de corrosión de nuestro material de construcción, y compararlo posteriormente con el acero inoxidable 316. Estas pruebas consistieron básicamente en curvas de polarización lineal.

El primer paso fue construir los electrodos utilizando teflón como cuerpo externo del electrodo y pequeñas barras de acero inoxidable 304 y 316. Cada electrodo fue pulido a espejo, posteriormente, entre cada prueba se pulieron con alumina, inmediatamente se enjuagaron con acetona, después con agua destilada y finalmente se sometieron a ultrasonido durante 10 minutos. Como electrolito se utilizaron disoluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M + 2 ppm  $\text{F}^-$  [22]. Como electrodo de referencia se utilizó el electrodo de Ag/AgCl y como contra-electrodo, un alambre de Pt, el área geométrica del electrodo de acero inoxidable 316 es de  $0.4128 \text{ cm}^2$  y la de acero inoxidable 304 es de  $0.40715 \text{ cm}^2$ . Antes de comenzar cada experimento, el electrolito se saturó con oxígeno durante una hora, una vez armada la celda de experimentación se polarizó el electrodo a  $-810 \text{ mV}$  durante 30 o 40 segundos, continuando con una polarización en dirección anódica a  $1 \text{ mV/seg}$ . El potencióstato utilizado es el modelo Epsilon de la marca Bioanalytical Systems Inc., con el paquete de adquisición de datos Epsilon versión 1.31.65NT.

En estas pruebas buscamos obtener el rango de potencial en el que se presentará la capa pasiva formada sobre el electrodo, y además saber cual material requiere mayor corriente y potencial para formar la capa pasiva, y si esta será estable en presencia de iones fluoruro.

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 4.1 CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM CON PLATOS DE FLUJO DE GRAFITO.

En esta sección se presentarán los resultados de las curvas de polarización de una bicelda de combustible tipo PEM comercial con placas de flujo de grafito, tanto bipolares como terminales. Los elementos auxiliares utilizados son los descritos en la sección 3.1.4, y se siguió el diseño experimental descrito en la sección 3.1.5.

En todas las curvas obtenidas se pueden observar sólo las dos primeras regiones características de una curva de polarización, no fue posible registrar la zona que representa a la polarización por transporte de masa debido a limitaciones en la electrónica de nuestro modulo de Pruebas (MP). Sin embargo aún es posible evaluar la respuesta en desempeño de nuestras celdas utilizando las ecuaciones de Srinivasan (7 y 8 ), sin considerar este efecto.

$$E = E_0 - b \log i - Ri \quad (7)$$

$$E_0 = E_r + b \log i_0 \quad (8)$$

Para calcular los parámetros electrocinéticos  $b$  (V/dec) y  $R$  (Ohms) del modelo de Srinivasan, se utilizó un ajuste no lineal de la ecuación (7) a los datos experimentales  $E_0$  (V),  $I$  (A), en el programa de análisis numérico POLYMATH versión 5.1. Cabe aclarar que esta ecuación requirió de parámetros de peso para poder lograr un buen ajuste, quedando de la siguiente forma:

$$E = E_0 - b \log(1000 * I) - R * I \quad (13)$$

En la Tabla 4.1 se muestran en orden cronológico los resultados de las curvas de polarización de la bicelda de combustible tipo PEM comercial con platos de flujo de grafito. Con los que se analizará el efecto de la presión de operación de ambos gases y de la temperatura del hidrógeno en los parámetros electrocinéticos. Se calculó la

eficiencia mediante la ecuación (12) descrita en la sección 1.4.2, a partir del potencial correspondiente a la máxima corriente alcanzada, con este mismo potencial y corriente se calculó a su vez la potencia máxima.

Tabla 4.1. Parametros experimentales y calculados									
No.	T (°C)	P (psi)	E0 (V)	I <sub>max</sub> (A)	R (Ohms)	b (V/dec)	i <sub>0</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	P <sub>max</sub> (W)	Eficiencia (%)
1	40	11	1.85	2.439	0.152715	0.145838	6.57E-05	2.4207075	33.5304054
2	60	8	1.878	2.28	0.2031881	0.1407734	7.34E-05	2.21616	32.8378378
3	60	8	1.827	2.525	0.1671842	0.141141	3.27E-05	2.431575	32.5337838
4	40	5	1.934	2.836	0.1476307	0.1312428	9.82E-05	3.0637308	36.4966216
5	40	11	1.9228	2.785	0.1430051	0.1295604	7.14E-05	3.044562	36.9324324
6	60	8	1.9192	2.833	0.1420644	0.1285358	6.20E-05	3.0704054	36.6148649
7	40	5	1.882	2.551	0.193679	0.1340559	4.88E-05	2.5318675	33.5304054
8	40	5	1.88	2.566	0.2053966	0.1117365	6.45E-06	2.5046726	32.9763514
9	80	5	1.9385	2.803	0.1864731	0.1073621	1.39E-05	3.0039751	36.2060811
10	40	11	1.7938	2.779	0.106706	0.0980694	1.61E-07	3.2550427	39.5709459
11	80	11	1.795	2.623	0.1552699	0.0867742	2.17E-08	2.9283172	37.7162162
12	80	5	1.92	2.084	0.2693177	0.1466829	2.08E-04	1.848508	29.9662162
13	80	5	1.875	1.989	0.236759	0.135987	4.99E-05	1.9281366	32.75
14	80	11	1.86	1.86	0.26654954	0.1251	1.60E-05	1.7600646	31.9686247
15	80	11	1.854	2.153	0.1972903	0.1391649	4.42E-05	2.1149856	33.1872811

Para poder apreciar en conjunto estos datos y observar el efecto de la temperatura y la presión en b (V/dec) y R (Ohms), puede utilizarse una representación de superficie, para esto se utilizó un demo del programa estadístico MINITAB versión 13. El programa genera la superficie que mejor se ajusta a los datos experimentales.

En el diseño experimental se consideraba inicialmente no desarmar la celda entre pruebas, sin embargo debido a que el potencial de circuito abierto fue inestable, fue necesario desarmar la celda antes de las pruebas 3, 7, 10 y 14 de la Tabla 4.1.

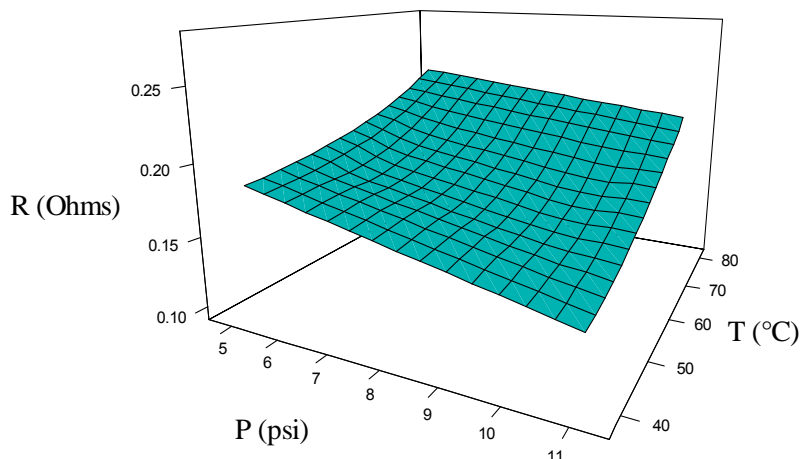


Figura 4.1. Efecto de la presión y la temperatura en la resistencia.



En el gráfico de la Figurar 4.1 se puede observar que la resistencia se incrementa con la temperatura, además de que los valores más altos de resistencia se presentan a temperaturas altas y presiones bajas. Este resultado contradice a lo observado comúnmente en la literatura [37], de que mayores temperaturas se tiene un mayor desempeño, esta observación se explicaría si el agua inicialmente formada en la zona de activación e inicio de la zona ohmica no puede ser drenada por la baja presión aplicada, siendo este efecto el determinante sobre la alta resistencia, y por lo tanto la temperatura tendría poca influencia. La incapacidad del drenado del agua a bajas presiones, se reafirma con la observación experimental de presencia de agua en algunos canales, situación detectada una vez desarmada la celda, después de realizar la curva experimental. Consideramos que el diseño de canales paralelos de Electrochem, no permite un correcto drenado de agua, ya que el gas puede tener varios caminos, y el diseño de colocar la celda con 45° de inclinación tampoco ayuda al drenado. En este caso sólo el aumento de la presión de los gases en el sistema mejora el desempeño de la celda, debido a que se obliga a los gases a acceder a la capa electrocatalítica y permite un mejor drenado.

En las Figuras 4.2 y 4.3 se presenta la comparación de las curvas experimentales a 40 y 80 °C, agrupadas por presiones de 5 y 11 psi, para una bi-celda armada con placas bipolares de grafito.

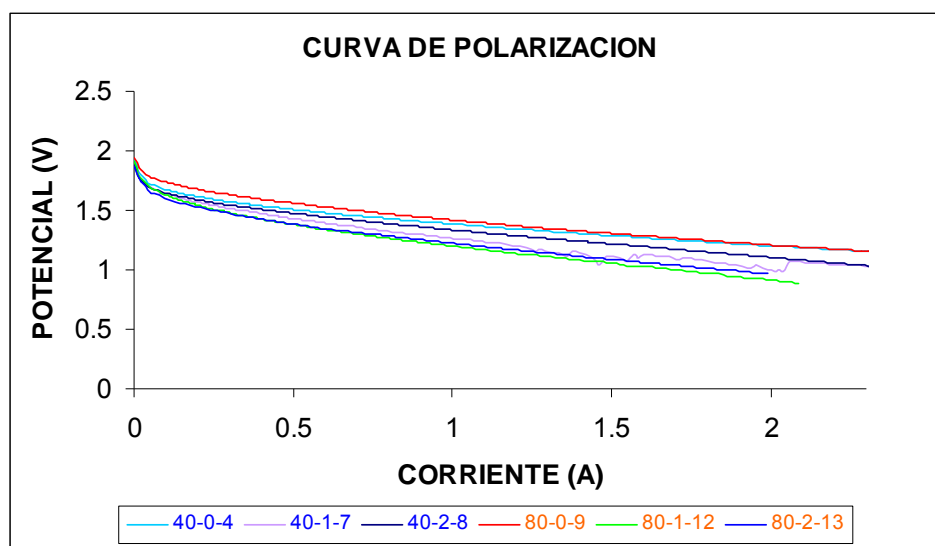


Figura 4.2. Curvas de polarización  $H_2/O_2$  5 psi/5 psi. Ejemplo: — 40-1-7 significa “40 °C-replica 1- prueba No. 7 en la tabla 4.1”, el 0 es la primer prueba realizada en esas condiciones.

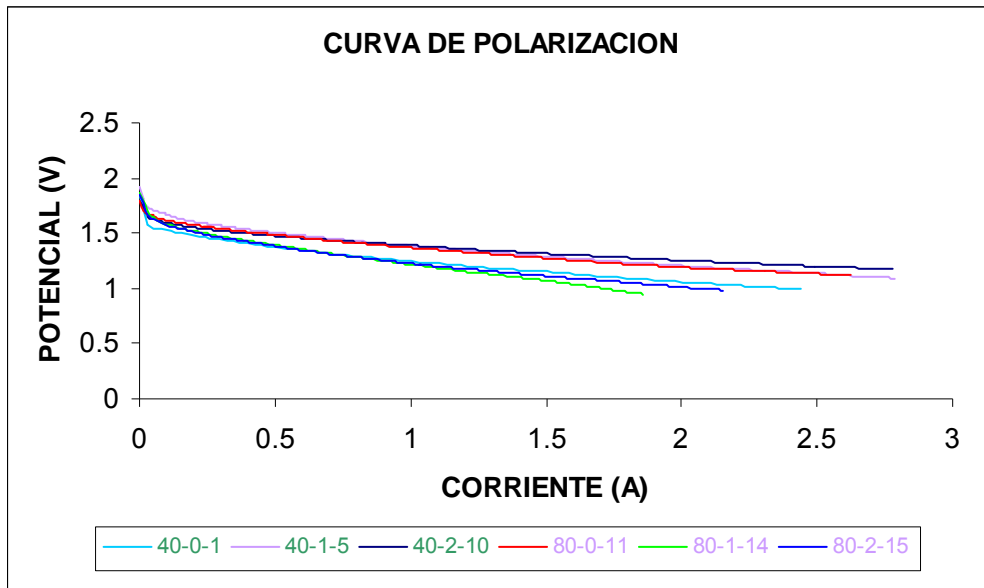


Figura 4.3. Curvas de polarización  $H_2/O_2$  11 psi/11 psi. En el recuadro inferior el primer número se refiere a la temperatura ( $^{\circ}C$ ), el segundo indica el número de replica y el tercero la prueba a la que corresponden los datos en la tabla 4.1.

La corriente provista por la bi-celda es baja considerando el área de electrodo, y se explica por la baja presión aplicada, y por alimentar la celda con hidrógeno proveniente de reformado, con lo cual el electrocatalizador se puede envenenar con monóxido de carbono, además, el no calentar los platos bipolares puede también influir en el bajo desempeño. Se decidió no calentar los platos bipolares y las placas terminales, para conocer la máxima respuesta de corriente de la celda sin dar energía a ésta en forma de calor. En las curvas de polarización se puede observar que el desempeño de la bi-celda es por lo general mayor a  $80^{\circ}C$ , pero que pueden existir mediciones experimentales (replicas) donde se observa un comportamiento similar a una temperatura de  $40^{\circ}C$ . Lo anterior se explica considerando que las mediciones se realizaron sucesivamente sin desarmar bi-celda, hasta observar inestabilidad en el potencial de circuito abierto, con lo que el agua formada no era drenada de los canales entre pruebas, y la resistencia aumentaba sucesivamente. Un ejemplo de este comportamiento se puede observar en la Tabla 4.1 entre las pruebas 11 y 14, realizadas en las mismas condiciones, y donde se observó menor resistencia en las pruebas realizadas recién armada la celda (prueba 11). La aleatoriedad del diseño experimental estudiado permitió eliminar el factor de activación del ensamble por pruebas sucesivas en las mismas condiciones, y también permitió determinar que estas

presiones no permiten el drenado del agua, independientemente de la temperatura aplicada.

En la Figura 4.4 se observa, a una misma temperatura, el desempeño obtenido por la celda a presión de 5 y de 11 psi. En las pruebas 9 y 11 se observa un mejor desempeño que en otras pruebas y estas fueron realizadas con una bi-celda recién armada, por lo que reafirmamos el hecho de que en pruebas consecutivas exista agua no drenada en los canales. Consideramos que el diseño de canales en paralelo es ineficiente, ya que las presiones de 5 y 11 psig no remueven el agua de los canales (Figura 4.4), y por lo tanto se necesitaría una presión mayor a la atmosférica (15 psi) para poder drenar el agua, con lo que se aumenta el costo de operación por introducir un compresor de aire a la celda combustible. Lo anterior evidencia la incapacidad del diseño de canales paralelos para ser utilizado en celdas de combustible alimentadas por aire que pasa por un filtro, ya que las presiones aplicadas deben ser cercanas en las encontradas en esas condiciones.

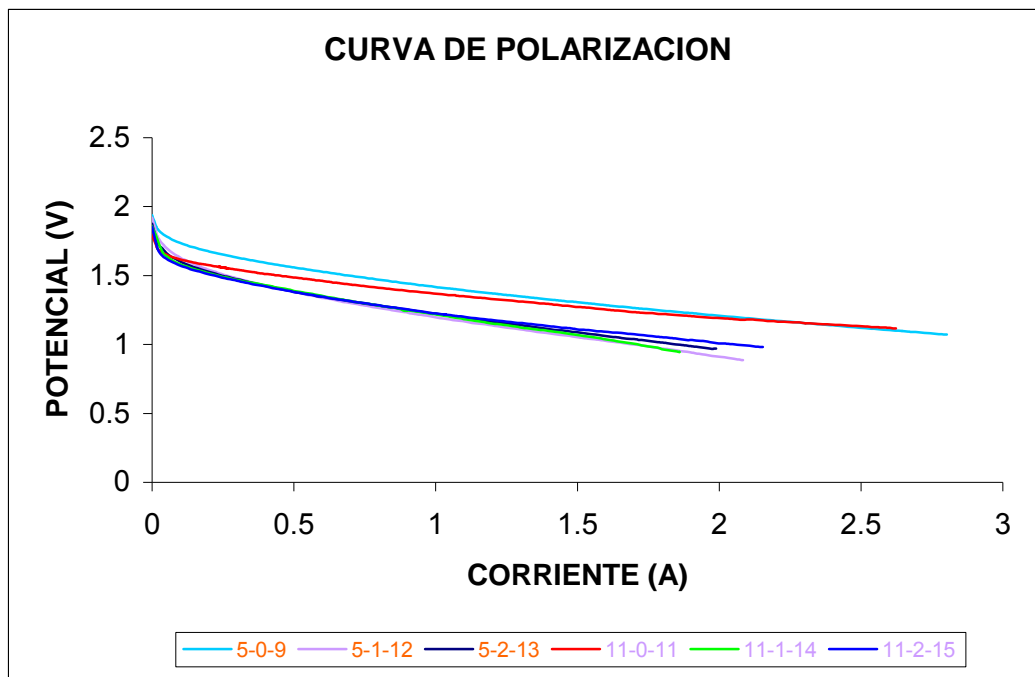


Figura 4.4. Curvas de polarización a 80 °C. En el recuadro inferior el primer número se refiere a la presión (psi), el segundo indica el número de replica y el tercero la prueba a la que corresponden los datos en la tabla 4.1.

El efecto de temperatura y presión sobre la potencia obtenida a un 1 A de corriente descargada por la bi-celda es mostrado en la Figura 4.5. El mismo comportamiento es observado en la potencia obtenida a 1.5 A (resultado no mostrado). La potencia observada a 1 A es similar en las condiciones estudiadas, y debe estar mayoritariamente afectada por la baja presión, ya que existe un ligero aumento de potencia a temperatura menor, lo cual no es lo esperado para esta variable, y es explicable solamente por efectos de presión.

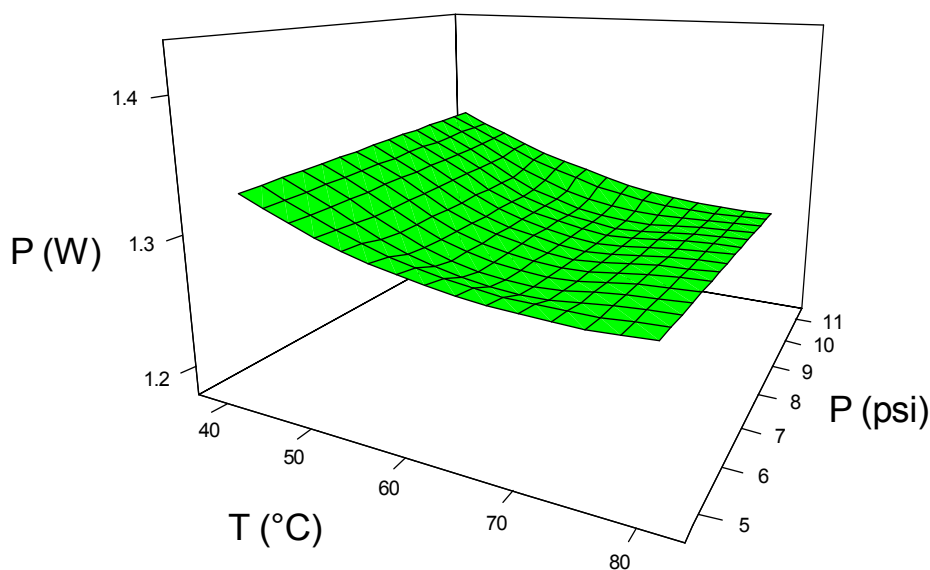


Figura 4.5 Efecto de la temperatura y la presión sobre la potencia descargando la celda a un 1A.

En cuanto a la pendiente de Tafel, esta no parece variar mucho con relación a la presión de operación, pero si un poco con la temperatura, como lo muestra en el gráfico de la Figura 4.6. Existe una ligera tendencia a un máximo alrededor de los 60 °C, aunque no es tan clara como en el caso de la resistencia. Consideramos que este parámetro está determinado por varios fenómenos ocurridos en la capa electrocatalítica Pt [38], y no solamente por la reacción de reducción del oxígeno (RRO) sobre Pt-vulcan/Nafion, como es mencionado en la literatura [37, 38], ya que la pendiente de Tafel de la ecuación de Butler Volmer es un parámetro intensivo, y observamos que lo obtenido en esta experimentación y lo observado en “stack” por Chu [39] indica que la pendiente b del modelo de Srinivasan es una propiedad extensiva. Por ejemplo, en nuestro caso, para obtener un valor cercano a 0.06 V/dec, el cual se ha observado en estudios cinéticos de disco rotatorio para la RRO sobre Pt

disperso en vulcan XC-72 y nafion, la pendiente  $b$  obtenida debe dividirse entre el número de ensambles. Una vez realizada esta operación, los valores obtenidos de  $b$  indican una buena calidad de ensamble comercial estudiado. Consideramos que la pendiente de Tafel  $b$  calculada por el modelo de Srinivasan indica en general la calidad del ensamble, y no solamente el valor de pendiente de Tafel de la RRO.

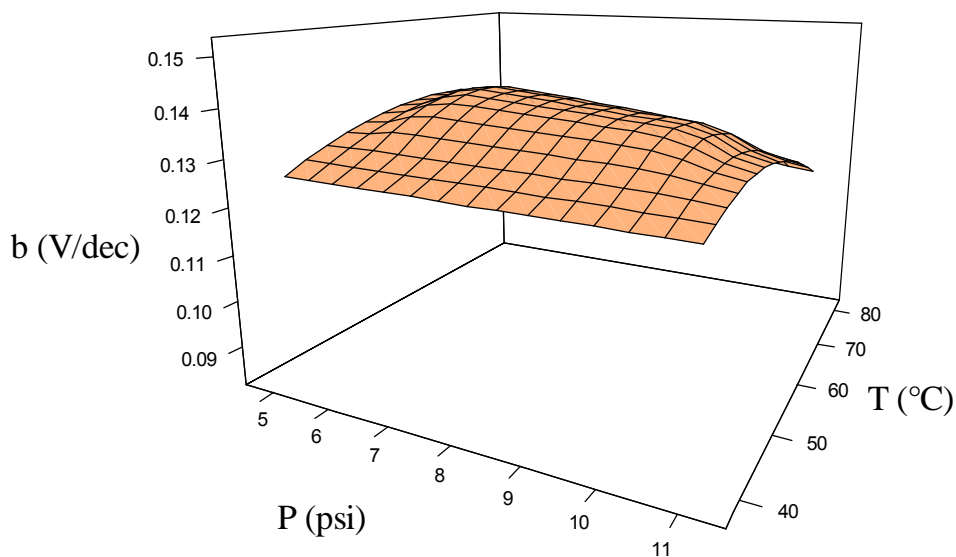


Figura 4.6. Efecto de la presión y la temperatura en la pendiente de Tafel.

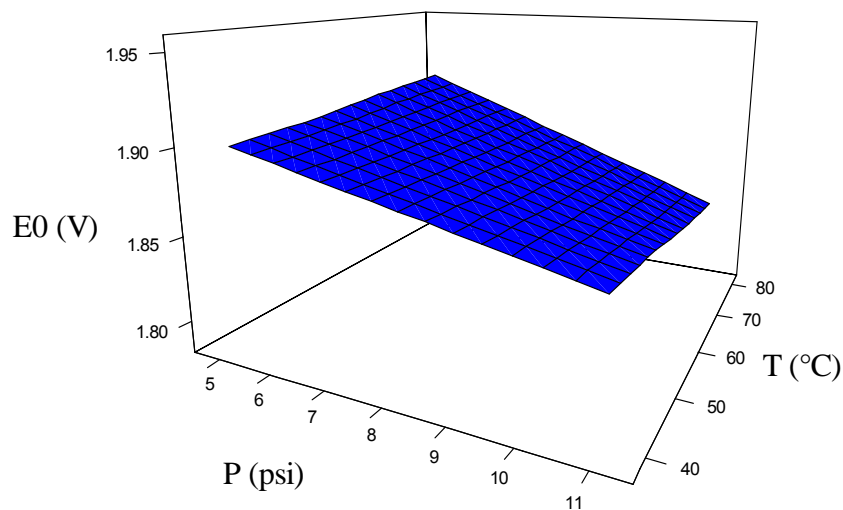


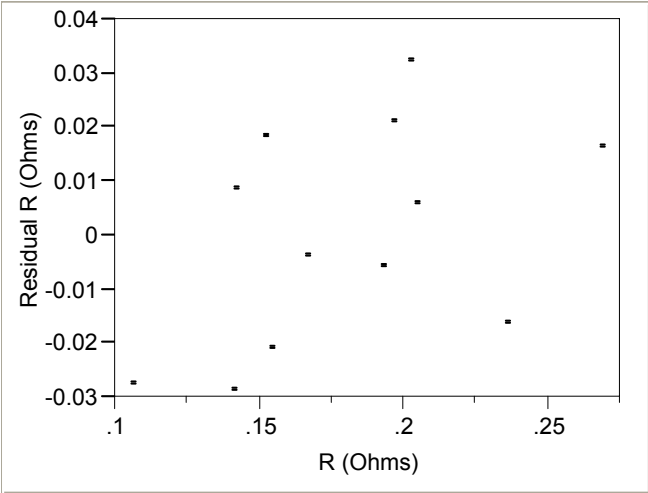
Figura 4.7 Efecto de la presión y la temperatura en el potencial a circuito abierto.

La variación del potencial de circuito abierto en las condiciones experimentales estudiadas en la Figura 4.7., muestra una ligera tendencia a disminuir con la

temperatura, pero consideramos que esta variación no es significativa. Creemos que el potencial experimentalmente observado indica que en cada ensamble no existen problemas de cruzamiento de los gases por la membrana, cortos eléctricos o corrosión del carbón [40], es decir, que en el potencial de circuito abierto pueden existir varios fenómenos; que no es un potencial mixto como se encuentra en la mayoría de los fenómenos de corrosión metálica, y que un valor superior o igual a 0.9 V indica que las condiciones son buenas para iniciar una curva de polarización

La interacción de las variables temperatura (T) y presión (P) puede determinarse mediante una ecuación empírica ajustada por una regresión de mínimos cuadrados. Para obtener esta ecuación se utilizó el paquete de análisis estadístico JMP versión 4.0.4. Para este análisis se han descartado algunas pruebas (4, 9 y 14), debido a que el tiempo para obtener una respuesta estable de potencial fue mayor que el promedio de las otras pruebas experimentales, y además, en estas mismas pruebas se observó una mayor dispersión de los datos. Como se mencionó en el capítulo 3, el diseño experimental es de tipo  $2^2$ , con adición de puntos centrales, replicas de las corridas y aleatorización. Con base en el diseño de experimentos se evaluaron ecuaciones de la resistencia, para encontrar la ecuación ajustada con los mejores coeficientes de correlación, se consideraron también los gráficos de residuales donde se representa la diferencia entre el valor experimental, y el calculado con la ecuación ajustada. Es común utilizar los coeficientes de correlación para juzgar si una ecuación representa correctamente los datos, implicando que si el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) es igual a 1, entonces la ecuación describe el comportamiento. Sin embargo puede ocurrir que el coeficiente sea bastante cercano a 1 y la ecuación no sea la correcta, por tanto una herramienta adicional es el gráfico de residuales. Si la ecuación es la adecuada, estos gráficos no deberán presentar patrones obvios, es decir, una tendencia. De esta forma, los coeficientes de correlación son útiles para comparar varias ecuaciones que representen la misma variable dependiente. El estadístico  $R^2$  se incrementa al agregar términos a la ecuación, sin embargo  $R^2_{ajustada}$  disminuye si se agregan términos innecesarios, debido a esto, es útil considerara el valor de  $R^2_{ajustada}$  en experimentos como el de esta investigación, en los que intervienen varias variables en el diseño, y cuando quiere evaluarse el impacto de aumentar o disminuir el número de términos de la ecuación planteada.

La ecuación que tuvo el mejor ajuste de un conjunto de 11 ecuaciones, que consideraban las combinaciones de términos lineales y cuadráticos de las variables P y T, además de términos del producto presión y temperatura (PT), se muestra en la Figura 4.8.



R <sup>2</sup>	0.798465
R <sup>2</sup> ajustada	0.683302

$$R = 0.20374200989583 + 0.101750230903e^{-2}T - 0.0117672619213P + 0.4984334375e^{-4}(T-58.333333333)^2 - 0.473436806e^{-4}(T-58.333333333)(P-8.25)$$

Figura 4.8. Grafico de residuales y coeficientes de correlación del modelo ajustado para R sin los datos 4, 9 y 14 de la tabla 4.1.

Para esta ecuación, el valor de R<sup>2</sup> indica que la ecuación explica solamente el 79 % de la variabilidad de la resistencia con la presión y la temperatura, y el valor de R<sup>2</sup><sub>ajustada</sub> no es muy alto, con lo que aún siendo la mejor ecuación encontrada, no describe muy satisfactoriamente el comportamiento, y creemos que solo tiene un valor cualitativo. Un punto a favor de esta ecuación es que en el gráfico de residuales no se observa ninguna tendencia, por lo que podemos confiar en que esta ecuación presenta de manera cualitativa el comportamiento de R con las variables P y T. La ecuación indica que la resistencia en una bi-celda depende de manera cuadrática de la temperatura, y del producto de las variables P y T, siendo el efecto diferente al observado con una monocelda con los mismos ensambles y platos bipolares [38], donde se observa que el

parámetro electrocinético  $R$  depende solamente de la presión de manera cuadrática. El bajo valor de ajuste indica que existe alguna variable importante no considerada, y creemos que es la acumulación de agua en estado líquido en los canales, que inicialmente no es una variable, pero que al efectuar pruebas sucesivas, ocasionó que las replicas no iniciaran en las mismas condiciones.

La ecuación encontrada debe también describir cualitativamente el comportamiento observado en la Figura 4.1. Desde nuestro punto de vista, el término  $PT$  es el más interesante de ecuación, e indica que las variables no son linealmente independientes en la respuesta de resistencia. El efecto combinado de  $P$  y  $T$  se puede explicar con base en la suposición de que ninguna de las presiones aplicadas puede drenar el agua de los canales, por lo tanto en la zona ohmica siempre se descargara la corriente de la celda solubilizando oxígeno en agua, y que es sobre la solubilidad del gas donde influyen simultáneamente ambas variables. Por ejemplo, si la temperatura es alta, la solubilidad del gas en agua disminuye, por lo tanto, la resistencia es alta al no existir reactivo en la capa electrocatalítica, esto a pesar de que la cinética de la reacción aumente, pero a la vez la presión cambia constantemente el volumen y posición del agua detenida, y de allí el efecto combinado. Consideramos que el aumento de la presión aplicada, aunque aumenta la solubilidad del gas, influye muy poco en la  $R$  experimental, al ser un cambio pequeño en la presión aplicada. Este hecho de poco aumento de solubilidad por la variable presión y la incapacidad de las presiones aplicadas para drenar el agua, se revelan en la ecuación como un término lineal, en cambio la influencia de la temperatura en la solubilidad es mayor, y esto se manifiesta en dos términos, lineal y cuadrático, de la ecuación encontrada.

En el caso de la pendiente de Tafel, no fue posible encontrar una ecuación satisfactoria, pues para cada una de las 11 posibles ecuaciones que contenían las combinaciones de las variables, los valores de  $R^2$  y  $R^2_{ajustada}$  fueron muy bajos, además los gráficos de residuales presentaron una clara tendencia en cada ecuación, lo que reafirma que las ecuaciones no corresponden al comportamiento. Creemos que en este caso la variable no considera, que quizás sea la cantidad de agua no drenada entre pruebas, tiene un mayor efecto sobre la zona de activación y por lo tanto sobre la pendiente, que en el caso de zona ohmica.



## **4.2 EVALUACIÓN DE UNA CELDA TIPO PEM CON PLATOS DE FLUJO DE ACERO INOXIDABLE 304.**

En este apartado se presentan las curvas de polarización de una monocelda armada con platos de flujo diseñados en el CIDETEQ. Los platos tienen como geometría de sus canales el diseño de serpentín doble, y como material de fabricación acero inoxidable 304. Se comparan estos platos de acero con platos de grafito de la celda modelo EFC50-CST de la marca Electrochem, los cuales también fueron estudiados como bicelda en el apartado 4.1. Como se mencionó en la sección 3.1.4, por razones de seguridad, en el caso de la celda con platos de flujo de acero inoxidable, las condiciones de operación se restringieron a una presión de alimentación de los gases no mayor a 10 psi, y una temperatura igual o inferior a los 20 °C, esta decisión obedece a que, lamentablemente, con los empaques de silicón utilizados en la celda comercial, no se logra un sellado confiable, por lo que se experimentó con otros polímeros, sin encontrar materiales que soporten las condiciones planteadas en el diseño experimental, véase Tabla 3.3. En esta sección, el objetivo de la investigación era comparar el desempeño de las placas de flujo, por lo que no se estudio la influencia de temperatura y presión en los parámetros  $b$  y  $R$ .

En la Figura 4.9, se muestran las curvas de polarización de monoceldas con platos de flujo de grafito y con platos de flujo de acero inoxidable 304. En la zona de activación, la celda con placas de acero muestra un desempeño ligeramente mayor a la que tiene las placas de grafito, mientras que en la región ohmica empieza a mostrar mayor resistencia. Esto se observa en la resistencia calculada con el modelo de Srinivasan (Tabla 4.2), donde la resistencia eléctrica en grafito es casi dos tercios del valor calculado para los platos de acero. Consideramos que esta mayor resistencia del plato de acero quizás se deba a que su espesor es mayor de lo que conviene, y que corresponde a planchas de acero comercial 304.

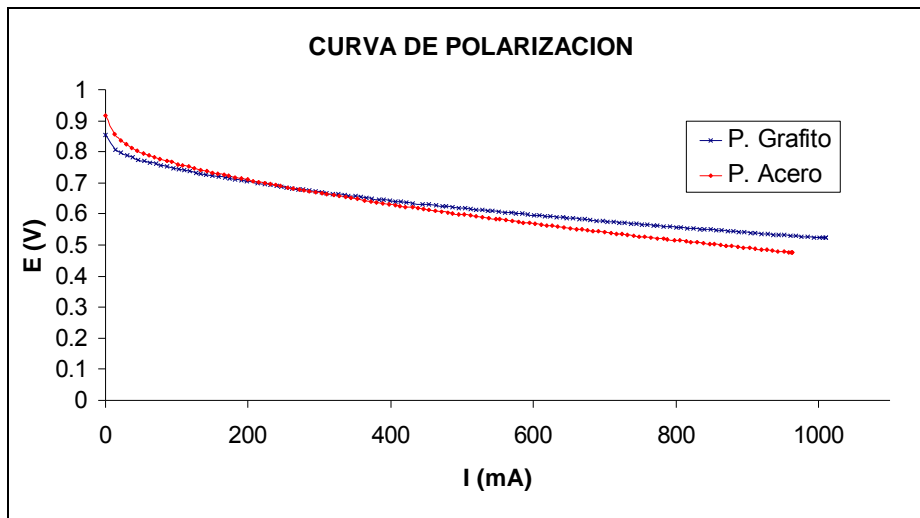


Figura 4.9. Curvas de polarización de una monocelda combustible con platos de flujo de grafito, y de una monocelda con placas de acero inoxidable 304. La presión de alimentación de los gases fue de 5 psi y la temperatura 20 °C.

En la Tabla 4.2 se muestran los valores obtenidos para los parámetros del modelo de Srinivasan. El valor de la constante de Tafel está determinado mayoritariamente por la reacción de reducción del oxígeno sobre Pt-vulcan/Nafion, por lo tanto es similar en ambos tipos de platos, e indica un buen estado de la capa electrocatalítica de los ensambles estudiados. El valor de la densidad de corriente de intercambio es muy aceptable para la reacción de oxígeno, lo cual indica de manera indirecta que el diseño en los platos de acero permiten en el potencial de circuito abierto, una concentración de oxígeno ligeramente mayor en la partícula del electrocatalizador, y esto se debe potencialmente a la menor caída de presión por diseño.

Tabla 4.2 - Parámetros Electrocinéticos						
PLACA	PRESIÓN (psi)	R (Ω)	b (V/dec)	E <sub>0</sub> (V)	i <sub>0</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	P(W)
Acero	5	0.2551755	0.0681789	0.916	2.03E-04	0.458
Grafito	5	0.1895423	0.050166	0.855	1.16E-05	0.52
Acero	10	0.2770269	0.0610312	0.9056	9.99E-05	0.45
Grafito	10	0.242376	0.0658953	0.8968	1.29E-04	0.458

En la figura 4.10, se muestran las curvas de polarización para las celdas estudiadas con una presión de alimentación de los gases de 10 psi, y se observa que ambas curvas tienen un comportamiento semejante, al igual que los valores de la resistencia

observada. El rendimiento en la zona de activación y caída ohmica de los platos de grafito y acero es casi el mismo. El potencial de circuito abierto muestra un valor más cercano a un 1 V en acero, lo que demuestra que en este material existen menos problemas de corrientes internas, sin embargo, después se observa una mayor resistencia en la zona ohmica, lo cual se podría explicar si se formará una capa pasiva, sin embargo en el tiempo de descarga de las celdas consideramos que este fenómeno no ocurre, y que lo que observamos es la variación de la hidratación de la membrana, ya que se alimentaron los gases reactivos a muy baja temperatura.

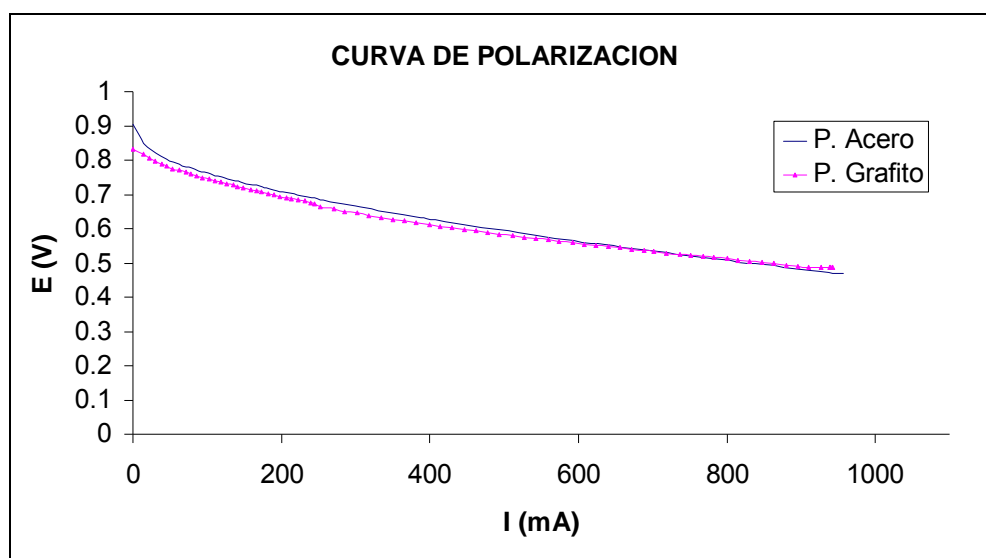


Figura 4.10. Curvas de polarización de una monocelda combustible con platos de flujo de grafito, y una monocelda del mismo tipo con placas de acero inoxidable 304. La presión de alimentación de los gases, tanto de oxígeno como de hidrógeno es de 10 psi, y la temperatura fue de 20 °C.

Con la experimentación realizada hasta el momento no se puede indicar qué plato tiene una mayor eficiencia, aunque los potenciales de circuito abierto favorecen ligeramente a los de acero. Consideramos que es necesario evaluar en la zona de transporte de masa en las mismas condiciones, y a mayor temperatura de alimentación, para ver el rendimiento mayor de la geometría de serpentín doble. Estos estudios se esperan realizar una vez resueltos los problemas de empaques en los platos.

### **4.3 PRUEBAS DE CORROSIÓN EN ACERO INOXIDABLE 316 Y 304.**

Las pruebas de corrosión realizadas fueron curvas de polarización lineal con una velocidad de barrido de 1 mV/s [22], y a temperatura ambiente. La información obtenida mediante estas pruebas permite conocer el intervalo de potencial en el que se encuentra presente la película pasiva sobre el acero inoxidable, así como su estabilidad en presencia de iones Fluoruro.

En la Figura 4.11 se muestran las curvas de polarización realizadas al electrodo de acero inoxidable 304, comparando la respuesta del electrodo en una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M con la respuesta en una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M + 2ppm HF. Para el acero inoxidable 304 podemos observar que, en ambos medios, la película pasiva se encuentra presente en un intervalo de potencial desde 0 V hasta 0.7 V vs NHE. En la Tabla 4.3 se encuentran los potenciales de corrosión ( $E_{CORR}$ ), y cuya diferencia para el acero 304 en las disoluciones estudiadas fue de sólo 20 mV, mientras que la diferencia en el potencial de pasivación ( $E_{pp}$ ) observado fue de aproximadamente 40 mV; los valores de densidad de corriente en este potencial ( $i_{pp}$ ) son del mismo orden de magnitud, por lo que parece que la presencia de Fluoruros en esta concentración no afecta a la capa pasiva ni a la disolución del acero 304.

En cuanto al acero inoxidable 316 estudiado, prácticamente no se observan diferencias entre un medio y otro, como lo demuestran las curvas de polarización de la Figura 4.12. Se observa que la densidad de corriente obtenida en diferentes medios se encuentra en el mismo orden de magnitud, y que los potenciales obtenidos para el pico de disolución de acero y la formación de la capa pasiva son muy parecidos, en ausencia y en presencia de Fluoruros (Tabla 4.3). Los resultados anteriores indican que los Fluoruros, en la concentración estudiada, parecen no afectar la capa pasiva.

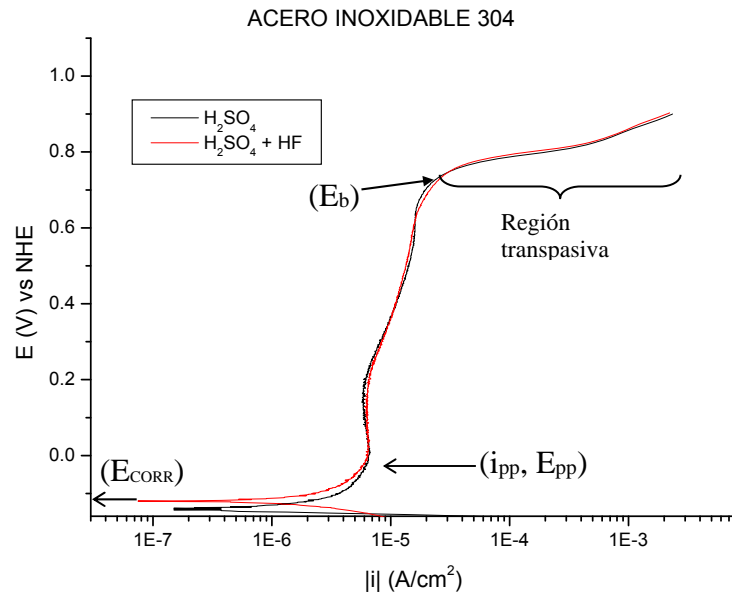


Figura 4.11. Curvas de polarización del acero inoxidable 304 a una velocidad de barrido de 1mV/s, y saturación de la disolución con  $\text{O}_2$ , en presencia y ausencia de Fluoruros.

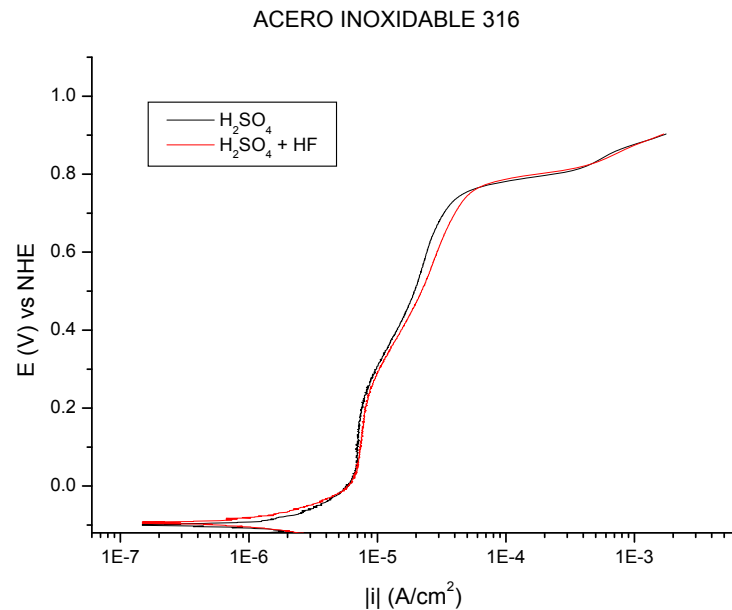


Figura 4.12. Curvas de polarización del acero inoxidable 316 a una velocidad de barrido de 1mV/s, y saturación de la disolución con  $\text{O}_2$  en presencia y ausencia de Fluoruros.

En las Figuras 4.13 y 4.14b se presentan las curvas de polarización de los aceros 304 y 316, en ausencia y en presencia de Fluoruros, y se observa que el intervalo de potencial de la zona pasiva es ligeramente menor en acero inoxidable 316, con una

diferencia de aproximadamente de 40 mV vs NHE. La similitud de la forma de las curvas de polarización de los aceros 304 y 316 (Figuras 4.13 y 4.14 (b)), en la zona pasiva, en presencia y en ausencia de Fluoruros, y el hecho de que las densidades de corriente obtenidas a 0, 0.6 y  $E_{pp}$  V vs NHE están en el mismo orden de magnitud (Tabla 4.3), para ambos materiales, nos permite suponer que la capa pasiva en los dos aceros tiene la misma naturaleza.

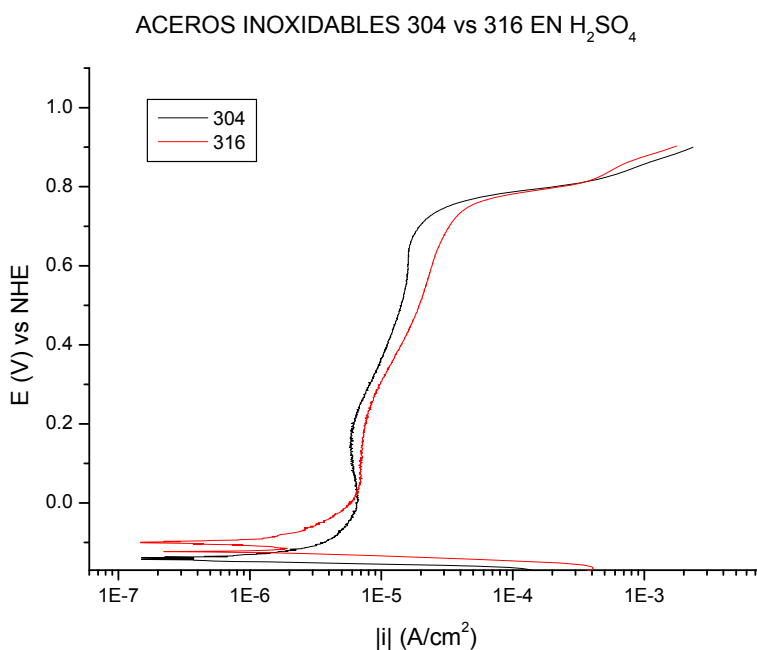


Figura 4.13. Curvas de polarización del acero inoxidable 316 y 304 en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, a una velocidad de barrido de 1mV/s, y saturación de la disolución con O<sub>2</sub>.

En la Figura 4.14 (a) se presenta la curva teórica de variación del potencial y la densidad de corriente del ánodo y cátodo dentro de una celda de combustible tipo PEM, que opera con H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, al demandar una corriente. En la Figura 4.14 (a) nos indica que, sin demandar corriente a la celda, es decir, a 0 A/cm<sup>2</sup> la diferencia de potencial entre electrodos es de 1.2 V vs NHE, mientras que a una demanda de corriente de 1.0 A/cm<sup>2</sup> la diferencia es de 0.23 V vs NHE, además, las líneas azules delimitan la zona pasiva observada experimentalmente e indicarían que los aceros estudiados pueden operar con estabilidad como platos de flujo a potenciales de celda de combustible menores a 0.65 V vs NHE, es decir, funcionarían los platos con una capa pasiva, cuando la celda opera entre los voltajes de 0.65 V vs NHE y 0.23 V vs NHE. Las celdas de combustible operan comúnmente con un voltaje de 0.6 V por monocelda, por lo tanto los platos estudiados pueden operar satisfactoriamente sin

corrosión, pero esperando que la capa de oxido formada sea delgada para que no aumente la resistencia eléctrica.

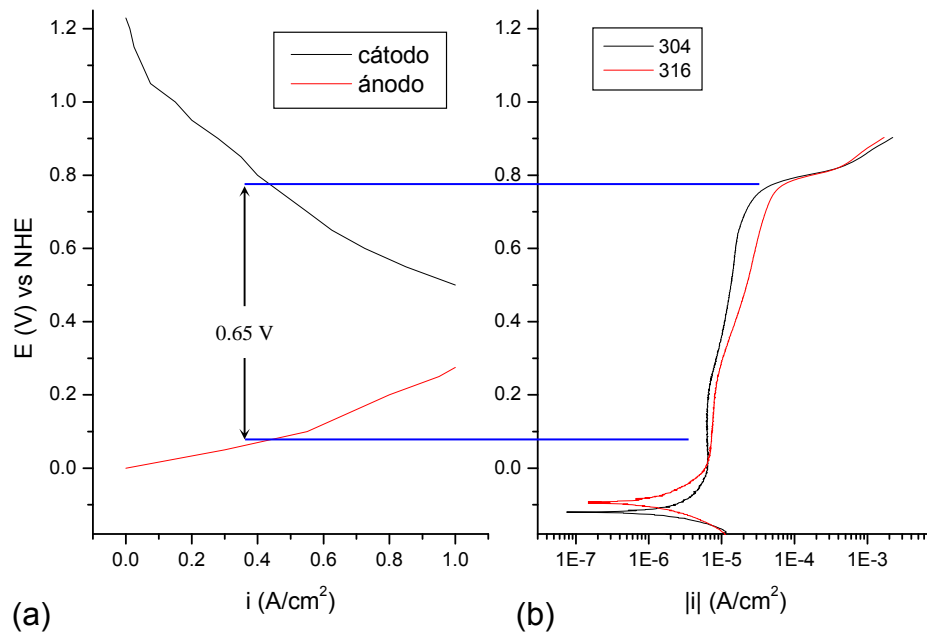


Figura 4.14. (a) Curva teórica de la variación del potencial y la densidad de corriente del ánodo y cátodo [41] (b) Curvas de polarización experimentales del acero inoxidable 316 y 304 en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M + 2ppm HF, a 1mV/s, y saturación de la disolución con  $\text{O}_2$ .

En estudios del comportamiento de películas pasivas de aceros inoxidables dentro de una celda de combustible tipo PEM que opera con  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , es necesario considerar la zona de estabilidad de la capa pasiva, por ejemplo en un estudio de acero inoxidable 310 [41], se ha observado que la película pasiva comienza a formarse a 0 V vs NHE, y es estable desde 0.2 a 0.9 V vs NHE, lo cual indicaría que si la celda de combustible se operará a 0.9 V, el ánodo no estaría protegido por una capa pasiva. En nuestro caso consideramos que también se presentarían problemas operando a 0.9 V vs NHE, por lo que sugerimos la celda debe de operarse a 0.6 V vs NHE, el material se encontraría en buen estado y los problemas de corrosión estarían minimizados. El otro aspecto a considerar es el espesor de la capa pasiva, en el cual el contenido de Cr, que según Wang [22] y lo reportado en literatura [42], debería influir en el espesor de la capa pasiva, y por lo tanto en el valor de  $I_{pp}$  no se observa significativamente en los resultados obtenidos (Figura 4.13 y 4.14 y Tabla 4.3), posiblemente debido a que la diferencia del contenido de Cr entre los aceros estudiados es solamente del 2%. El efecto observado por Wang [22] en el espesor de la película se debe a que en sus

estudios la variación del Cr en los aceros ensayados es mayor al 2%, y además los aceros son de bajo contenido de Carbono, otro aspecto que debe de influir en su espesor. Por otra parte Davies [21] observa por espectroscopia Auger (AES) que el espesor de la película pasiva del acero 304 es ligeramente mayor que para el acero 316, pero para las mediciones realizadas en esta experimentación esta diferencia no es detectable. Según nuestros resultados la capa pasiva formada para los dos aceros tiene casi la misma zona de potenciales de estabilidad, y un espesor de película con la misma resistencia eléctrica.

<b>Tabla 4.3 Relaciones corriente potencial</b>				
	<b>i (A/cm<sup>2</sup>)</b>			
	<b>Acero inoxidable 304</b>		<b>Acero inoxidable 316</b>	
<b>E (V) vs NHE</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HF</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HF</b>
0	6.37119 <sup>-6</sup>	6.22127 <sup>-6</sup>	5.98828 <sup>-6</sup>	5.98828 <sup>-6</sup>
0.6	1.59655 <sup>-5</sup>	1.56657 <sup>-5</sup>	2.43227 <sup>-5</sup>	2.91281 <sup>-5</sup>
<b>E<sub>CORR</sub></b>				
-0.143	1.4991 <sup>-7</sup>			
-0.120		7.49552 <sup>-8</sup>		
-0.1			1.47859 <sup>-7</sup>	
-0.096				1.47859 <sup>-7</sup>
<b>E<sub>pp</sub></b>	<b>I<sub>pp</sub> (A/cm<sup>2</sup>)</b>			
0.009	6.74597 <sup>-6</sup>			
0.042		6.59605 <sup>-6</sup>		
0.092			7.09721 <sup>-6</sup>	
0.098				7.46686 <sup>-6</sup>

Nota los valores mostrados en la Tabla corresponden a la media estadística de 3 mediciones.

Aparentemente el efecto de los iones Fluoruro en la concentración evaluada no es trascendente, pero es importante mencionar que, por inspección visual, al término de cada prueba se notaron pequeñas manchas sobre el electrodo, las cuales podrían ser de productos de corrosión, y que se ejemplifican en las fotos de microscopia óptica de las Figuras 4.15 (a) y (b). Se sugiere realizar un estudio ex situ de los electrodos con espectroscopia Raman para identificar los productos de corrosión [43], y poder determinar si existe el problema de picaduras por Fluoruros.



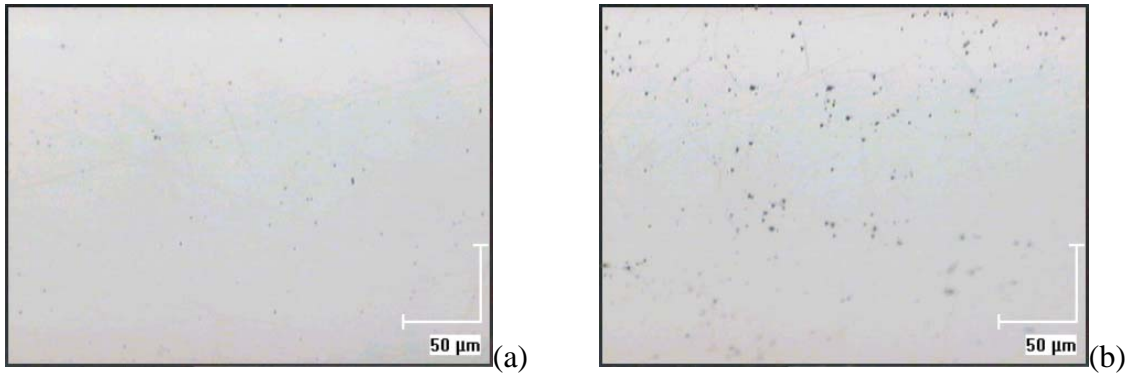


Figura 4.15. Comparación del acero inoxidable 316 antes (a) y después (b) de la curva de polarización en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M + 2 ppm HF. Se utilizó un microscopio óptico con un aumento de x 50.

Los valores como el potencial de pasivación ( $E_{pp}$ ) y el potencial de rompimiento ( $E_b$ ), es decir, aquel en el que la densidad de corriente se incrementa con el potencial, después de la zona pasiva, en la llamada zona transpasiva, se pueden utilizar para evaluar que tan efectivamente protege la película pasiva al metal de la corrosión por picaduras [41]. En ambos aceros estudiados, la región transpasiva se presenta cerca de 0.8 V vs NHE, como se puede observar en las Figuras 4.14 (b), por lo que en presencia de iones fluoruro, el cátodo podría ser susceptible de corrosión por picaduras en el potencial a circuito abierto, que como se mencionó antes en un buen ensamble se ha observado que es superior a los 0.9 V. Consideramos que en el potencial de circuito abierto pueden existir diferentes fenómenos, por ejemplo, el cruzamiento de hidrógeno en la membrana, por lo que no se trata de un potencial mixto como se encuentra en la mayoría de los fenómenos de corrosión metálica, así que en el potencial de circuito abierto es necesario realizar mas estudios para determinar qué tipo de corrosión se puede presentar.

## 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

En general las celdas estudiadas no tuvieron una alta potencia debido a que se utilizó hidrógeno de reformado y bajas presiones, por lo que se recomienda introducir hidrógeno puro, y aumentar el estudio a presión atmosférica. Otro factor que influye en el bajo rendimiento de la celda es la diferencia de temperatura, entre el hidrógeno de alimentación y los demás componentes de la celda, por lo que la temperatura interna debe ser menor a la del gas alimentado.

En el estudio de platos de flujo de grafito en una bi-celda, se concluyó que el diseño no permite un buen drenado, y que se necesita una presión mayor a la atmosférica en operación, lo que obliga a introducir como elemento periférico un compresor de aire, y con ello se aumentarán los costos de funcionamiento.

Los parámetros electrocinéticos de Srinivisan describen la curva de polarización, sin embargo no incluyen el efecto de la temperatura y de la presión, siendo estas variables muy importantes para comprender el desempeño de la celda. Con relación a estas variables, en este trabajo se empezó a introducir ecuaciones empíricas para describir como son afectados los parámetros electrocinéticos del modelo de Srinivisan por estas. Los resultados obtenidos indican que el parámetro pendiente de "Tafel b" del modelo Srinivasan, no corresponde a la pendiente de Tafel de la ecuación de Butler Volmer, pero su importancia radica en que revela la calidad de construcción de la capa electrocatalítica. Este parámetro b es difícil de ajustar, ya que incluye una variación en la zona exponencial, y por lo general la dispersión de datos en esta zona no permite realizar buenos ajustes. El otro parámetro electrocinético estudiado del modelo de Srinivasan fue la resistencia eléctrica R. Se consiguió evaluar satisfactoriamente las resistencias R en las curvas de polarización realizadas, y también se obtuvo la variación de este parámetro con la temperatura y presión. Se determinó que R, debido al bloqueo por agua de los canales de flujo, estaba afectada por la solubilidad del oxígeno, y que esta a su vez estaba influida por la temperatura y la presión.

Esperamos en futuras investigaciones poder evaluar una bi-celda construida con platos bipolares de acero con un serpentín doble, y se esperaría observar una mayor capacidad de estos platos para drenar agua con las bajas presiones estudiadas. Para

este estudio se deberán encontrar empaques de calidad aceptable, lo cual no es problema trivial.

En el estudio de comparación de platos de acero inoxidable 304 y platos de grafito, los potenciales de circuito abierto favorecen ligeramente a acero, lo cual nos permite especular con una menor caída de presión del diseño de serpentín doble. Para una conclusión del desempeño de los platos es necesario evaluar la zona de transporte de masa en las mismas condiciones, y estos estudios se esperan realizar una vez resueltos los problemas de empaques en los platos.

En los estudios de corrosión de los aceros inoxidables 316 y 304 se observó que la capa pasiva es de la misma naturaleza, y que el rango de estabilidad es muy similar. Además, no se observó un efecto de los Fluoruros sobre a la capa pasiva en la concentración y temperatura estudiada utilizando la técnica de curvas de polarización. Sin embargo se recomienda realizar un estudio Auger, de la capa de óxido formada para determinar su espesor; además, se recomienda un estudio por espectroscopia Raman, FTIR y rayos X determinar la naturaleza de esta capa pasiva, y comprobar el efecto de los Fluoruros. La zona de estabilidad de la capa pasiva encontrada experimentalmente, indica que la celda debe operarse a voltajes de 0.6 V o menores, para no observar problemas de corrosión.

El potencial de circuito abierto (PCA) de la celda de combustible una vez armada, y con flujo de gases para un buen ensamble debe ser mayor a 0.9 V, con lo que el potencial del cátodo se encontraría en la zona transpasiva, por lo se esperaría observar grandes problemas de picaduras por Fluoruros. En el PCA ocurren muchos fenómenos, por lo que se debe estudiar a mayor profundidad considerando el interior de la celda, para saber cuál es realmente el potencial en los platos bipolares.

El objetivo de diseñar y construir placas bipolares para una celda de baja potencia, se alcanzó debido a que se tuvieron criterios para seleccionar la geometría y dimensiones de los canales con base en la literatura. El objetivo de construir una celda combustible de baja potencia se logró en una primera etapa, ya que no se pudo evaluar un bi-celda con los platos que se diseñaron por problemas de empaques y sellos. Este objetivo se espera alcanzar en próximas investigaciones.

El objetivo de evaluar el desempeño de una celda que integre las placas construidas, y ensambles comerciales, se alcanzó, ya que se realizó un estudio comparativo de las monoceldas ensambladas con diferentes platos. Se espera continuar con estudios a mayor temperatura, y en la zona de transporte de masa para realizar una completa evaluación de los platos.

El objetivo de valorar la resistencia a la corrosión de los materiales de las placas bipolares construidas, se alcanzó por realizar un estudio acelerado de corrosión de los materiales fuera de la celda (short term out-of-stack).

## 6 REFERENCIAS

1. Dirección General de Formulación de Política Energética Prospectiva del Sector Eléctrico 2001-2010, Secretaría de Energía, 2001, p. 145.
2. R. Wuster, J. Schindler., 'Solar and wind energy coupled with electrolysis and fuel cells, in *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Edited by Vielstich W,. Gasteiger H. A, Lamm A, (2003), John Wiley & sons, England, Chapter 5, Volumen 3.
3. D. S. Cameron, *Platinum Met. Rev.* **45** (2001) 332-335.
4. J. Ramírez-Salgado, J. Marín-Cruz, A. Estrada-Martínez, *J. Power Sources* **117** (2003) 102-109.
5. S. Thomas and M. Zalbowitz, 'Fuel Cells Green Power', Los Alamos National Laboratory, USA (1999).
6. Fuel Cell Handbook (Fifth Edition) By EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation. Disponible en <http://www.fuelcells.org/fchandbook.pdf>
7. Austrian Strategy Proposal. Fuel Cell Research, Development and Marketing in Mobile (Transport) Applications.
8. P. Costamagna, S. Srinivasan, *J. Power Sources*, **102** (2001) 253-269.
9. J. Larminie, A. Dicks, 'Fuel Cell Systems Explained', John Wiley & Sons, Ltd. Inglaterra. 2001.
10. M. Gatrell, B. MacDougall., 'Reaction mechanisms of the O<sub>2</sub> reduction/evolution reaction' , in *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Edited by Vielstich W,. Gasteiger H. A, Lamm A, (2003), John Wiley & sons, England, Chapter 30, Volumen 2.
11. N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele. *Annu. Rev. Mater. Res.* **33** (2003) 183-213.
12. T. Mennola. Tesis de maestría., 'Design and experimental characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells', Department of Engineering Physics and Mathematics. HELSINKY UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (2000)
13. R. Ornelas, A. Maggiore, M. Tettamanti. 'Producción Industrial de Celdas de Combustible', Memorias del XIV Congreso Iberoamericano de Electroquímica

- (SIBAE) y del XV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ). México 2000.
14. E. R. González, E. A. Ticianelli, H. M. Villullas, 'Electroquímica y electrocatálisis', Vol 1b, Editado por Nicolás ALONSO-VANTE. Buenos aires 2003.
  15. M. M. Mench, Chao-Yang Wang and S. T. Thynell. 'An Introduction to fuel cells and related transport phenomena'. Department of Mechanical and Nuclear Engineering. THE PENNSYLVANIA STATE UNIVERSITY.
  16. Tatsuhiro Okada. *J. of New Materials for Electrochem. Systems*. **4**, 209-220 (2001).
  17. J. Kim, S. Lee, S. Srinivasan. *J Electrochem. Soc.* **142**, (8) 2670-2674 (1995).
  18. C. Rayment and S. Sherwin. 'Introduction to Fuel Cell Technology'. Department of Aerospace and Mechanical Engineering. UNIVERSITY OF NOTRE DAME.
  19. Department of Energy. Last Updated: 11/13/2003. Disponible en <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/how.html> U.S.
  20. J. A. Turner The corrosion of Metallic components in fuel cells. Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review. NREL/CP-570-28890. Disponible en [www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdf/28890vv.pdf](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdf/28890vv.pdf)
  21. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, S. J. Rowen. *J. App Electrochem*, **30** (2000) 101 – 105
  22. H. Wang, M. A. Sweikart, J. A. Turner. *J. Power Sources*, **115** (2003) 243 – 251.
  23. D. S. Watkins, K. W. Dircks, D. G. Epp. 'Novel fuel cell fluid flow field plate', **US Patent 4988583** (1991).
  24. Atul Kumar, Ramana G. Reddy. *J. Power Sources*, **113** (2003) 11 – 18.
  25. M. S. Wilson. 'Fuel cell with interdigitated porous flow-field'. **US Patent 5641586** (1997)
  26. J. Kaskimies. Tesis de maestría 'Kiinteäpolymeeripolttokennon virtauskanavien optimointi'. Department of Engineering Physics and Mathematics. HELSINKY UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (2000).
  27. T. Mennola. 'Cathode flow field geometry in a PEMFC'. Department of Engineering Physics and Mathematics. HELSINKY UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (2000).
  28. U. Pasaogullari, Chao-Yang Wang. 'Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells using Fluent®'. Electrochemical Engine Center, The Pennsylvania State University. Fluent Student Contest Winner 2002.
  29. J. Glandt, S. Shimpalee, Woo-kum Lee and J. W. Van Zee. 'Modeling the effect of flow field design on pem fuel cell performance'. 2002 Spring National Meeting.

30. S. Dutta, S. Shimpalee and J. W. Van Zee. *J. Appl Electrochem*, **30** (2000) 135 – 146.
31. G. O. Mepsted, J. M. Moore. Performance and durability of bipolar plate materials, in *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Edited by Vielstich W., Gasteiger H. A, Lamm A, (2003), John Wiley & sons, England, Chapter 24, Volumen 3
32. John Sedriks. 'Corrosion of stainless steels', John Wiley & Sons, inc. 1996.
33. O. Vallejo. Tesis de Maestría, 'Ensamble y evaluación de una celd combustible tipo PEM', CIDETEQ 2003
34. D. L. Wood, J. S. Yi and T. V. Nguyen. *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 3795-3809.
35. PLASTICOS. Disponible en [www.utp.edu.co/~publio17/plasticos.htm](http://www.utp.edu.co/~publio17/plasticos.htm)
36. D. C. Montgomery, 'Diseño y análisis de experimentos', Segunda edición, Limusa Wiley, México, 2003.
37. Gastieger H. A., Gu W., Makharia R., Mathias M. F., Sompalli B. (2003) Beginning of life MEA performance Efficiency loss contributions, in *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Edited by Vielstich W., Gasteiger H. A, Lamm A, (2003), John Wiley & sons, England, Chapter 46, Volumen 3
38. M. E. Hernández, Tesis de Posgrado en proceso, CIDETEQ, 2004
39. Chu D., Jiang R., Walter C. J. *Appl. Electrochem* 30 (2000) 365-370
40. Kocha S. S., Principles of MEA preparation (2003) in *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Edited by Vielstich W., Gasteiger H. A, Lamm A, (2003), John Wiley & sons, England, Chapter 43 Volume 3, 556 pp
41. Shores D. A., Deluga G. A., Basic Materials Corrosion Issues in *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, Edited by Vielstich W., Gasteiger H. A, Lamm A, (2003), John Wiley & sons, England, Chapter 23 Volume 3, 556 pp
42. Whitcraft P. K., Fundamentals of Metallic Corrosion in Corrosion, Engineering Handbook, Edited by Schweitzer P. E., (1996), Marcel Dekker Inc.
43. C. Melendres, Laser Raman Spectroscopy : Studies of Corrosion and Inhibitor Films on Metals, in S. Shah Editor, Surface and interface characterization in Corrosion, NACE, USA, (1994)