



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE MAQUINARIA AGRÍCOLA

DISEÑO DE PLATOS BIPOLARES PARA UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

TIPO MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

POR

GERARDO GONZÁLEZ DE JESÚS

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO MECÁNICO AGRÍCOLA

BUENAVISTA, SALTILLO; COAHUILA, MÉXICO NOVIEMBRE DEL 2014

AGRADECIMIENTOS

A DIOS y a mi Familia.

Seguidamente quisiera expresar mi gratitud hacia la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro al permitir concluir mi carrera profesional. Muchas gracias...

Al Instituto de Energías Renovables por medio de la Universidad Nacional Autónoma de México, por ceder un lugar en el equipo de trabajo del laboratorio de hidrógeno, por el apoyo incondicional brindado durante la estancia y desarrollo de mi trabajo de tesis. Muchas gracias.....

Al M.C. Héctor Uriel Serna Fernández, por su paciencia al expresar su enseñanza dentro y fuera de clases, por ser mi asesor de tesis, por sus consejos y observaciones en mi carrera profesional y el humor en clase. Por todo muchas gracias...

A M.C. Gabriela González por el apoyo y asesorías en pilas de combustible.

Al Ing. Rogelio Morán Elvira y personal del taller, por su asesoría en CNC y confianza.

Al equipo de trabajo del Departamento de Maquinaria Agrícola.

A mis amigos y compañeros de trabajo: Claudia Zagal, Víctor Hugo Cruz, Moisés García, Sr. Héctor, Sr. Juan, Santiago, Rivelino D. Lara, Hugo de Jesús, y José Alfredo Santis; les agradezco su amistad.

DEDICATORIA

Al recuerdo de mi abuelo Juan De Jesús Martínez memoria viva que inspira cada día para seguir adelante, pues brindo por mucho tiempo su cariño, apoyo y consejos.

A mi madre, Teodosia De Jesús Alcántara por obsequiarme la vida, por su amor, consejos y ser una mujer tan comprensiva y de cierta forma descuidar de su persona para ocuparse de sus hijos, por estar conmigo en todo momento, pues le debo todo lo bueno que he logrado en la vida y nunca terminare de agradecer todo lo que ha hecho por mí, muchas gracias mamá.

A mi abuelita Amalia Alcántara Álvarez por su cariño, apoyo y consejos, por cuidar de mis hermanos y de mi persona por muchos años, por brindar un techo donde vivir y enseñarme a ganarme la vida honradamente, gracias por forjar en mí persona valores y principios.

A mis hermanos Jessica, Lizbeth, Armando y en especial a José Luis González De Jesús quien ha sido cómplice de indefinidas ocurrencias que hoy en día son recuerdos agradables, y por saber sobrellevar problemas y logros te dedico este trabajo hermano.

A mis abuelos paternos Armando González Aguilar y María Ventura González Cardona por su afecto, consejos y apoyo incondicional.

A mis tíos, y en especial a Juan de Jesús Alcántara, Ángel de Jesús, Martha Basilio, Silvia de Jesús , Eugenio González, Mayra Perales, Aurelio González, Eustaquia González, Mauricio Carreón, Bartolo González por sus observaciones en mi desempeño académico, consejos, paciencia y el apoyo brindado incondicionalmente hasta hoy en día.

A mis primos, y en especial a Ricardo de Jesús Basilio.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Índice de figuras	iv
Índice de tablas.....	vii
Resumen	viii
I INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Objetivo general	1
1.1.1 Objetivos particulares	1
1.2 Hipótesis.....	2
1.3 Justificación.....	2
II CELDA DE COMBUSTIBLE	3
2.1 Origen de las celdas de combustible	3
2.2 Principio de funcionamiento de una celda de combustible	4
2.3 Ventajas de las celdas de combustible	8
2.4 Desventajas de las celdas de combustible	9
2.5 Tipos de celdas de combustible.....	9
2.6 Preferencia del modelo de celda a fabricar	10
III CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM.....	11
3.1 Desarrollo	13
3.2 Características.....	14
3.3 Componentes de una PEMFC	15
3.3.1 Membrana	15
3.3.2 Catalizador	17
3.3.2.1 Acción del catalizador.....	18
3.3.2.2 Superficie de contacto	19
3.3.2.3 Capa difusora del gas.....	20
3.4 Ensamble membrana-electrodo	21
3.5 Placa Bipolar	22

3.5.1	Materiales	22
3.5.2	Funciones de la placa bipolar	22
3.5.3	Descripción típica	23
3.5.4	Dimensión de los canales	24
3.5.5	Sección de los canales	24
3.5.6	Disposición geométrica de flujo	26
3.5.7	Distribución uniforme de los reactantes en las celdas.....	26
3.6	Apilamiento de celdas de combustible	28
IV	REACTANTES EN LA PEMFC	29
4.1	Antecedentes.....	29
4.2	El Combustible: Hidrógeno	30
4.2.1	Descripción.....	30
4.2.2	El sistema energético del hidrógeno	31
4.2.3	Almacenamiento del hidrógeno	32
4.2.4	Aspectos de seguridad	33
V	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	35
5.1	Generalidades	35
5.2	Electroquímica de las celdas de combustible PEM	35
5.3	Electricidad en las PEMFC	38
5.4	Polarizaciones	40
5.4.1	Polarización de activación	40
5.4.1.1	Perdidas por efecto Crossover.	44
5.4.2	Pérdidas resistivas.....	47
5.4.3	Perdidas por concentración	50
5.5	Sumatorio de polarizaciones.....	54
5.6	Problemática asociada a la gestión del agua	55
VI	DIMENSIONES DEL DISEÑO A FABRICAR	60
6.1	Dimensiones generales	60
6.2	Dimensión de la MEA	62
6.3	Dimensión de las placas bipolares.....	62

6.4	Dimensión de los electrodos.....	65
6.5	Dimensión de las tapas.....	66
6.6	Selección de componentes.....	68
6.7	Sistema de fijación.....	71
VII	FABRICACIÓN DEL APILAMIENTO TIPO PEM.....	73
7.1	Materia prima.....	73
7.1.1	Composición química	74
7.2	Mecanizado	74
7.2.1	Método de fijación	75
7.3	Fabricación de las placas	76
7.3.1	Mecanizado y taladrado en placa inicial.....	78
7.3.2	Mecanizado y taladrado en placa final.....	82
7.3.3	Mecanizado y taladrado en placas intermedias	85
7.4	Fabricación de las tapas.....	88
7.5	Fabricación de electrodos.....	91
7.6	Fabricación de sellos.....	93
7.7	Ensamble de la pila de combustible.....	94
VIII	PRUEBA DE FUNCIONAMIENTO.....	100
8.1.1	Técnicas experimentales de medición	101
8.1.1.1	Técnica potenciométrica (TP).....	102
8.1.1.2	Técnica de barrido de potencial (TBP).....	102
8.1.2	Equipo de medición para determinar la curva de polarización	102
8.1.3	Método de análisis aplicando técnica potenciométrica.....	104
8.1.4	Determinación de parámetros para la curva de polarización.....	105
IX	VIABILIDAD	107
X	CONCLUSIONES.....	109
XI	ANEXOS	110
XII	BIBLIOGRAFÍA	123

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2.1 Sir William Robert Grove.....	3
Figura 2.2 Bateía de gas.....	3
Figura 2.3 Esquema general de una celda de combustible.....	5
Figura 2.4 Cuatro celdas de Grove para formar una celda electrolítica, 1842.	6
Figura 2.5 Sistema de celda de combustible.....	7
Figura 2.6 Esquema de comparación maquina térmica y celdas a combustible.....	7
Figura 2.7 Tecnología de las celdas de combustible. Ver anexo A.	10

Capítulo 3

Figura 3.1 Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de hidrógeno.	11
Figura 3.2 Elementos de PEMFC.....	15
Figura 3.3 Descripción del arrastre electro osmótico y de la difusión inversa.....	16
Figura 3.4 Nafion con canales llenos de agua y su estructura química.	17
Figura 3.5 Esquema de la adsorción del H ₂ en el catalizador.....	18
Figura 3.6 Estructura idealizada de platino soportado sobre partículas de carbono.....	20
Figura 3.7 Elementos de una PEMFC.....	21
Figura 3.8 Estructura de una placa bipolar con canales interdigitados.....	23
Figura 3.9 Comparación del consumo de combustible de acuerdo al tipo de canal.	25
Figura 3.10 Comportamiento del flujo en canales interdigitados.	26
Figura 3.11 Configuración de flujo inverso.....	27
Figura 3.12 Configuración de flujo paralelo.....	27
Figura 3.13 Conexión de dos celdas por placa bipolar.....	28

Capítulo 4

Figura 4.1 Procesos de obtención del hidrógeno a partir de materias primas.	31
--	----

Capítulo 5

Figura 5.1 Curva de polarización de una PEMFC.	39
Figura 5.2 Diagrama de Tafel para una reacción electroquímica lenta y otra rápida.	43
Figura 5.3 Grafica de la tensión de celda frente a la densidad de corriente.	44
Figura 5.4 Esquema de doble capa de carga en el ánodo de una PEMFC.	44
Figura 5.5 Esquema del efecto Crossover.	45
Figura 5.6 Efecto de las pérdidas por corrientes internas y efecto crossover.....	47
Figura 5.7 Transporte de carga a lo largo de un conductor uniforme.	48
Figura 5.8 Funcionamiento de la conducción eléctrica y la conducción iónica.	49
Figura 5.9 Resistencias en la celda de combustible.....	50
Figura 5.10 Suministro de reactantes a través de las capas de difusión de PEMFC.	52
Figura 5.11 Grafica de polarización por concentración en una PEMFC.	54
Figura 5.12 Pérdidas de tensión en una celda de combustible.	54
Figura 5.13 Esquema de los distintos movimientos del agua a través de la PEMFC.	56
Figura 5.14 Presión parcial y de saturación para evaporación/condensación del agua.....	57
Figura 5.15 Curvas de polarización de una PEMFC.....	59

Capítulo 6

Figura 6.1 Modelo 3D de la MEA seleccionada de 53.29 cm ² de superficie activa.	62
Figura 6.2 Plano de placas para distribución de reactantes.	63
Figura 6.3 Ánodo del apilamiento (1°), vista frontal y posterior.	64
Figura 6.4 Cátodo del apilamiento (2°). Vista frontal y posterior.....	64

Figura 6.5 Placa Bipolar (ánodo-cátodo). Vista frontal y posterior.....	65
Figura 6.6 Distribución de gases en el apilamiento de flujo en "z" o paralelo.	65
Figura 6.7 Plano del colector de corriente (cátodo).	66
Figura 6.8 Modelos 3D de los colectores de corriente. (Ánodo-Cátodo)	66
Figura 6.9 Plano de tapa final, (cátodo).	67
Figura 6.10 Modelo 3D tapas del apilamiento (ánodo-cátodo).	67
Figura 6.11 Complementos de sujeción para la pila.	68
Figura 6.12 Plano de junta.	69
Figura 6.13 Modelo del sello de teflón	69
Figura 6.14 Modelo 3D de la pila en perspectiva. (ánodo-cátodo).....	69
Figura 6.15 Modelo 3D de la pila de combustible. Vista frontal y posterior.....	70
Figura 6.16 Modelo 3D de la pila de combustible. Vista izquierda y derecha.	70
Figura 6.17 Modelo 3D de la pila de combustible. Vista superior e inferior.	70
Figura 6.18 Esquema de deformación del apilamiento debido a un apriete excesivo.....	72

Capítulo 7

Figura 7.1 Fresa marca LAGUN.	75
Figura 7.2 Mordaza de precisión.	75
Figura 7.3 Partición del aluminio para placas.	76
Figura 7.4 Acondicionamiento de la altura del buril y pieza a encuadrar.	76
Figura 7.5 Encuadre de placas.	76
Figura 7.6 Eliminación de imperfecciones en el canto de cada placa.....	77
Figura 7.7 Aspecto final de las placas.....	77
Figura 7.8 Diseño en AutoCAD de los canales de hidrógeno para placa inicial.....	78
Figura 7.9 Estructura alámbrica placa inicial.	78
Figura 7.10 Simulación de mecanizado para placa inicial (M1).	79
Figura 7.11 Maquinado de placa inicial.	79
Figura 7.12 Diseño en AutoCAD de los orificios para placa inicial.	80
Figura 7.13 Simulación de taladrado en placa inicial (T1).	80
Figura 7.14 Puntuación y perforación de centros a barrenar en placa inicial.....	81
Figura 7.15 Aspecto final de la placa inicial. Vista (Frontal-Posterior).	81
Figura 7.16 Modelo en AutoCAD de los canales de oxígeno para placa final.	82
Figura 7.17 Estructura alámbrica de placa final.	82
Figura 7.18 Simulación de mecanizado para placa final (M2).	83
Figura 7.19 Mecanizado de placa final.....	83
Figura 7.20 Simulación de taladrado en placa final (T2).	84
Figura 7.21 Taladrado de orificios en placa final.	84
Figura 7.22 Aspecto de la placa final. Vista (Posterior-Frontal).	85
Figura 7.23 Modelo 3D para placas intermedias.	85
Figura 7.24 Estructura alámbrica placa bipolar.	85
Figura 7.25 Simulación mecanizado para placas intermedias (M3).....	86
Figura 7.26 Maquinado de placa intermedia.	86
Figura 7.27 Diseño en CAD de orificios en placa intermedia.....	87
Figura 7.28 Simulación de taladrado en placa intermedia (T3).	87
Figura 7.29 Puntuación-perforación de orificio en placa bipolar.	88
Figura 7.30 Aspecto final de placa bipolar. Vista (Frontal-Posterior).	88
Figura 7.31 Diseño de tapa inicial en AutoCAD.	89
Figura 7.32 Ejemplo de estructura alámbrica en tapas.	89
Figura 7.33 Simulación de orificios en tapa inicial y final (Tf).	89
Figura 7.34 Perforación de orificios pasantes en tapa inicial.....	90
Figura 7.35 Método de roscado para tapas.....	90
Figura 7.36 Aspecto final de las tapas.	91

Figura 7.37 Diseño en CAD de los colectores de corriente.	91
Figura 7.38 Ejemplo de estructura alámbrica del electrodo.....	92
Figura 7.39 Ejemplo de simulación de taladrado en colector (Tc).	92
Figura 7.40 Centros para perforación de orificios pasantes en electrodo.	93
Figura 7.41 Aspecto final del electrodo.	93
Figura 7.42 Colocación de guías en tapa inicial.	94
Figura 7.43 Colocación de teflón.....	95
Figura 7.44 Colocación de electrodo.....	95
Figura 7.45 Colocación de placa inicial.	96
Figura 7.46 Colocación de teflón.....	96
Figura 7.47 Colocación de MEA.	97
Figura 7.48 Colocación de sello.	97
Figura 7.49 Colocación de placa bipolar.	98
Figura 7.50 Colocación de tapa final.....	98
Figura 7.51 Aplicación de fuerza de apriete.	99
Figura 7.52 Aspecto final de la pila.	99

Capítulo 8

Figura 8.1 Interconexión entre equipos de medición y PEMFC.	103
Figura 8.2 Configuración de cuatro electrodos.....	104
Figura 8.3 Lectura de OCP.	105
Figura 8.4 Preparación de la estación FTC 2000.	106
Figura 8.5 Curva de Polarización y puntos OCP a los que se les aplico TBP.	106

Capítulo 9

Figura A.11.1 Estructura de la PEMFC.	110
Figura A.11.2 Estructura de la AFC.	111
Figura A.11.3 Estructura de la PAFC.	113
Figura A.11.4 Estructura de la MCFC.	114
Figura A.11.5 Estructura de la SOFC.....	116
Figura A.11.6 Ejemplo de Irreversibilidad.....	118
Figura A.11.7 Esquema de un sistema que intercambia calor.....	120

ÍNDICE DE TABLAS

Resumen

Tabla 0.1 Ficha técnica del sistema.	viii
---	------

Capítulo 4

Tabla 4.1 Algunas de las propiedades del hidrógeno.	30
--	----

Capítulo 5

Tabla 5.1 Propiedades termodinámicas del hidrógeno, oxígeno y agua.	37
--	----

Capítulo 6

Tabla 6.1 Dimensiones de potencia generales para la pila.	60
--	----

Tabla 6.2 Características del MEA comercial.	62
---	----

Tabla 6.3 Dimensiones generales para placas bipolares.	62
---	----

Tabla 6.4 Dimensiones generales para electrodos.	65
---	----

Tabla 6.5 Dimensiones generales para tapas.	67
--	----

Capítulo 7

Tabla 7.1 Proporciones de elementos que integran el aluminio 6061-T6.	74
--	----

Tabla 7.2 Parámetros de operación (M1).	79
--	----

Tabla 7.3 Parámetros de operación T1.	80
--	----

Tabla 7.4 Parámetros de operación M2.	83
--	----

Tabla 7.5 Parámetros de operación T2.	84
--	----

Tabla 7.6 Parámetros de operación M3.	86
--	----

Tabla 7.7 Parámetros de operación T3.	87
--	----

Tabla 7.8 Parámetros de operación Tf.	89
--	----

Tabla 7.9 Parámetros de operación Tc.	92
--	----

Capítulo 9

Tabla 9.1 Costos del proyecto.	108
-------------------------------------	-----

Tabla 9.2 Ejemplo de estimación de costos para la pila.	108
--	-----

Tabla 9.3 Costo final estimado.	108
--------------------------------------	-----

RESUMEN

El presente trabajo expone el diseño, fabricación y evaluación de un prototipo de celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) del inglés, Proton Exchange Membrane Fuel Cell, la cual se puede definir también como pila o célula de combustible, que es un dispositivo electroquímico de conversión de energía; es decir transforma la energía de una reacción química en energía eléctrica directamente.

Para el desarrollo del prototipo PEMFC se describirán condiciones y especificaciones básicas, diversos tipos de celdas de combustible, justificación de elección del tipo de pila a fabricar, análisis del funcionamiento del tipo de pila a desarrollar y de los componentes que la integran, especificaciones del diseño describiendo dimensiones y tipología de canales a maquinar, utilizando tecnologías CAD y maquinas-herramientas bajo control numérico computarizado (CNC), así como la descripción del aluminio 6061-T6 siendo este el material base para la fabricación de placas bipolares, colectores y tapas. Además se realiza una prueba para comprobar el funcionamiento de la celda, posteriormente se explica un ejemplo de su posible viabilidad en materia ambiental y económica. Previo a la tabla 0.1 se mencionan especificaciones finales del prototipo de pila fabricado.

Tabla 0.1 Ficha técnica del sistema.

Tipo de pila	Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	
Potencia nominal	100 Watts (W) aproximadamente	
Tensión a circuito abierto	10 Volts (V) aproximadamente	
Intensidad máxima	10 Amperes (A) aproximadamente	
Materia prima	Aluminio 6061-T6	
Dimensiones del apilamiento	Alto	137 mm
	Ancho	134.5 mm
	Largo	111 mm
Peso	1.7 kg	
Área activa en placas	49 cm ²	

1 PALABRAS CLAVE: CELDA DE COMBUSTIBLE, CELDAS PEM, COMBUSTIBLES.

II INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de reacción directamente en energía eléctrica. La diferencia principal con las baterías convencionales es que estas son acumuladores de energía en las que la máxima energía depende de la cantidad de reactivos químicos almacenados en ellas, dejando de producir energía cuando se consumen dichos reactivos. Las celdas de combustible, por el contrario, son dispositivos que teóricamente tienen la capacidad de producir energía eléctrica de forma indefinida mientras se suministre combustible y oxidante en los electrodos. Solo la degradación o el mal funcionamiento de los componentes limitan la vida de operación práctica de las celdas de combustible (A. Kumar, Agosto 2002).

El principio de funcionamiento en el que se basan las celdas de combustible es el inverso al de la reacción electrolítica; oxígeno e hidrógeno se combinan para formar agua con producción de energía eléctrica y calor. Se trata, por lo tanto, de una reacción limpia, en la que el único producto es el vapor de agua que puede ser liberado a la atmósfera sin ningún peligro para el medio ambiente, a diferencia del impacto ambiental que suponen los combustibles fósiles mayoritariamente utilizados en la actualidad en la generación de energía eléctrica. Este es uno de los motivos principales por los que en los últimos años se ha impulsado el desarrollo de este tipo de celdas, que es un sistema de conversión de energía limpio y sustentable.

2.1 Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo de tesis es dimensionar y fabricar un prototipo de celda de combustible utilizando como materia prima aluminio 6061-T6 para platos bipolares.

2.1.1 Objetivos particulares

- a) Conocer los diferentes modelos de celdas de combustible.
- b) Comprender como funcionan los diferentes tipos de celdas de combustible.
- c) Seleccionar el tipo de celda de combustible conveniente.
- d) Dimensionar el tipo de pila seleccionado utilizando tecnologías CAD.
- e) Fabricar el tipo de pila mediante la técnica de mecanizado CNC.
- f) Realizar pruebas de funcionamiento.
- g) Describir la posible viabilidad y costo generado en el desarrollo de la celda de combustible.

2.2 Hipótesis

Es posible desarrollar un apilamiento de celdas de combustible del tipo membrana intercambiadora de protones utilizando como materia prima una aleación denominada aluminio 6061-T6 para la fabricación de platos bipolares, conservando la eficiencia para el tipo celda comercial reduciendo costos de fabricación y peso.

2.3 Justificación

En el marco de la lucha contra el cambio climático, crece la necesidad de utilizar transportes basados en energías limpias, entre otras causas debido a los altos niveles de polución que presentan estos; tal como se desprende del análisis del pasado y presente de las fuentes energéticas y del consumo de las mismas, además del crecimiento de la población mundial y necesidades del ser humano, puede preverse para el futuro una creciente demanda energética, el consumo energético mundial aumenta sin cesar, las abundantes reservas mundiales de combustibles fósiles hacen suponer que este recurso seguirá siendo utilizado durante muchos años. Pero existe un límite, que impone la protección y cuidado del medio ambiente ante la amenaza de contaminación y calentamiento global. Una posible solución en el problema anteriormente descrito, es el uso de energías sustentables. Una alternativa real que se presenta hoy en día ante métodos tradicionales de generación de energía eléctrica apuntan al desarrollo de celdas de combustible, la cual forma parte de una fuente de energía limpia y renovable, esto es porque el sistema de celdas utiliza como combustible un vector energético tal es el caso del hidrógeno, que no causa daños de contaminación al medio ambiente. (Nacional, 2013). El hidrógeno es una fuente casi inexplorada en México hasta el momento su desarrollo se ve limitado entre otros factores por la confusión que se deriva de la producción, uso y almacenamiento de este recurso. El hidrógeno es un combustible absolutamente limpio, tanto en su generación como en su utilización. Puede generarse a través de electrólisis a partir del agua, en cuyo caso el único residuo es el oxígeno, que pasa directamente a la atmósfera. El hidrógeno al llevar a cabo su oxidación con ayuda del oxígeno, produce moléculas de vapor de agua, que posteriormente constituyen las nubes libres de gases como los clorofluorocarbonos que destruyen la capa de ozono, o de gases que propician el efecto invernadero y que sí están presentes en otros combustibles, como los combustibles fósiles. El hidrógeno puede utilizarse en su estado natural para combustión tradicional en estufas, calentadores, calderas, turbinas o motores de combustión interna o puede convertirse en electricidad a través de celdas de combustible, que son tres veces más eficientes que los motores de combustión interna. (Nacional, 2013)

III CELDA DE COMBUSTIBLE

Es un dispositivo electroquímico de conversión de energía similar a una batería, pero se diferencia de esta última porque está diseñada para permitir el reabastecimiento continuo de los reactivos consumidos; es decir, produce electricidad de una fuente externa de combustible y oxidante en contraposición a la capacidad limitada de almacenamiento de energía que posee una batería. Además, los electrodos en una batería reaccionan y cambian según cómo esté de cargada o descargada; en cambio, en una celda de combustible los electrodos son catalíticos y relativamente estables.

3.1 Origen de las celdas de combustible

Desde mediados del siglo XIX se conoce el fundamento de las celdas de combustible, a lo largo de la evolución tecnológica, los principios de una celda de combustible datan desde el año de 1838 por el profesor suizo Christian Friedrich Schoenbein (1799 –1868). Sin embargo, el sustento tecnológico para las celdas que se conocen hoy en día data del año 1839, cuando el inglés William Grove (Fig.2.1) jurista de profesión y físico de vocación, había hecho público un experimento que demostraba la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno. Su experimento original consistía en unir en serie cuatro celdas electroquímicas (Fig. 2.2), cada una de las cuales estaba compuesta por un electrodo con hidrógeno y otro con oxígeno, separados por un electrolito. Grove comprobó que la reacción de oxidación del hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la de reducción del oxígeno en el positivo, generaba una corriente eléctrica.



Figura 2.1 Sir William Robert Grove.
(Ramiro, 2002)

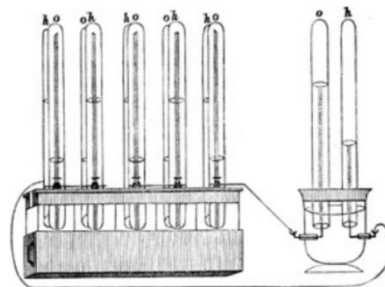


Figura 2.2 Batería de gas.
(Grove W. R., 1843)

También desarrollo los primeros prototipos de laboratorio de lo que él llamaba “batería de gas”, y hoy conocemos como “celda de combustible”, en 1839 realizo sus primeros experimentos y en 1845 la demostración definitiva de su sistema.

Otros científicos que intervinieron con el desarrollo y perfeccionamiento de las celdas de combustible fueron:

- Ludwig Mond (1839-1909) descubrió sus experimentos con una celda de combustible hidrógeno-oxígeno que alcanzaba los 64.6 A/m^2 , a 0.73 V . Utilizaron electrodos delgados de platino perforado y electrolitos solidos bañados por un material poroso no conductor, de una forma parecida a las baterías secas.
- Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932) determino experimentalmente en 1893 el papel que jugaban los distintos elementos de las celdas de combustible.
- William W. Jacques (1855-1932) construyo en 1896 una batería de carbón donde se inyectaba aire a un electrolito alcalino para reaccionar con lo que él pensaba que era un electrolito de carbón. El rendimiento que obtuvo fue de 8% termoeléctrico en lugar del 82% electroquímico.
- Emil Baur (1873-1944) dirigió una amplia investigación sobre dispositivos de alta temperatura y electrolitos solidos de arcilla y óxidos metálicos.
- Francis Thomas Bacon (1904-1992) construyo en 1939 una celda con electrodos de níquel trabajando a presiones de 200bar. En 1950 construyo la primera celda de combustible práctica de electrolito alcalino (hidróxido de potasio-KOH). En 1958, demostró el funcionamiento de una celda de combustible con electrodos de 254 mm de diámetro, tecnología que se aplicó en el módulo espacial Apollo.

3.2 Principio de funcionamiento de una celda de combustible

De acuerdo con la figura 2.3 la unidad básica de la celda de combustible se denomina “monocelda”, una celda está formada por un “sándwich” de dos electrodos porosos con una lámina de electrolito entre ambos. El hidrógeno penetra por el electrodo negativo (ánodo) y se disocia en presencia del catalizador en iones positivos y electrones, enseguida el oxígeno penetra por el electrodo opuesto y se disocia igualmente en presencia del catalizador en iones O_2^- , posteriormente los iones positivos del hidrógeno se escapan a través del electrolito en dirección al cátodo, dejando a los electrones libres en el ánodo. Si existe un camino eléctrico entre el ánodo y el cátodo los electrones lo recorrerán, produciendo corriente eléctrica. En el cátodo los iones de hidrógeno y oxígeno más los electrones se

vuelven a combinar para formar moléculas de agua, además de esta energía eléctrica se produce un importante desprendimiento de energía térmica en forma de calor.

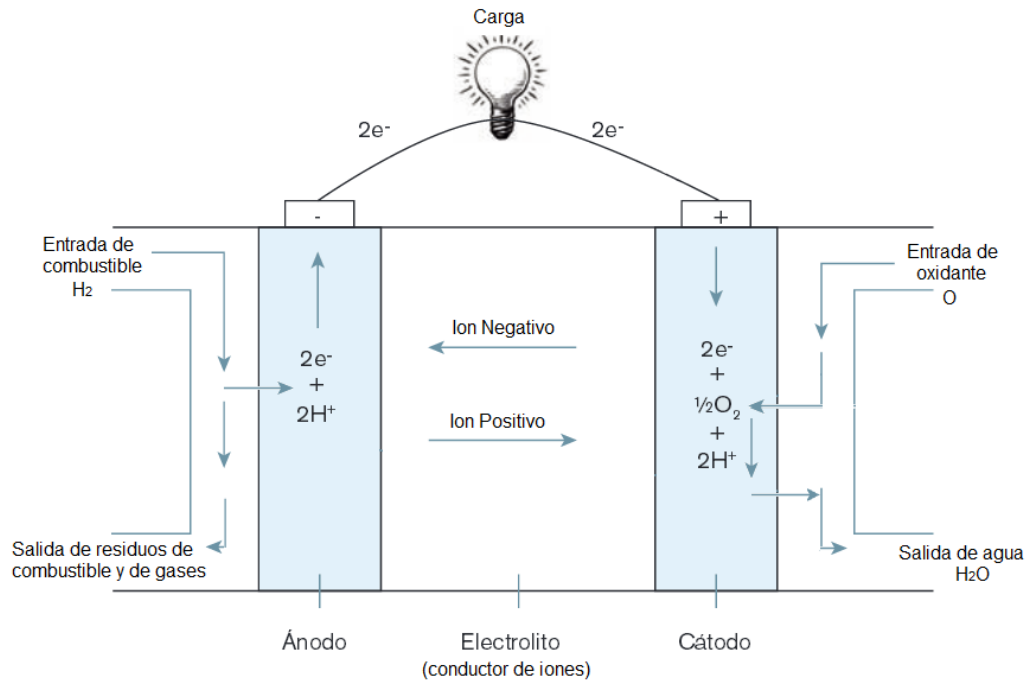


Figura 2.3 Esquema general de una celda de combustible.
(García, Diciembre 2012)

Una celda de combustible produce una diferencia de potencial algo mayor que un voltio en circuito abierto, por lo que para producir tensiones más elevadas se recurre a la disposición en serie de celdas formando un “apilamiento”, este apilamiento de celdas puede ser implementado en una estructura que permita disipar el calor, posibilite la circulación necesaria de los gases, y ofrezca los terminales positivo y negativo para la utilización de la energía eléctrica producida, a esto se le denomina celda de combustible. En la figura 2.4 se ilustra el tipo y dirección del ion que circula dentro de la celda de combustible, dependiendo del electrolito utilizado:

- Si el electrolito es ácido por ejemplo, los iones de hidrógeno emigran del ánodo al cátodo.
- Para el electrolito alcalino, los iones de hidroxilo emigran del cátodo al ánodo.
- En el caso del electrolito de sales de carbonatos, los iones de carbonato emigran del cátodo al ánodo.
- Electrolito de óxido sólido, los iones de oxígeno emigran del cátodo al ánodo.

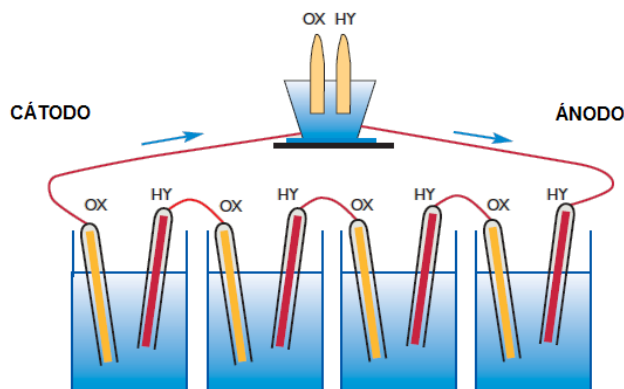


Figura 2.4 Cuatro celdas de Grove para formar una celda electrolítica, 1842.
(Gonzalo Caráves, Mayo 2004)

Los electrones salen de la celda por medio de un conductor situado en el cátodo para ser empleados como energía eléctrica; la electricidad se toma del circuito formado por el ánodo y el cátodo, los subproductos de la reacción electroquímica se expulsan del baño electrolítico como vapor que puede ser separado o reciclado por sistemas de cogeneración. La tensión máxima de corriente continua producida por una celda de combustible es una función termodinámica del combustible y el oxidante, la corriente producida está controlada por la velocidad de las reacciones electroquímicas del oxígeno e hidrógeno, y por el área superficial disponible para las reacciones. La energía generada por una celda de combustible es corriente continua, que debe convertirse a través de un transformador de energía en corriente alterna para su distribución. Además se sabe que para aumentar la tensión de salida se combinan varias celdas de modo que se forme un conjunto multicelular cuya tensión de salida equivale al producto de la tensión de una celda por el número de las mismas. Un sistema de celda de combustible típico consta de tres secciones: procesador de combustible o reformador, celda de combustible e inversor (Fig. 2.5). El procesador de combustible reforma el combustible y convierte el carburo basado en hidrocarburos en un gas rico en hidrógeno que se suministra a la celda de combustible; la reforma del combustible es necesaria dado que pequeñas cantidades de componentes sulfúricos pueden causar una caída drástica en la producción de energía eléctrica en la celda. La celda de combustible es el corazón del sistema, pues en ella tienen lugar las reacciones químicas responsables de la producción de energía, pues convierte la mezcla del carburante (H_2) y el oxidante (O_2) en corriente eléctrica, posteriormente el inversor convierte la corriente continua (DC) de salida en corriente alterna (AC); en la celda se produce una cantidad significativa de calor que podría utilizarse para la producción de vapor o convertirlo en electricidad por medio de una turbina (proceso Heat Recovery).

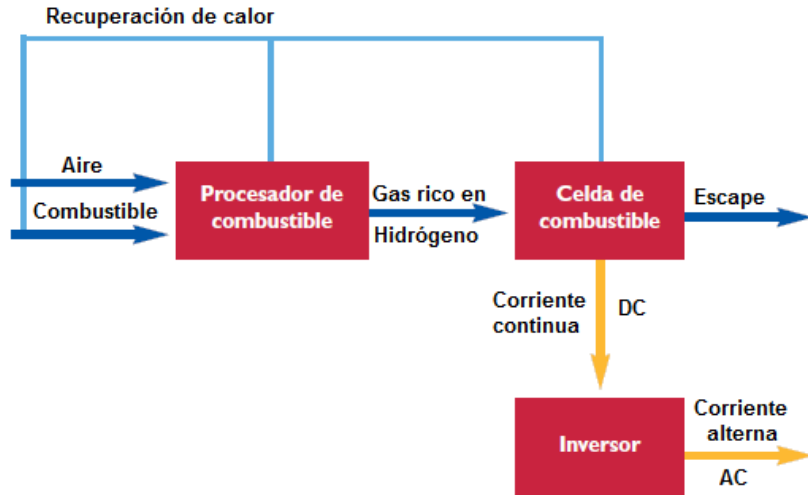


Figura 2.5 Sistema de celda de combustible.
(Gonzalo Caráves, Mayo 2004)

Por otra parte, podemos hacer mención del gran número de procesos involucrados en la maquina térmica para obtener energía eléctrica, pues esta presenta una eficiencia baja debido a las perdidas asociadas a cada una de las conversiones. Inicialmente se genera la conversión de la energía química del combustible en energía calorífica, para después transformarse en energía mecánica, y finalmente esta energía mecánica se convierte en energía eléctrica, esto se podría explicar en la figura 2.6 comparando el proceso de obtención de energía eléctrica a partir de una maquina térmica y una celda de combustible.

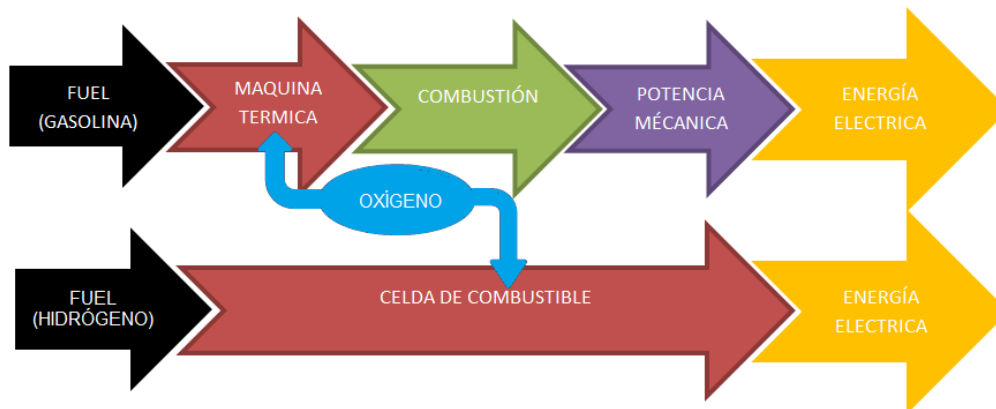


Figura 2.6 Esquema de comparación maquina térmica y celdas a combustible.

Por el contrario en una celda de combustible la obtención de energía eléctrica por medio de conversión térmica queda nula, ya que el paso de energía química a eléctrica es directo de tipo electroquímico, y por resultado se tienen menores perdidas.

3.3 Ventajas de las celdas de combustible

La vida útil de la celda estará limitada en la práctica por la degradación de sus componentes, algunas de las ventajas que caracterizan a las celdas de combustible frente a otros métodos de obtención de electricidad son:

- Cogeneración: se obtiene simultáneamente energía eléctrica a la vez que agua caliente y vapor de agua, aprovechable que aumentan el rendimiento del sistema.
- Deslocalización: esta capacidad permite su ubicación con las potencias requeridas en ubicaciones cercanas al punto de consumo, eliminando pérdidas en las líneas de transporte a largas distancias. Esta producción de energía distribuida permite una mejor gestión de la red eléctrica, compensando localmente los picos de consumo (Dani M., 2012)
- Diversidad de aplicaciones: para uso estacionario, usos en equipos portátiles, para el respaldo de energía, para el uso residencial de energía eléctrica, para la generación de energía en las centrales eléctricas y en el sistema de transporte.
- Durante el proceso de la reacción electroquímica en las celdas de combustible se genera dióxido de carbono (CO_2), gas que en la atmósfera produce en una gran medida el efecto invernadero. Por otro lado, existen celdas de combustible de intercambio protónico, la cual como subproducto solo se obtiene agua. A sí que comparadas con fuentes de energía convencionales basadas en combustibles fósiles, las celdas de combustible son excepcionalmente limpias y eficientes, ya que por residuo solo se obtiene agua.
- Eficiencia: la eficiencia de la celda de combustible es poco dependiente del tamaño del sistema, lo que permite usos de diferentes rangos energéticos y diseño de sistemas de celdas de combustible modulares, además de que pueden operar a media carga manteniendo usos óptimos de combustible, se obtiene además rendimientos eléctricos buenos, de acuerdo a cada tipo de celda de combustible, en los casos donde se aprovecha el calor generado los rendimientos globales de la celda aumentan (Dani M., 2012)
- Facilidad de instalación: basta con saber el principio de funcionamiento y precauciones a tomar en su operación, pues no requiere infraestructura compleja.
- Fiabilidad o sistema de operación silencioso: esto es gracias a que la celda de combustible no cuenta con partes móviles, por lo que su nivel de ruido es bajo.
- Mantenimiento bajo: el hecho de que las celdas de combustible carezcan de partes móviles y a lo único que se somete es al desgaste de sus componentes, como la contaminación de sus catalizadores, esto prolonga la vida útil de la celda si sus componentes son de calidad.

- Modularidad: la potencia de las celdas de combustible aumenta linealmente de acuerdo a su tamaño, agregando nuevas unidades y adaptándolas eléctricamente. Al disponer de dicha flexibilidad de tamaño y de un costo independiente de la escala, no se necesitan inversiones agresivas iniciales.
- Nivel de contaminación bajo o totalmente nulo; la reacción principal que se produce dentro de la celda por lo general no contamina ya que el subproducto obtenido es agua, los niveles de óxidos de nitrógeno que son producidos por la combinación de oxígeno y nitrógeno, provienen del quemador interno necesario para la reacción de reformado, en la actualidad en las celdas se encuentran niveles inferiores a 3 ppm (partes por millón) (Domínguez, Abril 2002).
- Trabajan con diferentes combustibles como el hidrógeno, gas natural, gas licuado de petróleo (GLP), y carbón gasificado además de combustibles refinados como gasolina o diésel y componentes orgánicos como metanol y etanol. El oxígeno será siempre el segundo reactante, generalmente se obtiene del aire ambiental.

3.4 Desventajas de las celdas de combustible

Según (David F. , 2004) existen varios aspectos a mejorar en las celdas de combustible tales como:

- El tiempo de subsistencia útil, esto principalmente es a causa de la corrosión generada por los materiales, ya que se trabaja en altas presiones y temperaturas.
- Alta sensibilidad en la contaminación de catalizadores, por azufre y monóxido de carbono.
- Alto costo relacionado con la fabricación.

3.5 Tipos de celdas de combustible

En general, las celdas de combustible pueden clasificarse atendiendo a distintos criterios, como son el tipo de combustible, oxidante, el lugar donde se lleva a cabo el procesado del combustible dentro o fuera de la celda, el tipo de electrolito, la temperatura de operación, el sistema de alimentación de los reactivos, entre otras cosas. En resumen las propiedades físicas, químicas y térmicas del electrolito determinan el tipo de celda y con ello los materiales que puedan ser usados en su construcción, de acuerdo con lo dicho, se describe en la figura 2. 7 algunas características de los tipos de celdas.

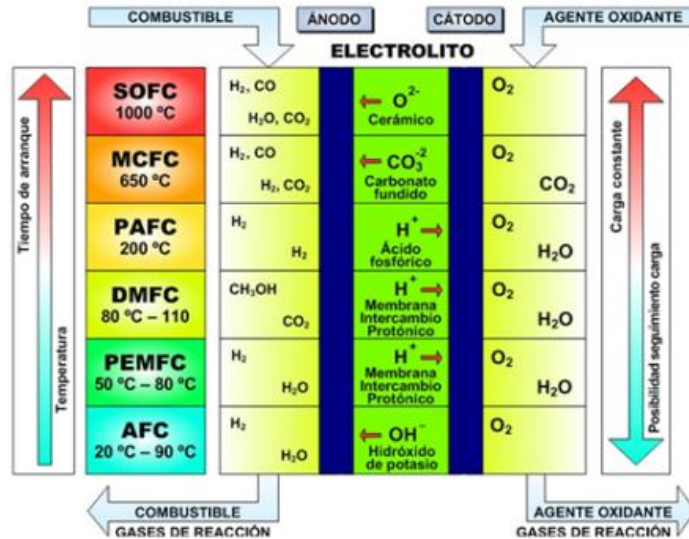


Figura 2.7 Tecnología de las celdas de combustible. Ver anexo A. (Bordons, 2005)

Los diferentes modelos de celdas de combustible funcionan bajo los mismos principios electroquímicos y termodinámicos, sin embargo su estructura y diseño difieren pues cada una tiene propiedades específicas que demuestran ventajas y desventajas que personalizan a cada una de ellas.

3.6 Preferencia del modelo de celda a fabricar

De acuerdo a la descripción de la figura 2.7 y anexo A, sobre de los modelos de celda en la actualidad, y considerando aspectos importantes en cada una de las celdas de combustible, tales como el rendimiento-eficiencia, durabilidad, componentes, ventajas, desventajas en su uso, la relación que tienen con el medio ambiente y su costo entre otros, se adoptó el modelo Celda de Combustible con Membrana de Intercambio Protónico, para el desarrollo de esta celda de combustible que tiene como finalidad formar parte de la construcción de un apilamiento de celdas de combustible tipo PEM. Este tipo de celda es la más sencilla, como ventaja de esto se encuentra información basta para encontrar con mayor facilidad la disponibilidad de sus componentes y respaldar las virtudes de esta celda de combustible, como menor peso, volumen y costo en cualquier modelo de celda para una misma potencia. Otros aspectos como la baja temperatura de trabajo, y su consecuente arranque rápido, el mantenimiento casi innecesario para su buen funcionamiento, se han tenido en cuenta en la selección del tipo de celda a desarrollar.

IV CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

Para lograr el desarrollo de un apilamiento de celdas de membrana polimérica es necesario conocer el principio de funcionamiento, así como partes elementales de su estructura. A continuación se describen aspectos con más detalle en el funcionamiento de la celda PEM, además de explicar los componentes que la integran.

Como toda celda electrolítica, el modelo PEMFC está integrado por dos electrodos un ánodo, cátodo y un electrolito (Fig. 3.1), la combinación ánodo-membrana-cátodo se denomina en la bibliografía anglosajona “Membrane Electrode Assembly”, que en su traducción significa ensamble de membrana electrodos comúnmente conocido como MEA. En esta asociación la membrana polimérica realiza la función de electrolito que a su vez se encuentra contenida entre las placas metálicas ánodo y cátodo respectivamente, conocidas como placas bipolares, este conjunto lleva por nombre monocelda.

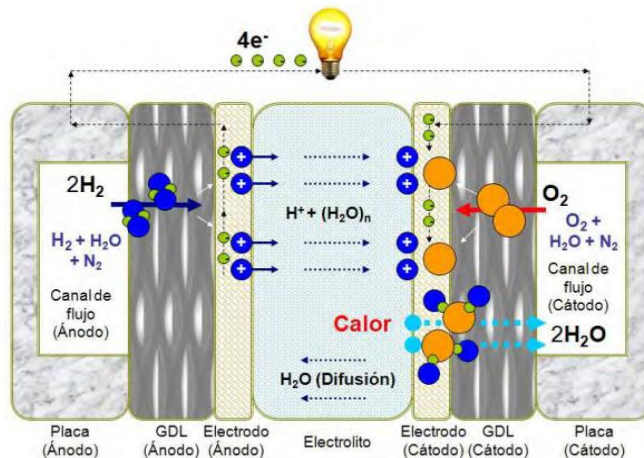


Figura 3.1 Esquema de funcionamiento de una celda de combustible de hidrógeno. (Manso, 2012)

Los elementos necesarios para la reacción electroquímica que tiene lugar en una celda son hidrógeno y oxígeno, y se introducen en ella desde el exterior a través de las placas bipolares. El hidrógeno comienza a distribuirse por una red de canales y determinadas capas porosas, se homogeniza hasta llegar al ánodo, al mismo tiempo el oxígeno se distribuye hasta el cátodo de la celda partiendo de la placa bipolar catódica.

El oxígeno y el hidrógeno tienen gran atracción química. Una vez introducidos por los extremos de la celda, están separados físicamente por el electrolito, que está formado por

una capa muy fina denominada membrana, diseñada para ser permeable únicamente al paso de iones positivos.

A cada lado del electrolito se ubican los electrodos, capas catalizadoras donde el hidrógeno sufre una oxidación a sus protones (H^+) y electrones (e^-), mientras que el oxígeno pasa por una reducción al cruzar la capa del catalizador ($\frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}O_2 = O_2$).

Después los protones (H^+) junto con los iones ($\frac{1}{2}O_2$) del oxígeno que se encuentran del otro lado del electrolito, atraviesan la membrana semipermeable; esta acción se lleva a cabo gracias a la afinidad eléctrica que poseen los iones y protones. Posteriormente los electrones son rechazados por la membrana hacia el circuito externo cerrando el circuito eléctrico y creando así corriente útil. Una vez que los protones (H^+) alcanzan el cátodo, se combinan con los aniones ($\frac{1}{2}O_2$) que son productos de la reducción del oxígeno dando lugar a la formación de moléculas de agua que enseguida serán expulsadas.

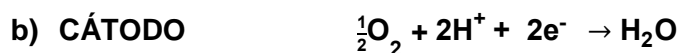
Las reacciones químicas que se producen dentro de la celda son las siguientes (a, b):

Ecuación 3.1



En el electrodo negativo mencionado (a) la membrana permite el paso de una molécula de hidrógeno, después se reduce y se obtienen 2 protones (H^+) y 2 electrones (e^-), de los cuales solo se le permite el paso a los protones, mientras que a los electrones se les fuerza a circular por el circuito externo de la celda de combustible.

Ecuación 3.2



En este electrodo positivo (b) se suministra oxígeno que en este caso actúa como oxidante para la elaboración de la molécula de agua (H_2O), este se reduce al pasar por el catalizador y forma un par de aniones ($\frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}O_2 = O_2$). De los cuales se usa solo 1 anión en conjunto con 2 protones (H^+) y 2 electrones (e^-), para producir la molécula de agua.

Al momento de producirse cada reacción mencionada en el interior de la MEA se obtendrá igualmente calor que será constante mientras se le suministre combustible a la celda, esta temperatura se tendrá que evacuar para optimizar el rendimiento del equipo, para ello existen diversos métodos de refrigeración. (Morales, Julio 2004)

4.1 Desarrollo

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico fueron desarrolladas en General Electric durante la década de los 60 y aplicadas como fuente de energía eléctrica auxiliar para los vuelos de la nave espacial Gemini. A pesar de su iniciación prematura y la utilización del nuevo polímero desarrollado en 1972, que mejoró las características y durabilidad del electrolito, la investigación se estancó hasta la década de los 80, cuando se realizaron grandes mejoras en los métodos de fabricación. En 1897, la empresa Ballard Power System probó en sus dispositivos una membrana polimérica de Dow Chemical, estando los reactantes hidrógeno y oxígeno a 4 atmósferas (atm) de presión, que entregó cerca de 4.2 amperes sobre centímetro cuadrado (A/cm^2) a una tensión de 0.5 volts (V) por celda, lo que representa una densidad de potencia de 2.1 watts sobre centímetro cuadrado (W/cm^2). Fue a comienzos de los años 90 cuando este tipo de celda comienza a considerarse apropiadas para vehículos terrestres, además de considerarlas para el suministro energético de pequeños aparatos portátiles. El gran reto era reducir el efecto nocivo del monóxido de carbono, un subproducto de la obtención del hidrógeno por reformado, ya que envenenaba fuertemente los catalizadores de platino. Una nueva técnica llamada Air Bleed, descubierta en 1988 fue desarrollada y permitió que este tipo de celdas de combustible operaran con hidrógeno extraído a partir de alcoholes o combustibles carbonados.

Como hemos visto la tecnología de la celda de polímero sólido ha sido desarrollada en los últimos cincuenta años, principalmente en la prueba de nuevos materiales, su fabricación ha sido profundizada con mayor frecuencia hasta alcanzar niveles comerciales. En la actualidad se ha depositado mayor atención en el desarrollo de celdas de baja temperatura, denominadas celdas de combustible de membrana de intercambio protónico, del inglés PEMFC.

Hasta ahora sus aplicaciones potenciales son estacionarias, y de automoción, esto principalmente por el incremento incesante de los precios hacia combustibles convencionales. Sin embargo, la tecnología de las celdas de combustible es, por el momento, pre-comercial. Esto significa que, aunque es posible su utilización con rendimientos competitivos, para su implantación final son todavía necesarias varias etapas de desarrollo, fundamentalmente dirigidas a la fabricación en serie y a la comercialización de los equipos así como la distribución de los combustibles necesarios para su funcionamiento.

Para incorporar al escenario energético, la posibilidad de generar un combustible sustentable, con materias primas y energía prima inagotable y aplicaciones en tecnologías como las celdas de combustible en México, depende evidentemente de inversiones gubernamentales y de sector privado para poder ver establecida esta idea visionaria. Muchas de las motivaciones además de satisfacer la demanda energética nacional, es la de mantener un liderazgo tecnológico y con ello una independencia económica.

Tal es el caso de países como Estados Unidos De Norteamérica, Japón Y La Unión Europea que realizaron grandes inversiones para el desarrollo de estas tecnologías y poder llevar del 2010 al 2020 la comercialización regional de esta técnica sustentable.

4.2 Características

La característica fundamental en una PEMFC es la reacción de oxidación del hidrógeno con el oxígeno que equivale a una reacción de combustión isotérmica del hidrógeno a la temperatura constante con la que funciona la celda, pero en vez de obtener energía térmica se obtiene directamente energía eléctrica.

Otras características:

- Los reactivos no son parte integrante de la celda, se alimentan desde el exterior en forma continua.
- La celda funcionara mientras se alimentan tanto el combustible como el oxidante.
- Los electrodos no participan en la reacción, son inertes. Han de ser porosos para dejar paso a los gases.
- Los electrodos están contruidos a base de una matriz de carbono, recubierto de teflón y platino.
- Se precisa de un catalizador a base de platino que resulta muy caro.
- La energía eléctrica producida es de corriente continua.
- La conexión de múltiples celdas en serie por medio de un conductor eléctrico constituye un apilamiento de celdas de combustible.
- Si quisiéramos obtener de la celda corriente alterna, sería necesario un inversor.
- Las celdas se calientan, y existe la posibilidad de cogeneración.
- Se necesita un equipo externo de refrigeración.

4.3 Componentes de una PEMFC

La estructura básica de una monocelda PEM está integrada por placas colectoras, catalizadores, capas difusoras de gases y un electrolito como se aprecia en la figura 3.2.

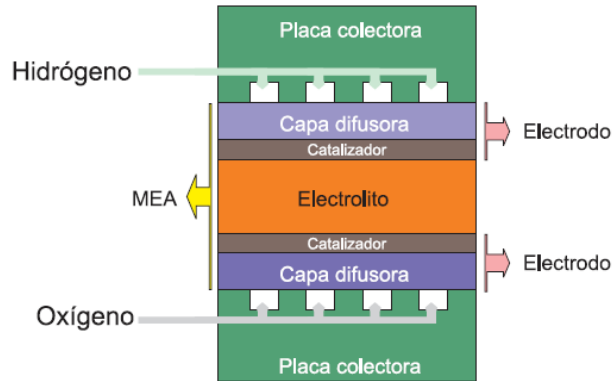


Figura 3.2 Elementos de PEMFC.

4.3.1 Membrana

El electrolito o membrana semipermeable cumple la misión fundamental de permitir el paso de los iones positivos del hidrógeno a la vez que opone resistencia al flujo de electrones, forzados a cerrar el circuito eléctrico por el exterior de la celda. El material empleado actualmente consiste en un polímero fluorocarbonado a modo de estructura, donde se fijan ciertos ácidos sulfúricos. Las moléculas ácidas están fijadas al polímero y no pueden filtrarse, pero los protones de los grupos ácidos son libres de migrar por ella.

El electrolito de una PEMFC es una membrana polimérica conductora de protones, los requisitos para el electrolito son alta conductividad protónica, estabilidad química, impermeable a los gases reactantes, resistencia mecánica y servir como excelente humidificador del apilamiento. Por otra parte los materiales que integran el electrolito de la celda son el Nafion, Flemion, Raymion que son de los más comunes en el mercado.

El proceso clave de la membrana es el transporte de agua, donde su coeficiente de arrastre es el número de moléculas de agua transportado por cada protón de arrastre electroquímico esto es el arrastre electro-osmótico (Fig.3.3).

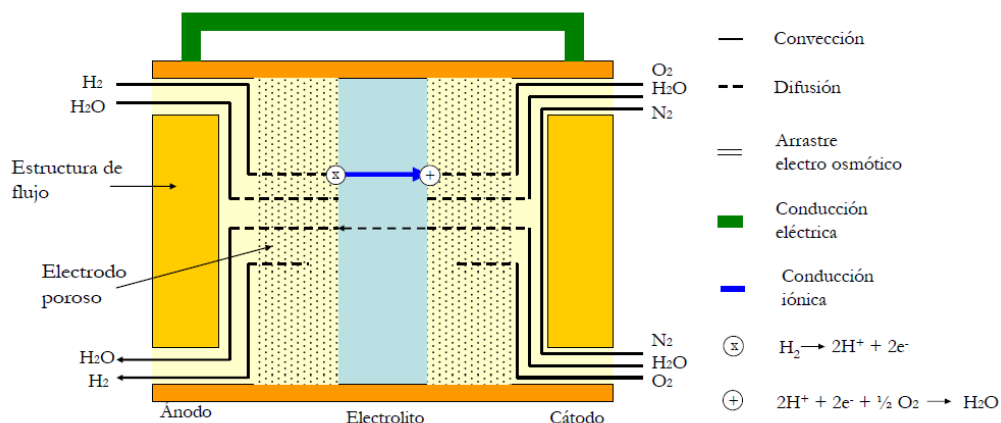


Figura 3.3 Descripción del arrastre electro osmótico y de la difusión inversa. (Aguirre, 2009)

Como ya se ha comentado, la membrana más utilizada en la PEMFC es la membrana de Nafion fabricada por DuPont. El Nafion tiene como base un polímero de polietileno, dicho polímero se modifica sustituyendo átomos de hidrógeno por átomos de flúor (perfluorinización), obteniendo Teflón. Finalmente el polímero (teflón) se sulfona y en uno de los lados de la cadena se añade un grupo sulfónico (óxido de azufre SO_3^-). Este grupo se enlaza iónicamente, obteniéndose al final de la cadena lateral un ión SO_3^- . Por esta razón, la estructura resultante también se denomina “ionómero”. (Mapfre., 2013)

La figura 3.4 muestra la imagen de una membrana de Nafion con la representación esquemática de su estructura. Debido a la presencia de iones SO_3^- y de los iones de hidrógeno (H^+) se produce una fuerte atracción entre los iones positivos y negativos de cada molécula, provocando la formación de regiones o “clúster” hidrofílicos dentro de la estructura del material.

Como el ácido utilizado para sulfonar la membrana es fuertemente hidrofílico, esto hace que las regiones formadas puedan absorber grandes cantidades de agua. Por lo tanto, la membrana al estar hidratada puede incrementar su peso hasta un 38% con respecto a su peso en seco. En estas regiones hidratadas, los protones son atraídos por los grupos sulfónicos y gracias a ello son capaces de moverse o ser transportados.

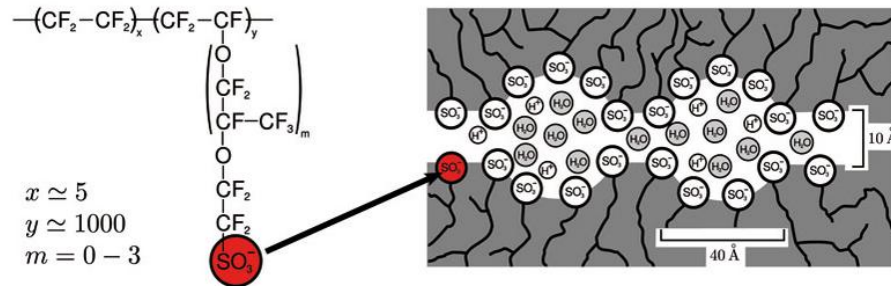


Figura 3.4 Nafion con canales llenos de agua y su estructura química.
(M. Mizuhata, 2004)

La conducción o transporte de protones en el Nafion aumenta a medida que se incrementa su contenido de agua, pero no aumenta significativamente con el incremento de la temperatura. Este comportamiento se atribuye a la capacidad de este polímero para retener agua a temperatura de más de 80°C, lo que limita su función a temperaturas altas.

4.3.2 Catalizador

- Donde tiene lugar la reacción electroquímica de oxidación del hidrógeno y reducción del oxígeno.

Está en contacto directo con la membrana, y es el soporte físico de las partículas de platino, es en la superficie de estas partículas donde tiene lugar la catálisis, por lo que siempre deben de estar próximas al electrolito, y de este modo minimizar las pérdidas durante el transporte de iones. Tanto en el ánodo como en el cátodo, son preparadas aplicando una pequeña cantidad de platino; usualmente se dispersan las partículas, del orden de un nanómetro, cada 30 o 40 nanómetros de la delgada superficie porosa de carbono que actúa de soporte. Para ello se emplean diversos métodos, como la deposición del platino en finas partículas o “power deposition”, el “brushing” o cepillado de carbono con una solución acuosa que contiene las partículas de platino, o aplicando una solución en forma de spray. (S. Litster, 2004)

Además de optimizar la carga de partículas de la catalización, existen otras propiedades de esta capa que deben ser cuidadosamente seleccionadas para conseguir la gran utilización del material según (Cátedra Organización Industrial, 2013):

- Favorecer la difusividad de los reactantes.
- Resiliencia del catalizador.

4.3.2.1 Acción del catalizador.

Se puede observar que numerosas reacciones químicas aunque se mantengan constantes las concentraciones, presión y temperatura, la velocidad de reacción se ve afectada por otros factores en la superficie de contacto entre reactivos y estado físico de los mismos. En el caso de las celdas PEM, existen numerosas reacciones que transcurren muy lentamente cuando se mezclan exclusivamente con los reactivos, y que aumentan pronunciadamente su velocidad cuando se introducen otras sustancias.

Todos estos hechos que varían la velocidad de las reacciones se denominan procesos catalíticos, y las sustancias responsables de ellos se llaman catalizadores. Por lo tanto un catalizador es una sustancia que participa en una reacción química incrementando la velocidad de esta, pero que no es consumido en la misma acción de reacción ni sufre una alteración química permanente.

Los catalizadores forman parte activa en la reacción, formando compuestos intermedios que se descomponen enseguida regenerando el catalizador, por lo que este nunca se consume. Por lo tanto el catalizador cambia el curso común de la reacción química del combustible y oxidante, que para las PEMFC es demasiado lento y hace que esta transcurra por un camino diferente por el cual la energía de activación es mucho menor, con lo que aumenta su velocidad.

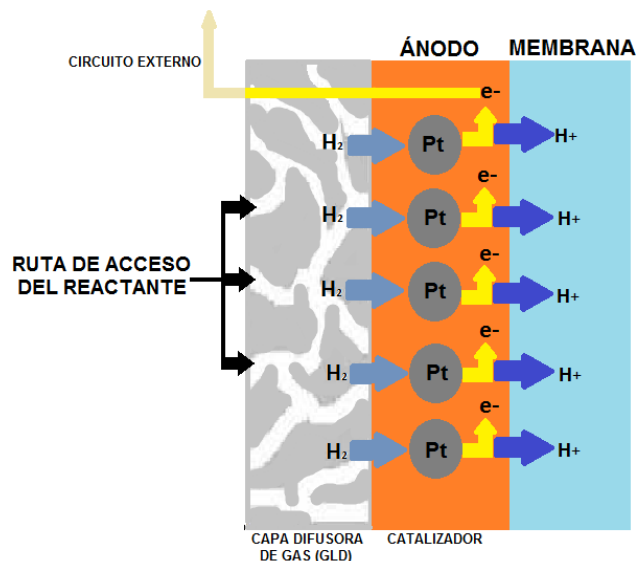
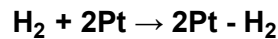


Figura 3.5 Esquema de la adsorción del H_2 en el catalizador. (Aguirre, 2009)

Como se observa en la figura anterior, una vez que el combustible es suministrado a la celda y este atraviesa la capa de difusión hasta llegar al ánodo, este se encuentra con una capa de electrolito basada en platino, el cual cataliza la disociación de la molécula de combustible en dos átomos de hidrógeno enlazados con dos átomos de platino encontradas en el electrolito. En este momento, cada átomo de hidrógeno libera un electrón (e^-) para formar un protón de hidrógeno (H^+) llevando a cabo las siguientes reacciones:



Ecuación 3.3



Ecuación 3.4

Dónde:

H_2 = Hidrógeno.

Pt = Platino, elemento químico que tiene propiedades para llevar a cabo las reacciones electroquímicas de reducción y oxidación.

H^+ = Protones de hidrógeno.

e^- = Electrones de hidrógeno.

El proceso de entrada en contacto con hidrógeno y platino recibe el nombre de adsorción, y está representado en la figura 3.5

Una vez lograda la disociación del hidrógeno los electrones son conducidos por medio de platos colectores, a través de un circuito externo para alimentar una carga, mientras que los protones de hidrógeno atraviesan la membrana polimérica hasta llegar al cátodo, donde reaccionan con los iones del oxígeno y electrones del circuito externo para generar vapor de agua.

4.3.2.2 Superficie de contacto

Lo relevante del catalizador es su superficie, no su espesor ni su peso, por lo que lo ideal sería que se tratara de una lámina delgada para reducir el peso y el costo de la celda. El área de cada celda determina la corriente máxima es extraíble, de modo que una mayor superficie de electrodo en contacto con los gases reactantes facilitara la reacción e incrementara su velocidad. Esta área no se limita al nivel macroscópico (largo y ancho de la capa de electrodo), sino a la superficie microscópica que puede ser miles de veces mayor, dada la necesidad de que el electrodo sea poroso para permitir el flujo de gas (Larminie, 2003).

El método más efectivo para optimizar el uso de los catalizadores es el de distribuir las partículas del catalizador directamente sobre las partículas de polvo de carbono finamente dividido que constituyen el soporte de los electrodos como se aprecia en la figura 3.6.

El polvo de carbono que se emplea con mayor frecuencia es el vulcan (XC-72), y el platino es dispersado de tal forma que se puede obtener una elevada superficie específica que entra en contacto en el gas reaccionante.

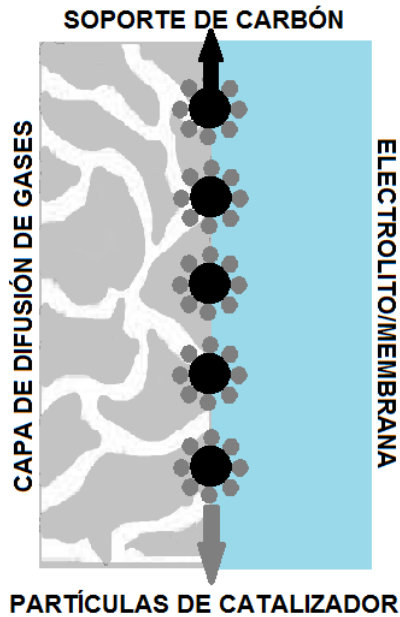


Figura 3.6 Estructura idealizada de platino soportado sobre partículas de carbono. (Aguirre, 2009)

4.3.2.3 Capa difusora del gas.

GLD por sus siglas en inglés Gas Diffusion Layer es una capa porosa generalmente de papel carbón que cumple con algunas funciones a la vez, la primera de ellas es asegurar que los gases reactantes se difundan homogéneamente a la capa del catalizador, esto es fundamental para maximizar el aprovechamiento de las partículas de catalización. La segunda función está asociada al material base de su estructura, este debe ser buen conductor eléctrico para transportar los electrones hacia la capa del catalizador además del regreso de los mismos hacia el circuito externo de la celda, minimizando pérdidas óhmicas. La tercera función es mantener la membrana correctamente hidratada para el óptimo funcionamiento de la misma, este último aspecto es de suma importancia en el diseño de una monocelda ya que al tener una correcta hidratación del sistema se tiene un buen arrastre del hidronio (H_3O^+ , catión que se forma en agua en presencia de cationes de

hidrógeno H^+) o arrastre electro-osmótico. La última función de la capa difusora es la de mantener mecánicamente al conjunto MEA.

Los rangos de espesor usuales para estas capas de difusión se diseñan entre las 100 y 300 micras (μm). Normalmente esta capa es recubierta de teflón para asegurar que los poros por donde se difunde el gas no se congestionen con el agua líquida llamado efecto flooding (inundación en la celda). El empleo de un tamaño de porosidad medio y de una morfología adecuada es fundamental, ya que materiales con porosidad superior a 60 micras permiten la acumulación de gotas de agua que dificultan el transporte de masa. (S. Litster, 2004)

4.4 Ensamble membrana-electrodo

MEA por sus siglas en inglés Membrane Electrode Assembly se considera el órgano potencial de la celda, ya que la duplicación de la densidad de potencia se basa en la mejora de la conductividad de la capa del electrolito de la membrana de ensamblaje de electrodos, donde se produce la principal reacción química con una mayor densidad de la estructura celular. (Cátedra Organización Industrial, 2013)

El conjunto MEA se localiza típicamente entre dos placas bipolares, consta de una membrana de intercambio protónico al centro, capas catalizadas a cada lado de sus extremos y las capas difusoras de gas.

Estos componentes se fabrican típicamente por separado, y son compactados formando una sola unidad, empleando presión y temperatura elevadas; el resultado final tiene un espesor de menos de un milímetro.

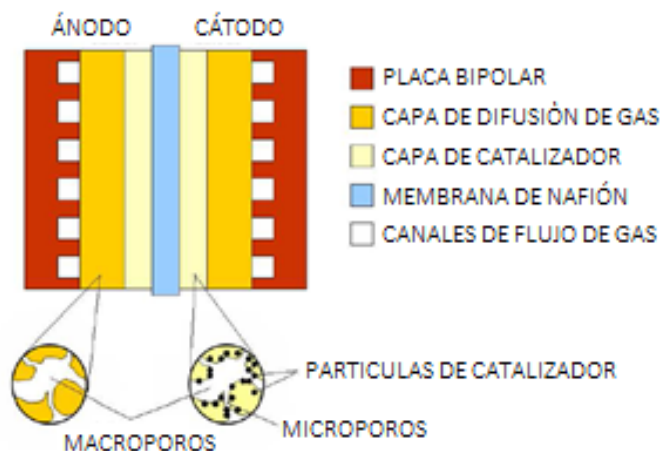


Figura 3.7 Elementos de una PEMFC.
(Aguirre, 2009)

4.5 Placa Bipolar

Para desarrollar una placa bipolar que ayude a entregar una potencia óptima para la celda de combustible es necesario tener en cuenta distintas propiedades del material con las que se elaboraran, algunas propiedades que están tomadas en cuenta son:

- Buen conductor eléctrico.
- Impermeable a los gases de reacción.
- Químicamente estable en la atmosfera reductora y oxidante.
- Adecuada canalización para gases y líquidos.
- Resistencia mecánica.
- Conductividad térmica: evacuación de calor.
- Delgada-para minimizar el volumen, y ligera-para minimizar el peso.

4.5.1 Materiales

Es común encontrar las celdas de combustible de polímero sólido o de membrana de intercambio protónico elaboradas con grafito, ya sean sus placas colectoras y bipolares; aunque existen otro tipo de materiales con los que se puede llevar a cabo su desarrollo, tal es el caso de este proyecto en el que utilizamos como materia prima el aluminio 6061-T6 para el desarrollo del apilamiento de celdas. Los siguientes materiales van en orden de acuerdo a la frecuencia con la que se encuentran elaboradas las celdas de combustible tipo PEM según (Domínguez, Abril 2002) estos son:

1. Grafito no poroso.
2. Metálicos.
 - a) Materiales base: aluminio, acero inoxidable, níquel, titanio.
 - b) Material de recubrimiento: oro, aleaciones metálicas, polímeros conductores.
3. Composites o resinas compuestas: base de carbón con resinas termoplásticas (propileno, polietileno), plástico policarbonatado, entre otros.

4.5.2 Funciones de la placa bipolar

Es uno de los elementos más importantes y costosos de la celda de combustible, la totalidad de las funciones que desempeña la placa bipolar en el apilamiento de una celda de combustible son:

- Causa el contacto entre los líquidos refrigerantes con el objeto de extraer el calor de los electrodos de las celdas en ausencia de placas refrigeradoras.
- Es la responsable de cualquier transporte de gas entre pilas adyacentes.
- Facilita las serie de conexiones necesarias entre las celdas a través de la conducción de la corriente eléctrica entre una celda y otra y finalmente a las placas de cierre positiva
- Facilita las series de conexiones necesarias entre las celdas a través de la conducción de la corriente eléctrica entre una celda y otra y finalmente a las placas de cierre positiva.
- Otorga al apilamiento de celdas, la suficiente rigidez mecánica con objeto de garantizar una fuerza de compresión entre los elementos que forman el apilamiento de celdas, con objeto de eliminar fugas de combustible que circula en el área de contacto en canales.
- Provee a través de sus canales el gas necesario para su oxidación en la MEA y eliminar los productos producidos (agua) por la reacción de oxidación.

4.5.3 Descripción típica

Previo a la figura 3.8 se observan canales que se encuentran localizados típicamente en la región central de la placa bipolar, es esta el área que se encuentra en contacto con la parte del electrodo correspondiente; por los canales se lleva a cabo la circulación de los gases o combustibles que posteriormente arán la reacción de oxidación en el electrodo correspondiente; las superficies de las placas bipolares que tienen contacto directo con el electrodo se suelen llamar “costillas”, estas superficies son zonas de la placa donde no se consume combustible ya que no circula gas por ellas, también se puede observar que en las esquinas están localizados los colectores que recorren el apilamiento y sirven para transportar reactivos, productos y refrigerante, a cada una de las placas bipolares apiladas.

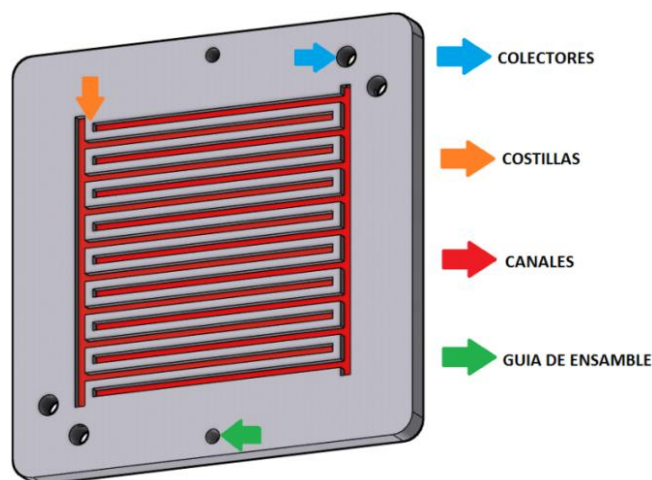


Figura 3.8 Estructura de una placa bipolar con canales interdigitados.

4.5.4 Dimensión de los canales

La longitud de los canales vendrá definida por el área de la superficie activa de la celda y la disposición geométrica de estos, Lo que sí es notable es el ancho y profundidad de los canales. La anchura de los canales junto con la distancia entre canal y canal se suele llamar costilla de la placa bipolar, estas determinan el número de canales de la placa.

Algunos estudios realizados sobre el efecto en el uso de distintas dimensiones de canal en la PEMFC según (D. Guinea, 2004) son:

- El aumento de la anchura de los canales implica una reducción de pérdida de carga entre la entrada y la salida del reactante.
- El mecanizado de placas bipolares donde la costilla es inferior a 0.5 mm no es factible.
- Existe un valor óptimo de profundidad de canales respecto a consumo de reactante en el electrodo, esto significa que si solo se tomara en cuenta el consumo, los valores por encima o debajo de este valor óptimo harían disminuir la eficiencia de la celda.
- Mientras la distancia entre canales sea más estrecha la eficiencia promedio de la celda de combustible es mayor. Lo cual es lógico, ya que existen zonas de no consumo. Aunque esta dimensión se encuentra limitada en la actualidad por los procesos de fabricación de las placas bipolares.
- La reducción de la anchura de los canales y el aumento del número de canales conduce a un incremento del consumo de combustible y oxidante sobre el ánodo y cátodo respectivos.

4.5.5 Sección de los canales

Los canales de las placas bipolares tienen típicamente sección rectangular, aunque se están empezando a ver otras configuraciones como secciones triangulares, trapezoidales o semicirculares. Existe en la bibliografía un estudio que compara distintas formas de secciones, en concreto rectangulares, triangulares y semicirculares. Para ver que placa bipolar es mejor que otra se usa como parámetro el consumo de hidrógeno en la superficie del electrodo. Para la misma potencia de salida un menor consumo de hidrógeno resulta en un aumento de la eficiencia del conjunto de la pila de combustible. El resultado de este análisis es observado en la figura siguiente, donde se representa el consumo de hidrógeno para una placa bipolar con disposición de flujo en serpentín, con 1.5 mm de ancho y profundidad del canal y una anchura de costillas de 0.5 mm se observa que para secciones

triangulares el consumo de hidrógeno en el ánodo es de 92.5%, para secciones semicirculares de un 92.9% mientras que para secciones rectangulares es de un 84.8%. Por lo tanto, se llega a la conclusión que el uso de otras formas de secciones de canales puede aumentar el consumo de hidrógeno en el ánodo (A. Kumar, Agosto 2002).

Este resultado tiene dos interpretaciones muy diferentes, según consideremos que significa un aumento del consumo de hidrógeno.

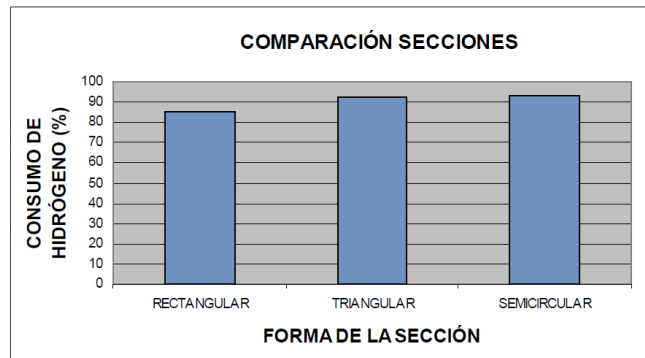


Figura 3.9 Comparación del consumo de combustible de acuerdo al tipo de canal. (A. Kumar, Agosto 2002)

Las celdas de combustible suelen funcionar con un consumo de combustible establecido, lo que significa una potencia de salida determinada; por tanto un mayor consumo en la superficie del electrodo no implica mayor rendimiento, sino todo lo contrario, para la misma potencia de salida se tiene un mayor consumo y por lo tanto menor rendimiento, además un mayor gasto de combustible implica mayores caídas de presión en los canales de las placas bipolares de la celda, y por tanto mayor potencia de bombeo necesaria. En cambio si se considera que la celda de combustible no tiene un consumo impuesto de reactante (una potencia de salida no determinada) sobre la superficie para las mismas condiciones de funcionamiento, un mayor consumo implicaría mayor potencia de salida, y por tanto mayor rendimiento (D. Guinea, 2004). Esta idea es determinante en el diseño de canales en la placa bipolar para aprovechar la mayor cantidad de superficie de la MEA. Por último como regla general para los canales de flujo, se deben cumplir los requisitos siguientes:

- El flujo que entra en cada cruce debe ser igual al flujo que sale.
- La caída de presión dentro de cada segmento del canal de flujo, es función de su longitud y del caudal que lo atraviesa.
- La suma de las caídas de presión dentro de un mismo bucle debe ser igual a cero.

4.5.6 Disposición geométrica de flujo

Consiste en la forma que constituyen los canales entre sí en la placa bipolar, en el presente trabajo de tesis se planteó un diseño de canales interdigitados que son mecanismos de transferencia de masa de flujo discontinuo.

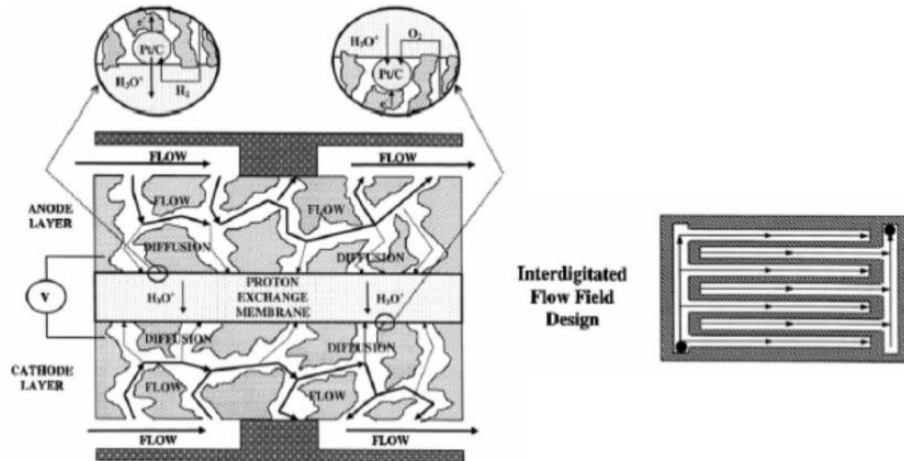


Figura 3.10 Comportamiento del flujo en canales interdigitados.
(Sanchez, Septiembre 2005)

Este tipo de diseño puede extraer agua de la celda fácilmente, prevén la aparición de inundaciones, y proporcionan un aumento de la densidad de corriente y eficacia promedio de la celda de combustible. Aunque también tiene desventajas en su uso, pues los reactantes experimentan una caída importante de presión, sobre todo en el electrodo positivo correspondiente al oxígeno. Las celdas de combustible que trabajan con este diseño de canales en los platos bipolares demandaran más potencia de compresión, limitando la utilización de estos en tecnología para celdas de combustible pequeñas (Morales, M., 2005). En el caso de este diseño el flujo de los gases reactantes es paralelo a la superficie del electrodo y, a menudo, los canales no son continuos desde la entrada hasta la salida. Estos están cortados como se aprecia en la figura 3.10, lo cual resulta beneficioso, ya que el gas que penetra en ellos está sometido a presión y se ve forzado a atravesar las superficies porosas de los electrodos catalizados. Esta característica resulta efectiva a la hora de extraer el agua sobrante del interior del apilamiento.

4.5.7 Distribución uniforme de los reactantes en las celdas

Debido a que el comportamiento de la celda es muy dependiente del flujo de los gases reactantes que intervienen en las reacciones electroquímicas resulta absolutamente

necesario que cada celda del apilamiento reciba aproximadamente la misma cantidad de reactantes, una distribución desigual de estos gases resulta en un comportamiento irregular del apilamiento. La uniformidad en la distribución de gases se consigue alimentando cada celda del apilamiento en paralelo, mediante colectores múltiples que pueden ser externos o internos.

Algunas de las ventajas de los colectores externos son su simplicidad y su tamaño, lo que permite que las caídas de presión de gas sean mínimas y que la distribución de gases sea más adecuada. Sin embargo, estos colectores no pueden usarse en determinadas configuraciones de los canales de flujo, lo cual provocaría variaciones significativas de la temperatura a lo largo de todo el apilamiento. Además, los colectores externos requieren el uso de juntas selladoras especiales que eviten las posibles fugas de gases al exterior.

Para las PEMFC, los colectores internos de distribución resultan mucho más ventajosos, ya que no solo proporcionan un caudal aceptable de los reactantes, sino que presentan menos problemas de sellado.

Otra de las ventajas es su flexibilidad a la hora de diseñar la dirección de flujo de los canales. Por otro lado, el principal inconveniente es que el diseño de las placas bipolares puede llegar a ser bastante complejo, lo cual encarece los costos de producción. Básicamente existen dos configuraciones para distribuir los gases reactantes a cada celda del apilamiento denominados en “U” y “Z”.

- Forma en U (Fig. 3.11), llamado comúnmente “de flujo inverso”, el gas entrante circula en sentido contrario al gas reactante.
- Forma en Z (Fig. 3.12), llamado “flujo paralelo”. El gas entrante circula en el mismo sentido que el gas saliente.

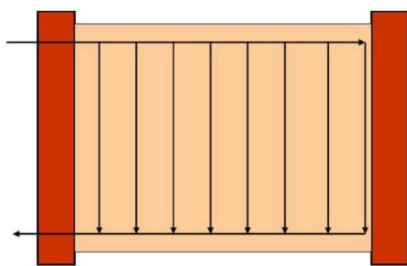


Figura 3.11 Configuración de flujo inverso.

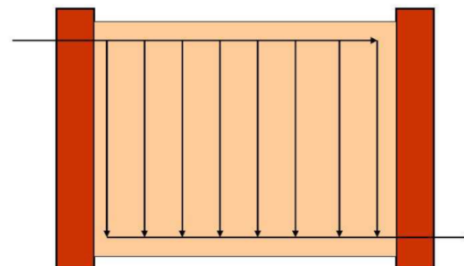


Figura 3.12 Configuración de flujo paralelo.

En ambos casos se debe de tener en cuenta la estructura de los canales, el tamaño, la profundidad y relación entre área de canal y área activa de los electrodos. El área y la forma de estos canales de flujo es importante porque determinan la velocidad a la que circulan los gases y el tipo de flujo, ya sea laminar o turbulento.

Las pérdidas por transporte de masa o caídas de presión de los gases reactantes cuando circulan por el interior de estas estructuras, se debe fundamentalmente a perdidas por rozamiento en la estructura con forma de “T” y en los “codos” de los canales, ya que obligan al fluido a cambiar bruscamente de dirección. En mecánica de fluidos se consideran como perdidas menores, pero en el caso de las celdas de combustible no pueden ser despreciadas de ninguna manera.

4.6 Apilamiento de celdas de combustible

Una monocelda de combustible genera alrededor de 0.95 V, para una condición de operación típica, siendo necesario producir un mayor potencial eléctrico para emplearse con fines prácticos.

Debido a esto, las celdas son conectadas en serie para formar un apilamiento de celdas. Cuando se forma un apilamiento de celdas, en lugar de conectar la placa colector del ánodo con la placa colectora del cátodo de la siguiente celda, lo que se hace es remplazar ambas placas colectoras por una sola placa, llamada “bipolar”.

Por consecuencia adquirimos un método que permite obtener un bloque sólido y robusto, donde la corriente eléctrica circula de mejor manera.

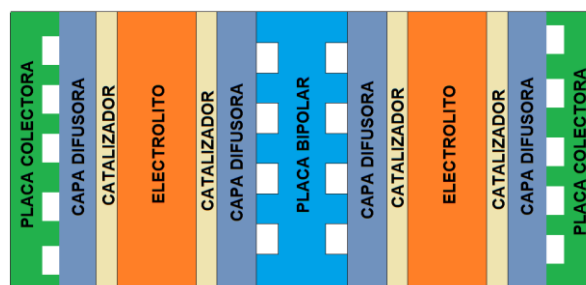


Figura 3.13 Conexión de dos celdas por placa bipolar.
(Aguirre, 2009)

V REACTANTES EN LA PEMFC

Hemos mencionado que una celda de combustible de membrana de intercambio protónico funciona con hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante. A este par de gases se les conoce como reactantes, y en conjunto con la MEA se lleva a cabo la reacción de reducción-oxidación, o simplemente reacción redox. Que se refiere a toda reacción química en la que uno o más electrones se transfieren en los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación.

Por lo tanto, para que exista una reacción redox en nuestro sistema de apilamiento PEM, debe haber un elemento que ceda electrones, y otro que los acepte:

- El agente oxidante (oxígeno) es el elemento químico que tiende a captar esos electrones, quedando con un estado de oxidación inferior al que tenía, es decir, siendo reducido.
- El agente reductor (hidrógeno) es el elemento que suministra electrones de su estructura química al medio, aumentando su estado de oxidación, es decir, siendo oxidado.

5.1 Antecedentes

El descubrimiento de la celda de combustible por William Robert Grove en 1839, supuso un punto de inflexión en el uso del hidrógeno y oxígeno por su capacidad de generar electricidad. Posteriormente, las exigencias técnicas de los viajes espaciales de la NASA a mediados del siglo XX supusieron una mejora considerable en los diseños de las celdas de combustible dada su capacidad de producir agua y electricidad.

En México hay 36 plantas para la generación del hidrógeno, que producen 16,797 toneladas/año. 25 operan con gas natural, 6 con propano y 5 con electrólisis. (ACOHidrógeno-2013)

Se considera entonces que la importancia del hidrógeno como futura forma de energía, progresivamente sustituirá a los combustibles fósiles y cuya generación se basará en las energías renovables logrando un sistema energético sostenible. Alcanzar este horizonte no está exento de desafíos tecnológicos a los que se deberá enfrentar la humanidad desarrollando la investigación en los métodos de producción y obtención del hidrógeno así como en la aplicación y desarrollo de las celdas de combustible.

5.2 El Combustible: Hidrógeno

La utilidad del hidrógeno como portador energético estriba en la aparición de las celdas de combustible como sistemas de transformación de la energía almacenada en el hidrógeno, en electricidad y calor, y su uso en aplicaciones domésticas, estacionarias, portátiles o en automoción.

5.2.1 Descripción

Es un elemento químico, cuyo símbolo es H su nombre proviene del griego, hydor (agua) y gennân (engendrar), “generador de agua”. El hidrógeno es el primer elemento de la tabla periódica y elemento químico más ligero que existe, su átomo está formado por un protón y un electrón y es estable en forma de molécula diatómica (H_2). En la tierra es muy abundante, constituye aproximadamente el 75% de la materia del universo, pero se encuentra combinado con otros elementos como el oxígeno formado por moléculas de agua, o al carbono, formando compuestos orgánicos. Por tanto, no es un combustible que pueda tomarse directamente de la naturaleza, sino que es un vector energético (como la electricidad) y por ello se tiene que fabricar.

Tabla 4.1 Algunas de las propiedades del hidrógeno.
(Infra, 2011)

Temperatura de ebullición	20.384 K (-252.8 °C) a 101.325 kPa
Temperatura de fusión	13.95°K (-259.2°C) a 7.075 kPa
Temperatura de inflamación	255 K (-18.15°C)
Densidad	0.08235 kg/m ³ a 101.325 kPa; 25°C
Peso molecular	2.016 g/mol
Color – olor	Incoloro – inodoro

El hidrógeno es el mejor combustible en cuanto a poder calorífico por unidad de masa se refiere (1 kg de **H** contiene tanta energía como 2.1 kg de gas natural (GN) o tanto como 2.8 kg de petróleo.). Sin embargo, esta propiedad se ve limitada por su baja densidad por unidad de volumen: un metro cúbico de hidrógeno libera mucho menos energía que otros combustibles gaseosos. (Hidrógeno, 2005)

Los productos que se generan en la combustión del hidrógeno con aire, son vapor de agua y residuos insignificantes, donde la temperatura es limitada. Algunos óxidos de nitrógeno son creados a muy altas temperaturas de combustión (2000°C) afortunadamente la temperatura de autoignición del hidrógeno es de 571.2°C.

Por lo tanto, la combustión del hidrógeno presenta nula producción de emisiones contaminantes para el medio ambiente, ya que solo se produce agua, además es muy volátil lo que hace que sea un combustible muy seguro en espacios abiertos.

Como desventaja, el hidrógeno al no ser una fuente de energía primaria sino un vector energético, conlleva la necesidad de emplear energía en su producción. Además requiere sistemas de almacenamiento costoso y un poco desarrollado, así como elevado gasto de energía en la licuefacción, lo que hace del hidrógeno puro muy costoso.

5.2.2 El sistema energético del hidrógeno

Existen distintos métodos de producción de hidrógeno, se puede producir a partir de distintas materias primas, distintas fuentes de energía y por distintos procedimientos. Según sean la materia prima y la fuente energética utilizada para producirlo se podrá hablar de procesos 100% renovables, 100% fósiles o híbridos en un determinado porcentaje. En la siguiente figura se ilustran algunos métodos de obtención del hidrógeno en la actualidad.

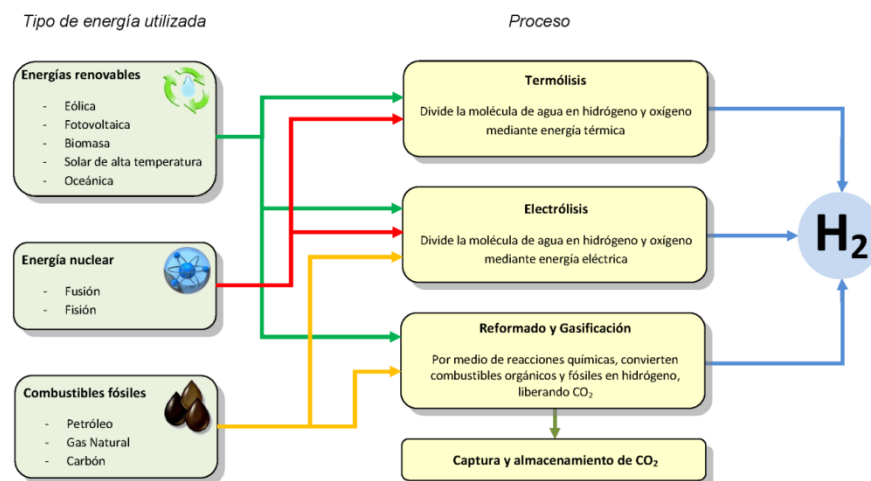


Figura 4.1 Procesos de obtención del hidrógeno a partir de materias primas. (Centro nacional del hidrógeno, 2013)

En la figura anterior se puede observar que son numerosos los procesos que pueden considerarse para la producción de hidrógeno; básicamente todos emplean una materia prima (una molécula que contenga hidrógeno) y una fuente de energía (calor, electricidad entre otros) para extraer el hidrógeno. El método más destacado, por ser el más empleado es el reformado de combustibles. Aunque a largo plazo este método no solucionaría el problema de demanda energética pues el principio de obtención del hidrógeno es a partir de

energía no renovable. Actualmente más del 90% del hidrógeno producido se obtiene a partir de combustibles fósiles. (Centro nacional del hidrógeno, 2013)

Por otra parte, uno de los procesos que resulta en el futuro, para la obtención del hidrógeno es la electrolisis del agua, pues es un método sencillo, básicamente el hidrógeno se obtiene mediante la aplicación de electricidad al el agua, que hace que descomponga sus moléculas en hidrógeno y oxígeno. Esto supondría una auténtica revolución, y como se ha denominado, una mayor democratización del mercado energético, ya que el hidrógeno se produciría donde se necesitara, y permitiría que cada país dependiera en mayor medida de sí mismo para conseguir la energía necesaria para sus actividades.

La forma en que sea producida esa electricidad, ya sea generada por combustibles fósiles o a partir de energía renovable influirá determinadamente en la sustentabilidad, la reducción de gases contaminantes a la atmosfera, los efectos del cambio climático y la capacidad del hidrógeno de convertirse en el vector energético del futuro sustentable, como forma de transporte y almacenamiento de energía.

5.2.3 Almacenamiento del hidrógeno

El hidrógeno puede ser utilizado como acumulador o transportador de energía, en general existen tres alternativas para el almacenamiento del hidrógeno de las cuales:

- Almacenamiento en estado gaseoso (G_{H_2}) en tanques presurizados.

La mayor parte de estos tanques es de uso estacionario y son generalmente de baja presión por ser además de los más económicos, para lograr una acumulación de hidrógeno en estos cilindros se requiere una presión de 700 bar o más, con el fin de acumular tanto hidrógeno como sea posible en un espacio muy confinado. En la actualidad los materiales más empleados en el almacenamiento del hidrógeno son materiales compuestos de fibra y carbono, con un fino revestimiento de aluminio y por resultado son más livianos pero su costo de fabricación aún es muy alto.

- Almacenamiento en tanques en estado líquido (L_{H_2}).

Una desventaja de usar el hidrógeno en estado líquido en estos tanques son las pérdidas por vapor disipado aun cuando son muy pequeñas, para lograr este almacenamiento el hidrógeno se licua a -235°C aproximadamente. La acumulación de L_{H_2} en esta forma, debe ser evitada siempre que sea posible solo debe llevarse a cabo su empleo cuando realmente

sea necesario. Su aplicación más común es en estaciones de servicio para automóviles que funcionan con este combustible.

- Acumulación en recipientes de estado gaseoso mediante absorción.

Esta tecnología de almacenamiento emplea aleaciones metálicas (hierro/titanio, magnesio, paladio) para fabricar los contenedores, el metal absorbe el hidrógeno, como una esponja se satura de agua, el metal que absorbe al hidrógeno forma un hidruro metálico al llevar a cabo esta reacción el proceso emite calor, como proceso inverso para recuperar el hidrógeno del metal se suministra calor. El costo de los materiales en estos almacenamientos es muy caro, además de que son muy pesados por su alta capacidad de almacenamiento, y por ello no tienen aplicaciones en sistemas de transporte como automóviles o microbús. En cuanto a sus ventajas de manipuleo y seguridad los hidruros metálicos ofrecen hidrógeno puro y aun y cuando un cilindro presente una anomalía física en el contenedor el hidrógeno queda adherido al hidruro por resultado es que no tienen fuga alguna lo que lo hace seguro en espacios cerrados.

5.2.4 Aspectos de seguridad

Al igual que ocurre con otros combustibles como el gas natural o la gasolina, la seguridad es uno de los temas primordiales a tener en cuenta en el uso del hidrógeno, ya sea en la producción, transporte, almacenamiento, distribución y utilización.

Como se ha mencionado anteriormente la combustión del hidrógeno puro produce, exclusivamente calor y agua, de esta forma, al no generarse carbono y debido a la presencia de vapor de agua (que absorbe calor), un fuego producido por hidrógeno tendría menor poder de dispersión de calor que el fuego producido por un hidrocarburo. Además de que la temperatura de auto ignición en el hidrógeno puro es de 572.1°C. Por lo tanto podría desprejarse la posible idea de autoinflamación en el sistema de pruebas.

También podemos tomar en cuenta que el hidrógeno al igual que otros combustibles no puede explotar si se encuentran en un depósito con ausencia de un oxidante como lo es el oxígeno. El hidrógeno tiende a dispersarse en el medio ambiente con facilidad y perderse en el mismo, en comparación con otros combustibles más pesados o vapores de gasolina, que tienden a disiparse en el suelo aumentando el riesgo de explosión.

Sin embargo, para poder llevar una evaluación fiable del sistema que queremos desarrollar, es necesario tomar en cuenta las especificaciones siguientes, básicas para el hidrógeno que emplearemos como combustible en el apilamiento, como son:

- Gas inflamable a alta presión.
- Puede formar mezclas explosivas con el aire.
- Si la válvula es abierta al aire, puede incendiarse.
- Se quema con flama invisible.
- Mantener alejado del calor, flama o chispa.
- Almacenar y utilizar con ventilación adecuada.
- El cilindro no debe exceder los 52°C.
- No abrir la válvula hasta que esté conectada a la estación de pruebas.
- Usar adecuadamente los rangos de operación para el cilindro.
- Utilizar dispositivos necesarios, para evitar el retroceso de flujo en la tubería.
- Aproximarse con cuidado al área de fuga.
- Cerrar la válvula después de usar el sistema de evaluación.

Por ultimo algunas de las ventajas de la utilización del hidrógeno en las celdas de combustible PEM es la transformación con alta eficiencia de energía, lo que implica menor gasto de recursos y contaminación nula, posibilidad de obtener energía eléctrica y calor (cogeneración) al mismo tiempo en la operación de la celda de combustible, y el uso de energía para diversas aplicaciones portables entre otras.

Cabe destacar que el hidrógeno empleado como combustible para el desarrollo de nuestro apilamiento de celdas es de alta pureza, y se encuentra en condiciones de manejo y seguridad en el laboratorio de pruebas, ya que los tanques cuentan con el equipo necesario para hacer una manipulación segura y evitar accidentes.

VI FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Normalmente al comienzo de una evaluación tiene como primera etapa la predicción de los resultados del dispositivo de acuerdo a su comportamiento, esta predicción es una descripción matemática de sus características o propiedades, y de los fenómenos mecánicos que involucra; sin embargo, aun cuando es posible formular un modelo matemático, en algunas ocasiones el sistema incluye parámetros que desconocemos y posiblemente ocurran en la evaluación, sin embargo deben evaluarse mediante pruebas experimentales.

En este capítulo se establecieron ecuaciones que conforman el modelo de PEMFC que se propone construir y evaluar, estas ecuaciones se propusieron teniendo presentes los fenómenos que ocurren en el interior de la celda, el análisis se fundamenta en principios termodinámicos, electroquímica y mecánica de fluidos.

6.1 Generalidades

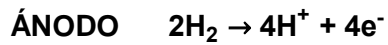
Para medir la fuerza electromotriz (FEM) que genera una celda de combustible es necesario un par de electrodos durante la reacción electroquímica. En las celdas de combustible al igual que en otros dispositivos conformados por electrodos, se pueden describir varias de sus características con ayuda de la termodinámica, teniendo en cuenta que las celdas operarían de forma reversible; significa que trabajan sin pérdidas de energía ocasionada por alguna oposición.

Ya en las evaluaciones a las que se someten las celdas de combustible es muy difícil mantener un panorama estable para el comportamiento reversible deseado, estos contratiempos son ocasionados por diferentes restricciones que pasan dentro de la celda al paso del flujo entre los canales, sin embargo es necesario evaluar estos comportamientos.

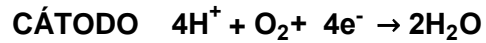
La fuerza electromotriz (FEM), medido entre los electrodos o terminales de una celda, está vinculado con la corriente que fluye a través de un circuito externo de carga. Si este flujo se demanda o permanece constante a lo largo del tiempo, se dice que la celda opera en estado estacionario.

6.2 Electroquímica de las celdas de combustible PEM

De acuerdo con apartados anteriores las reacciones producidas tanto en el ánodo como en el cátodo de la celda se pueden expresar por separado mediante las siguientes expresiones:

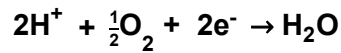


Ecuación 5.1



Ecuación 5.2

Y donde podemos expresar la reacción final completa mediante la expresión siguiente:



Ecuación 5.3

La energía utilizable en esta reacción es calculada partiendo de la ecuación:

$$G = H - TS$$

Ecuación 5.4

Dónde:

G = Energía libre de Gibbs de un sistema.

H = Términos de entalpía.

S = Términos de entropía.

T = Temperatura del sistema.

Expresando la energía molar libre de Gibbs (G_f), en función de la entalpía molar de formación (H_f), y de entropía molar (S), se obtiene la expresión siguiente:

$$G_f = H_f - TS$$

Ecuación 5.5

Puede calcularse la variación en la energía molar libre de Gibbs en la reacción mostrada, considerando la temperatura constante, mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$$

Ecuación 5.6

Dónde ΔH_f se calcula a partir de la expresión siguiente:

$$\Delta H_f = \sum n_P \cdot \Delta H_{fP} - \sum n_R \cdot \Delta H_{fR}$$

Ecuación 5.7

Dónde:

$\sum n_P$ = Suma de coeficiente estequiométrico de los productos.

ΔH_{fP} = Entalpía de formación estándar de los productos.

$\sum n_R$ = Suma de coeficiente estequiométrico de los reactivos.

ΔH_{fR} = Entalpias de formación de los reactivos.

Asimismo, se puede expresar la variación de la entropía molar ΔS , como la diferencia entre la entropía molar (S) de los productos y los reactivos.

Ecuación 5.8

$$\Delta S = \sum n_P \cdot S_{mP} - \sum n_R \cdot S_{mR}$$

Dónde:

S_{mP} = Entropía molar estándar de los productos.

S_{mR} = Entropía molar estándar de los reactivos.

En la Tabla siguiente se muestran los valores que toman la entalpia y la entropía de los productos y reactivos que intervienen en una celda de combustible PEM.

Tabla 5.1 Propiedades termodinámicas del hidrógeno, oxígeno y agua.
(Borgogno, Junio 2010)

Compuesto	Estado	Entalpia de formación (H_f) kJ/mol	Entropía de formación (S) kJ/mol
Hidrógeno puro (H_2)	Gas	0.00	0.130575
Oxígeno puro (O_2)	Gas	0.00	0.205029
Agua (H_2O)	Gas	-241.818	0.188716
	Líquida	-285.830	0.069900

Por ejemplo empleando la temperatura de 25°C en condiciones estándar, obtenemos una energía molar libre de Gibbs = -237.4 kJ/mol, donde el signo negativo indica que la reacción genera energía. La energía libre de Gibbs calculada no es toda ella convertida en energía eléctrica. Definiremos la eficiencia máxima como el cociente entre el incremento de entalpia molar y el incremento de la energía libre de Gibbs asociada.

Ecuación 5.9

$$\eta_{max} = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f}$$

El limite teórico dependerá de la temperatura de operación de la celda de combustible, y no está sujeto a la reducción de la eficiencia por las irreversibilidades representadas en el ciclo de Carnot de las maquinas térmicas.

La eficiencia teórica inferior al 100% es debida al aumento de entropía de las reacciones químicas y a otras irreversibilidades descritas más adelante. En las celdas de combustible a diferencia de las maquinas térmicas el limite teórico de eficiencia disminuye con la temperatura, pudiendo ser incluso inferior al de las maquinas térmicas a temperaturas elevadas. En la práctica una monocelda PEM su eficiencia esta alrededor del 80% a una

temperatura entre 25°C – 100°C, cuando el sistema está en equilibrio. Puede relacionarse la tensión en el circuito abierto de la celda de combustible, (E), con el trabajo eléctrico realizado cuando el sistema no tiene ningún tipo de irreversibilidad, que es igual a la energía libre de Gibbs.

Ecuación 5.10

$$\Delta G_f = -Z_e \cdot F \cdot E_{oc}$$

Dónde:

ΔG_f = Energía libre de Gibbs asociada.

$-Z_e$ = Número de electrones involucrados en la reacción.

F = Constante de Faraday (96485 C/mol).

E_{oc} = Tensión en el circuito abierto de la celda.

En el caso de la reacción mostrada en la ecuación 5.10, se obtiene:

Ecuación 5.11

$$E_{oc} = \frac{-\Delta G_f}{2F}$$

Donde Z es igual a 2, ya que es la cantidad de electrones transferidos en forma de corriente eléctrica que circula entre especies químicas reaccionantes. Por lo tanto, el valor de la tensión de la celda en equilibrio, E, a presión estándar de los gases y a 25°C, es de 1.230 V.

6.3 Electricidad en las PEMFC

Se considera hasta ahora que el valor teórico de una celda de combustible a circuito abierto está dado por la ecuación 5.11, operando a una temperatura por debajo de los 100°C, funciona a una tensión de 1.230 V aproximadamente. Sin embargo cuando se construye y se pone en funcionamiento el dispositivo, se observa que la tensión obtenida es menor que esta, incluso a veces demasiado. En la gráfica de la figura 5.1, muestra el comportamiento de una PEMFC operando a 40°C a presión atmosférica. Este tipo de grafica recibe el nombre de Curvas de Polarización, y aunque todas siguen el mismo patrón, son diferentes para cada celda de combustible. La descripción del comportamiento de la curva de polarización son los siguientes:

- A circuito abierto, la tensión es menor que la esperada teóricamente.
- Se produce una rápida caída de tensión al comienzo de su funcionamiento.
- Una vez estabilizada, la tensión va cayendo lentamente y de forma lineal.
- Cuando se demanda gran cantidad de corriente, la tensión cae rápidamente.

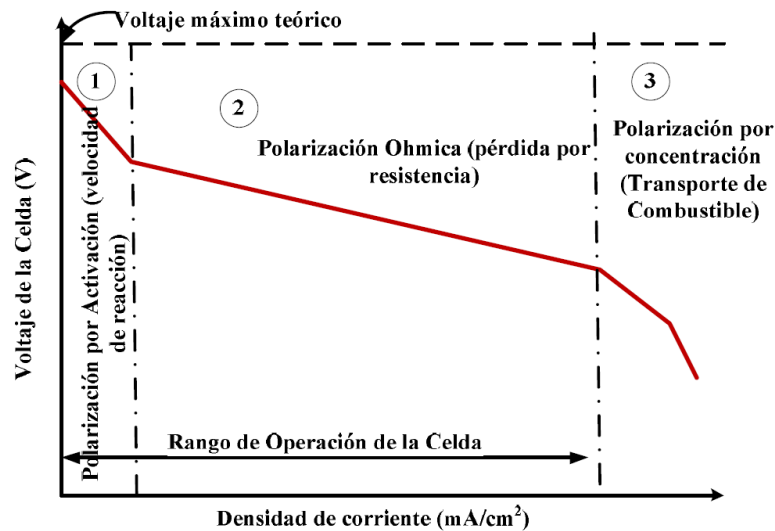


Figura 5.1 Curva de polarización de una PEMFC.
(Juan A. López Sastre, 2004)

La curva de polarización tiene tres regiones bien diferenciadas directamente relacionadas con los puntos anteriores:

- **Región 1:** la tensión a circuito abierto es menor que la ideal, y se produce además una caída brusca de la tensión en cuanto empieza a suministrarse corriente. Este comportamiento es típico en las celdas de baja temperatura (PEMFC), siendo este descenso mucho menos pronunciado en las celdas de alta temperatura. Los aspectos que determinan la forma de esta región son las pérdidas por activación.
- **Región 2:** La caída de tensión se puede considerar lineal, lo que sugiere que predominan las pérdidas resistivas u óhmicas.
- **Región 3:** se puede ver como se produce un descenso brusco de la tensión, debido fundamentalmente a pérdidas por el transporte de masas.

Por lo tanto, en condiciones reales intervienen factores que no son tomados en cuenta al inicio del análisis, y que fluyen de manera sobresaliente en la tensión de salida de la PEMFC. Estos factores son pérdidas, que se les denomina polarizaciones o sobretensiones y básicamente son:

- Polarización de activación (η_{act})
- Polarización resistiva u óhmica (η_{ohm})
- Polarización por concentración o transporte de masa (η_{con})

6.4 Polarizaciones

Si se alimenta una celda de combustible con gases reactantes y el circuito eléctrico externo está abierto, no se observa la circulación de corriente eléctrica. Por lo tanto a circuito abierto, la tensión entre ambas conexiones del dispositivo es igual a la teórica esperada, y sin embargo, lo que en realidad se obtiene es una tensión considerablemente más pequeña, lo cual sugiere que existen ciertas pérdidas que afectan el funcionamiento del dispositivo, incluso cuando no circula corriente a través de la carga.

Además aunque el circuito eléctrico externo este abierto y, no exista ninguna carga eléctrica conectada, se produce un consumo muy ligero de gases reactantes que, aunque casi despreciable, sigue siendo un consumo. Este fenómeno es a causa de la activación de la celda, y se llama fenómeno Crossover, y se podría comparar al ralentí del motor de un coche, ya que se consume combustible, pero no se aprovecha para hacer ningún tipo de trabajo.

Cuando se cierra el circuito eléctrico externo, el potencial obtenido varía de una forma determinada, en función de la potencia que se demande del dispositivo y de la corriente generada por este.

La diferencia entre potencial de electrodo y potencial de equilibrio en la celda de combustible significan perdidas de tensión y de potencia.

6.4.1 Polarización de activación

Para una reacción de transferencia electrónica de un electrodo, la densidad de corriente está dada por la ecuación:

$$I = A \cdot i_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{\alpha_a n F}{RT} (E - E_{eq})\right] - \exp\left[-\frac{\alpha_c n F}{RT} (E - E_{eq})\right] \right\} \quad \text{Ecuación 5.12}$$

La ecuación 5.12 se refiere a la densidad de corriente para una reacción de transferencia electrónica de un electrodo (Nacional, 2013) donde podemos expresarla de una forma más compacta:

$$i = i_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}\right] \right\} \quad \text{Ecuación 5.13}$$

Dónde:

I = Corriente de electrodo, mA

A = Superficie activa de electrodo, cm²

i = Densidad de corriente del electrodo, mA/cm² definida como $i = I / A$

i₀=Densidad de corriente de intercambio, mA/cm²

E = Potencial de electrodo, V

E_{eq} = Potencial de equilibrio, V

T = Temperatura absoluta, K

n = Número de electrones que participan en la reacción del electrodo.

F = Constante de Faraday.

R = Constante universal de los gases.

α_c = Coeficiente de transferencia de carga catódica, sin dimensión.

α_a = Coeficiente de transferencia de carga anódica, sin dimensión.

η = Sobrepotencial por activación definido como $(E - E_{eq})$

La ecuación anterior es de importancia en los procesos de cinética electroquímica, y permite determinar el sobrepotencial por activación de los electrodos de una celda de combustible. Donde intervienen factores tales como el potencial reversible o de equilibrio y que, por definición, toma el valor 0 V en el ánodo de la celda de combustible, y 1.230 V en el cátodo. La diferencia entre el potencial de electrodo y el potencial reversible recibe el nombre de sobrepotencial, que es precisamente el término responsable de la generación de electricidad.

De acuerdo con lo visto en la Ecuación 5.13 de Butler-Volmer, para que se lleve a cabo la reacción electroquímica, es necesario que exista una cierta diferencia de tensión desde el equilibrio. Esta diferencia, es la polarización de activación que está directamente relacionada con la lentitud de las reacciones electroquímicas que tiene lugar en los electrodos, ligada, a su vez, con la barrera de potencial que tienen que superar todas las reacciones químicas para iniciarse. Cuanto mayor sea la densidad de corriente, menores serán las pérdidas por activación.

Estas pérdidas se producen tanto en el ánodo como en el cátodo de la celda, pero la reducción del oxígeno requiere superar unas barreras energéticas más elevadas y, por lo tanto, se trata de una reacción mucho más lenta que la oxidación del hidrógeno. Es decir, la densidad de corriente de intercambio en el ánodo es mucho más elevada que el cátodo, lo cual provoca que la reacción de reducción del oxígeno sea la única que se considere para calcular la polarización de activación.

Además se tiene en cuenta por definición en electroquímica, que el potencial reversible para la reacción de oxidación del hidrógeno es cero para cualquier temperatura, y por ello se utiliza este elemento como electrodo de referencia.

Teniendo en cuenta que las pérdidas se definen como la desviación del potencial de celda E_{cell} respecto del potencial teórico E_t , la tensión de polarización de activación para el cátodo $\Delta V_{\text{act,c}}$ queda como sigue:

Ecuación 5.14

$$\Delta V_{\text{act,c}} = \left(\frac{RT}{a_c F} \right) \cdot \ln \left(\frac{i}{i_{0,c}} \right)$$

Dónde:

a_c = Coeficiente de transferencia, que básicamente determina la cantidad de electricidad empleada en cambiar la velocidad de una reacción.

$i_{0,c}$ = Densidad de corriente de intercambio, que representa la máxima cantidad de corriente que se puede extraer de la pila sin apreciar caída de tensión. Físicamente coincide con la corriente que se establece una vez que se alcanza el equilibrio químico.

Teniendo en cuenta ya lo descrito anteriormente sobre la relación entre el potencial teórico y el de celda, y conociendo que solo se considera la polarización en el cátodo, la expresión final para la polarización de activación queda como sigue:

Ecuación 5.15

$$E_{\text{cell}} = E_t - \left(\frac{RT}{a_c F} \right) \cdot \ln \left(\frac{i}{i_{0,c}} \right)$$

La expresión anterior es a causa directa de la ecuación de Tafel, el cual, en 1905 y tras una serie de resultados experimentales, llegó a la conclusión de que las sobre tensiones en la superficie de un electrodo siguen un patrón general en numerosas reacciones electroquímicas. Si se representa el logaritmo de la densidad de corriente frente a la caída de tensión, se obtiene el llamado diagrama de Tafel, a partir del cual se pueden obtener los valores de $i_{0,c}$ y a_c . Se sabe hasta ahora con lo dicho que resulta más claro que para minimizar las caídas de tensión en la celda de combustible, es necesario disponer de un valor $i_{0,c}$ lo más alto posible ver figura 5.2.

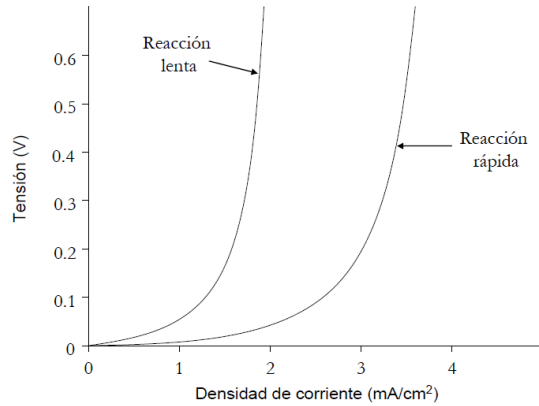


Figura 5.2 Diagrama de Tafel para una reacción electroquímica lenta y otra rápida. (Juan A. López Sastre, 2004)

Para llegar a este objetivo, se pueden seguir algunas de las siguientes estrategias para minimizar las pérdidas de activación:

- a) Aumentar el área efectiva de contacto de los electrodos.
- b) Aumentar la concentración de los reactivos.
- c) Aumentar la presión de operación, para un mejor aprovechamiento de las posiciones catalíticas disponibles.
- d) Aumentar la temperatura de operación de la celda de combustible, de este modo se aumenta la energía total disponible en el sistema. Sin embargo, tiene el problema de favorecer la disminución de concentración de agua en la membrana de intercambio de protones, lo que provoca que la conductividad iónica de este material caiga bruscamente.
- e) Emplear catalizadores más eficientes y finalmente distribuidos.

La importancia del término $i_{0,c}$ se puede observar claramente en la gráfica de la figura 5.3. De acuerdo con ecuación de Tafel el aumento de la densidad de corriente demandada hace que disminuya la tensión de la celda. Cuando menor sea el valor de $i_{0,c}$ mayor será esta caída de tensión.

En la gráfica de la figura siguiente se puede observar este fenómeno para varios valores de densidad de corriente de intercambio; y se destaca que cuando $i_{0,c}$ alcanza el valor 100 mA/cm^2 , la tensión no comienza a caer hasta que la densidad de corriente demandada $i_{0,c}$ alcance este valor.

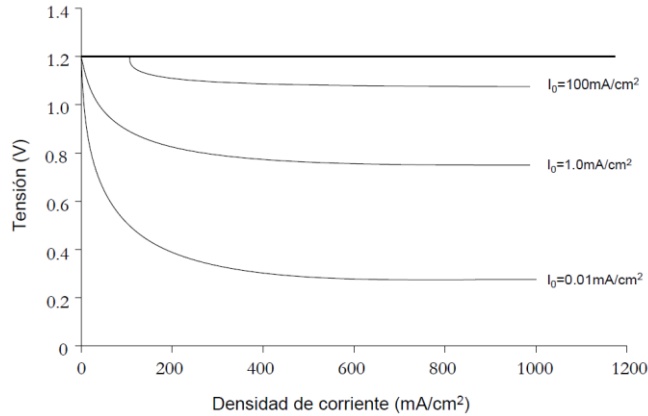


Figura 5.3 Grafica de la tensión de celda frente a la densidad de corriente.
(Juan A. López Sastre, 2004)

La grafica de la figura 5.3 asume solamente perdidas por activación en los electrodos, para tres valores distintos de densidad de corriente de intercambio $i_{0,c}$. Adicionalmente, entra en juego un fenómeno denominado “doble capa de carga” (Fig. 5.4), el cual afecta el comportamiento dinámico de las PEMFC.

Se trata de un hecho que se produce en la interface existente entre el electrodo y el electrolito, y se debe a dos efectos: la difusión, y a las reacciones entre los electrones y los iones del electrolito. De este modo, se produce una acumulación de cargas que conlleva una diferencia de potencial, contribuyendo así a las pérdidas de activación.

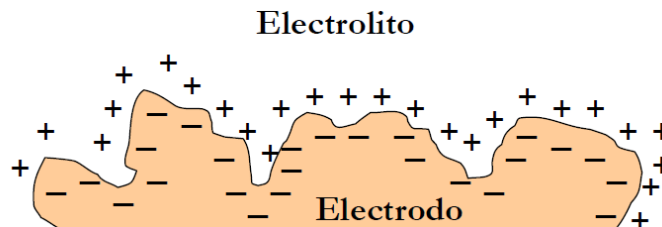


Figura 5.4 Esquema de doble capa de carga en el ánodo de una PEMFC.
(Juan A. López Sastre, 2004)

Efectivamente este efecto es el responsable del carácter capacitivo de la celda de combustible. Se trata de algo positivo, ya que supone la amortiguación de las variaciones de tensión ante cambios bruscos en la cantidad de corriente demandada.

6.4.1.1 Perdidas por efecto Crossover.

Aunque la membrana polimérica que actúa como electrolito no es conductora de electricidad, y es prácticamente impermeable a los gases reactantes, siempre ocurre que cierta cantidad

de hidrógeno atraviesa el Nafion hasta llegar al cátodo de la celda; del mismo modo, los electrones también pueden desplazarse a través de la membrana polimérica.

Por lo tanto y dado que cada molécula de hidrógeno contiene dos electrones, este efecto crossover y las corrientes internas de la celda de combustible son considerados fenómenos equivalentes. Cada molécula de hidrógeno que atraviesa el electrolito y que reacciona con el oxígeno en el cátodo, supone dos electrones menos en la generación de corriente eléctrica que atraviesa el circuito externo.

En un principio esta pérdida de electrones se puede considerar insignificante mientras la celda de combustible está generando potencia, ya que la cantidad de hidrógeno que atraviesa la membrana polimérica es de varios órdenes de magnitud inferior al consumo como tal.

Sin embargo, cuando el circuito eléctrico está abierto, o cuando la demanda de corriente es muy pequeña, estas pérdidas pueden resultar bastante perjudiciales.

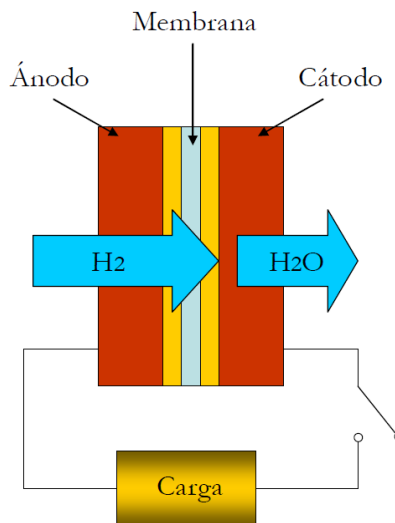


Figura 5.5 Esquema del efecto Crossover.
(Juan A. López Sastre, 2004)

De acuerdo con la figura 5.5 la celda de combustible está expuesta al efecto crossover pues las moléculas de hidrógeno pueden atravesar la membrana polimérica aun y cuando el circuito externo se encuentre abierto.

Por lo tanto la corriente eléctrica total es la suma de la corriente externa útil, y de la corriente interna debida al efecto crossover.

Ecuación 5.16

$$I = I_{\text{ext}} + I_{\text{loss}}$$

Si se divide la corriente total entre el área efectiva del electrodo, se obtiene la densidad de corriente en A/cm²:

Ecuación 5.17

$$i = \frac{I}{A} = i_{\text{ext}} + i_{\text{loss}}$$

Si estas pérdidas se añaden a la ecuación 5.15 que expresa la tensión de salida de la celda de combustible, incluyendo las pérdidas por activación, se obtiene la siguiente expresión:

Ecuación 5.18

$$E_{\text{cell}} = E_t - \left(\frac{RT}{a_c F} \right) \cdot \ln \left(\frac{i_{\text{ext}} + i_{\text{loss}}}{i_{0c}} \right)$$

Por lo tanto y a la vista de la ecuación, incluso si la corriente externa es igual a cero (circuito abierto), la tensión de celda será significativamente menor que el potencial reversible de celda para las condiciones dadas.

Ecuación 5.19

$$E_{\text{cell}} = E_t - \left(\frac{RT}{a_c F} \right) \cdot \ln \left(\frac{i_{\text{loss}}}{i_{0c}} \right)$$

Aunque el efecto Crossover y la corriente interna son considerados fenómenos equivalentes, tienen un significado físico distinto en las celdas de combustible. La pérdida de electrones se produce después de haber tenido lugar la reacción electroquímica y, por lo tanto, los efectos en el ánodo y en el cátodo van a ser los descritos en la ecuación. El hidrógeno que atraviesa la membrana no participa en la reacción que se produce en el ánodo, de modo que la corriente que circula por el circuito externo será la misma que la obtenida en la reacción electroquímica. Por lo tanto, una vez que el hidrógeno haya atravesado la membrana y haya reaccionado con el oxígeno del cátodo para formar agua, se producirá un efecto de disminución de potencial en el cátodo y, al mismo tiempo, en la celda de combustible.

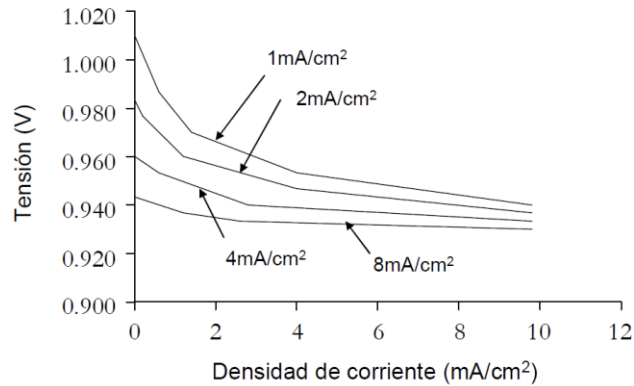


Figura 5.6 Efecto de las pérdidas por corrientes internas y efecto crossover.
(Juan A. López Sastre, 2004)

Por otra parte, también podría existir la posibilidad de que el oxígeno traspasara la membrana polimérica hasta llegar al ánodo, degenerando en los mismos problemas de crossover explicados hasta ahora. Sin embargo las posibilidades de que esto ocurra son infinitamente menores que en el caso del hidrógeno, ya que la molécula de oxígeno es de mayor tamaño que esta última. El efecto crossover del hidrógeno es función de la permeabilidad de la membrana polimérica, de su grosor y de la presión parcial del hidrógeno. Cuando la celda de combustible empieza a generar potencia, la concentración de hidrógeno en las capas de catalizador disminuye, con lo que se atenúa la intensidad de los factores que provocan que el gas pueda atravesar la membrana polimérica. Esta es la principal razón por la que las pérdidas por efecto crossover se consideran despreciables en los cálculos de potencia para condiciones normales de operación.

6.4.2 Pérdidas resistivas

El transporte de carga es un fenómeno que describe el modo en que las cargas eléctricas se desplazan a través de una celda de combustible. Por desgracia, no se trata de un proceso exento de pérdidas y, como tal, implica un cierto costo. La explicación a este proceso es simple, todo se traduce en imperfecciones de los materiales conductores que llevan asociadas ciertas resistencias intrínsecas al flujo de las cargas (Fig.5.7). Los dos tipos principales de cargas que participan en este proceso son los electrones y protones del hidrógeno cuyo movimiento a través de la celda va directamente asociado a lo que se conoce como polarización resistiva. Estas pérdidas se pueden minimizar utilizando una membrana electrolítica lo más fina posible, así como materiales de alta conductividad y conexiones de baja resistencia.

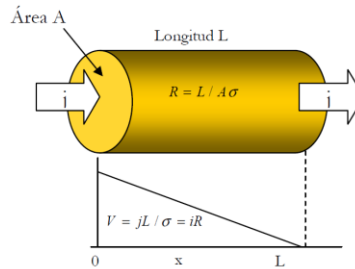


Figura 5.7 Transporte de carga a lo largo de un conductor uniforme.
(Wikipedia, Pila de combustible, 2013)

Según la figura 5.7 el transporte de carga en un material conductor uniforme de sección A, longitud L y conductividad σ , el gradiente de tensión (dV / dx) transporta la carga por todo el conductor, a partir de la ecuación del transporte de carga $j = \sigma (dV / dx)$, se puede derivar la ley de ohm $V = i \cdot R$, por lo tanto la resistencia de un conductor depende de su geometría y de la conductividad del material de que esta echo: $R = \frac{L}{A\sigma}$.

Debido a que este tipo de pérdidas van directamente asociadas a la resistencia eléctrica en general, también se suele denominar “polarizaciones óhmicas”, y contribuyen a ello tanto la parte eléctrica (R_{elec}) como en la parte iónica (R_{ionic}).

Ecuación 5.20

$$\Delta V_{ohmic} = I \cdot R_{ohmic} = I \cdot (R_{elec} + R_{ionic})$$

El término R_{ionic} domina en la ecuación anterior, ya que por norma general, el transporte de carga a través de la membrana de intercambio de protones es más complicado que la circulación de los electrones a través del resto de la celda de combustible (electrodos catalizados, capas de difusión, conexión externo, y unión entre celdas). Para poder evaluar correctamente las pérdidas resistivas, hay que tener en cuenta la conductividad de los materiales y, para el caso de las PEMFC, el contenido en humedad de su membrana de intercambio de protones.

Por otra parte las diferencias entre la conducción eléctrica y la iónica son bien notadas. En la conducción eléctrica, los electrones tiene total libertad para moverse a lo largo y ancho del conductor, mientras que los iones se mueven entre los distintos espacios que quedan vacantes en la estructura cristalográfica, aprovechando así los efectos estructurales del material (Fig.5.8). Por lo tanto, la conductividad eléctrica de un material es mayor que la conductividad iónica. De manera que cuando una celda de combustible está correctamente diseñada, el fenómeno de polarización resistiva está en su mayoría dominado por la

conductividad iónica, que depende a su vez de la temperatura y, como ya es sabido para las celdas de combustible tipo PEM, del contenido en agua en el material conductor.

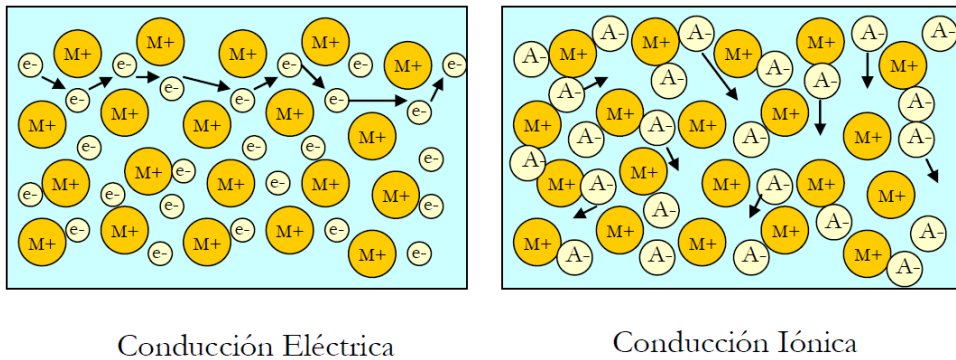


Figura 5.8 Funcionamiento de la conducción eléctrica y la conducción iónica. (O’HAYRE, 2006)

La figura 5.8 ilustra el movimiento de los electrones “empapándose” unos a otros a través de todo el material, mientras que los iones se mueven ocupando los espacios libres que van encontrando, con esto demostramos que la conductividad eléctrica de un material es mayor que la iónica. Dicho esto uno de los métodos para reducir las pérdidas óhmicas, es reducir el grosor de la membrana polimérica en la medida de lo posible. Esto resulta beneficioso porque mantiene al ánodo saturado en humedad, con lo que el agua en la celda de combustible tiene dificultades para desplazarse desde el cátodo hasta el ánodo atravesando la membrana polimérica. Este fenómeno de retorno de agua se llama difusión inversa, y se complementa con otro proceso llamado arrastre electro osmótico. Al transporte de cargas iónicas a través del electrolito depende de estos dos procesos.

La polarización resistiva depende en su mayoría de la conductividad iónica del electrolito, con lo que estas pérdidas se pueden expresar mediante la siguiente expresión:

Ecuación 5.21

$$\Delta V_{ohmic} = I \cdot R_{ohmic} = i A_{cell} \left(\frac{\sigma_{Naf}}{\sigma_{A_{cell}}} \right) = i \frac{\sigma_{Naf}}{\sigma}$$

Dónde:

A_{cell} = Superficie activa de la celda de combustible (cm²).

σ_{Naf} = Grosor de la membrana polimérica de Nafion (cm).

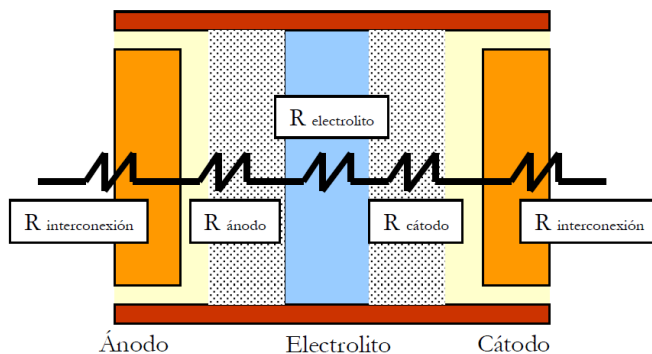


Figura 5.9 Resistencias en la celda de combustible.
(Aguirre, 2009)

Según la figura 5.9 la resistencia óhmica total que presenta una celda de combustible al paso de la corriente, es en realidad la suma de resistencias que ofrecen cada uno de los componentes del apilamiento, tales como interconexiones, electrodos y electrolito. Como las celdas se conectan en serie, la resistencia total de la celda es la suma lineal de las resistencias que aportan cada una de las celdas.

6.4.3 Pérdidas por concentración

Como se sabe hasta ahora, para poder producir potencia, una celda de combustible PEM tiene que alimentarse continuamente con reactantes. Del mismo modo los productos resultantes, de las reacciones químicas que ocurren en su interior tienen que eliminarse para evitar el colapso de todo el sistema. Este proceso de suministro de reactantes y eliminación de productos se conoce como transporte de masa. Como tal este proceso lleva asociada una pérdida por transporte de masa, aunque también son conocidas como pérdidas por concentración. Básicamente, cuando se conecta una carga a una celda de combustible y esta demanda mucha potencia, es necesario suministrar más cantidad de reactantes al generador para satisfacer las necesidades de la carga. Si en algún momento se produjera un fallo en la alimentación, el sistema se volverá inestable hasta detenerse. Por lo tanto, las pérdidas por transporte de masa o pérdidas por concentración se pueden definir como aquellas que están asociadas a la celda de combustible para suministrar la potencia necesaria a una carga, todo ello relacionado con las posibles fallas en los sistemas de suministro de combustible y oxidante.

La generación de potencia depende de los reactantes en la capa del catalizador de los electrodos, y no de su concentración en la entrada de su alimentación, de manera que tanto un efecto en la alimentación como un exceso en los productos resultantes, pueden resultar

perjudiciales para el funcionamiento del generador electroquímico. Las pérdidas por transporte de masa se pueden optimizar mediante la variación en la concentración y en la presión de suministro de los reactantes, modificando las superficies de contacto catalizadas y las estructuras de flujo que tienen que atravesar a los gases para llegar al catalizador.

Para comprender el funcionamiento de las pérdidas por concentración, es conveniente señalar que el transporte de masa de las diferentes especies se efectúa de distinta manera en los electrodos y en los canales de flujo. Dicha diferencia se basa en la escala de tamaños de las superficies que intervienen en las distintas reacciones electroquímicas. El tamaño de los canales de distribución en las capas de difusión de gases se mide en milímetros o en centímetros, mientras que la porosidad de los electrodos catalizados se mide en micras. Por lo tanto, el flujo de gases reactantes a escala macroscópica se basa en el transporte por convección, mientras que a escala microscópica domina la difusión. (O'HAYRE, 2006)

La diferencia entre convección y difusión es la siguiente:

- a) **Convección:** Se refiere al movimiento de un volumen determinado de fluido bajo la acción de fuerzas mecánicas.
- b) **Difusión:** Se refiere al movimiento de distintas especies debido a un gradiente de concentración.

Las fuerzas mecánicas responsables del transporte por convección son aquellas impuestas por el usuario, que fuerza al combustible y al oxidante a desplazarse a través de las placas de difusión mediante aumentos de presión. En general, un aumento de la presión de los reactantes favorece la distribución del combustible, del oxidante y a la eliminación de los productos generados, pero puede disminuir el rendimiento general del sistema o comprometer la integridad física de los materiales. Por otra parte, el transporte por difusión se debe al propio consumo de ambos reactantes (hidrógeno y oxígeno). Las variaciones en los gradientes de concentración del combustible y del oxidante provocan cambios en las fuerzas de difusión responsables del transporte en los electrodos. En la figura 5.10 puede observarse como el consumo de hidrógeno en la unión entre el ánodo y el electrolito resulta en una caída en la concentración de este gas a medida que se desplaza a través del electrodo. Dicha concentración cae desde un valor inicial en el canal de flujo, hasta un valor mucho menor en la capa de catalizador. La velocidad va disminuyendo a medida que el gas reactante se aproxima a las inmediaciones de la unión entre canal y el electrolito.

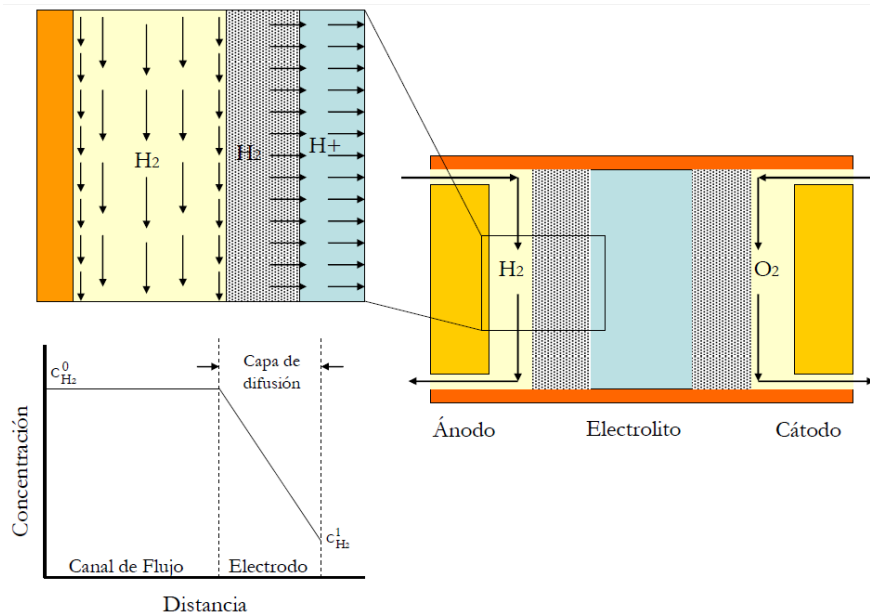


Figura 5.10 Suministro de reactantes a través de las capas de difusión de PEMFC. (Aguirre, 2009)

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, las variaciones en la presión de suministro del combustible y del oxidante influyen en el comportamiento de la celda de combustible. El potencial varía con las presiones parciales de cada uno de los gases reactantes del siguiente modo:

Ecuación 5.22

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_B}{C_S} \right)$$

Dónde:

C_B = concentración total del reactante (mol/cm³).

C_S = concentración del reactante en la superficie del electrodo catalizado (mol/cm³)

La circulación de reactantes en los canales de flujo es proporcional a su gradiente de concentración:

Ecuación 5.23

$$N = \frac{D \cdot (C_B - C_S)}{\delta} A$$

Dónde:

N = Flujo total de reactantes (mol/s).

D = Coeficiente de difusión de las especies reactantes (cm²/s).

A = Área activa del electrodo (cm)

δ = Distancia de difusión (cm)

De acuerdo con la ley de Faraday el consumo de los reactantes viene dado por:

Ecuación 5.24

$$N = \frac{i}{nF}$$

De manera que, combinando las dos ecuaciones anteriores, se obtiene la expresión que cuantifica la dependencia de las pérdidas por concentración de la corriente demandada en la celda de combustible.

Ecuación 5.25

$$i = \frac{nF \cdot D \cdot (C_B - C_S)}{\delta}$$

Por lo tanto, cuanto mayor sea la densidad de corriente demandada, menor será la concentración de los reactantes en la superficie del catalizador. Incluso se puede llegar al caso de tener una concentración que tiende a cero si su demanda supera la velocidad de suministro.

La densidad de corriente a la que se produce este fenómeno de tendencia a cero se denomina Densidad de Corriente Limite, de manera que cuando se alcanza este valor, una célula de combustible no puede producir más corriente simplemente porque no hay reactantes en las superficies catalizadas.

Por lo tanto, $C_S=0$, $i=i_L$, y la corriente limite queda como

Ecuación 5.26

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta}$$

Combinando las ecuaciones anteriores, se puede obtener una expresión para las pérdidas de tensión debidas a la polarización por concentración:

Ecuación 5.27

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right)$$

La ecuación anterior es responsable de la zona III de la figura 5.1, para la curva de polarización en una celda de combustible que representa una caída brusca de la tensión de la celda cuando se demanda mucha densidad de corriente. Sin embargo, en las pilas de combustible reales, la superficie porosa de los electrodos provoca que las condiciones de carga no sean uniformes, con lo que la tensión no cae bruscamente, sino de manera

progresiva. Para que la caída de tensión fuera brusca, la densidad de corriente debería ser uniforme a lo largo de toda la superficie del electrodo, situación que se aleja bastante de la realidad, ya que unas zonas del electrodo alcanzan la corriente límite antes que otras.

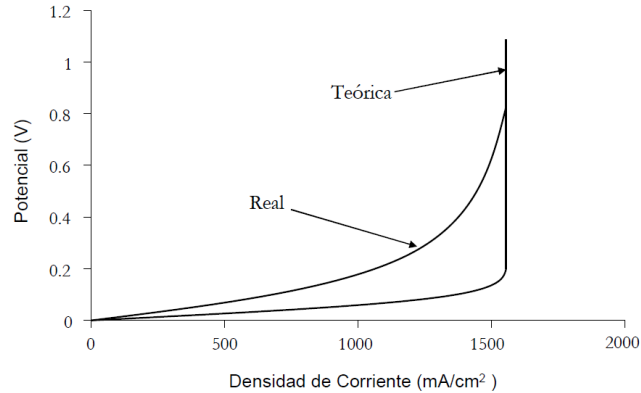


Figura 5.11 Gráfica de polarización por concentración en una PEMFC. (BARBIR, 2005)

Otro motivo por el que la caída brusca de tensión no se da en las celdas reales cuando se alcanza la corriente límite, es que la corriente, como tal, es función de la concentración de los reactantes en la superficie del electrodo. A medida que la corriente demandada se aproxima a la corriente límite, tanto la concentración superficial como la densidad de corriente de intercambio tienden a hacerse cero, lo que provoca pérdidas adicionales de tensión. (O´HAYRE, 2006)

6.5 Sumatorio de polarizaciones

Ya representados los tipos de polarizaciones que intervienen en el funcionamiento de una celda de combustible, se puede dibujar una gráfica que representa la proporción que existe entre ellas.

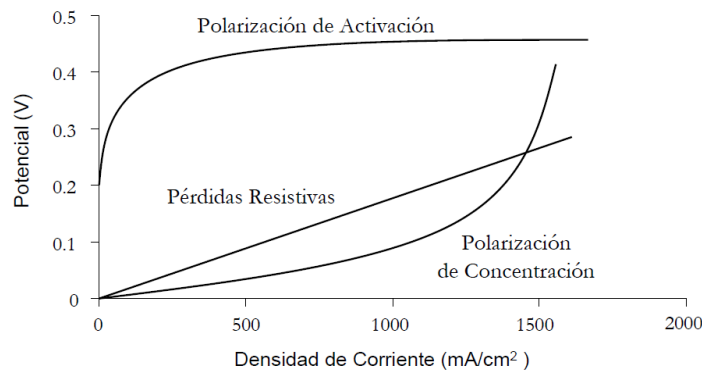


Figura 5.12 Pérdidas de tensión en una celda de combustible. (Juan A. López Sastre, 2004)

Lo que podemos observar en la figura anterior, es que la polarización por activación es la más influyente en las pérdidas de potencia para cualquier densidad de corriente. En la mayoría de los casos prácticos solo se considera la polarización de activación del cátodo de la pila de combustible, ya que la reacción de reducción del oxígeno es mucho más lenta que la oxidación del hidrógeno. Se puede considerar un planteamiento similar en lo que se refiere a las pérdidas por concentración, ya que la distribución de la densidad de corriente para ambos lados de la celda nunca es uniforme. Por lo tanto, se considera una única densidad de corriente límite para todo el conjunto de celda.

Por otra parte, la mayor parte de las pérdidas resistivas se deben a la conducción iónica de la membrana polimérica, lo cual hace que las resistencias del circuito eléctrico externo y las de contacto sean despreciables. (BARBIR, 2005)

6.6 Problemática asociada a la gestión del agua

En las secciones anteriores, se ha visto como el contenido de humedad de la membrana de la celda PEM afecta a su conductividad y, por lo tanto, a las características finales de funcionamiento del generador electroquímico. Si el electrolito no contiene suficiente cantidad de agua, la conductividad decrecerá hasta hacerse cero.

Por otra parte, un exceso de agua puede llegar a resultar tan perjudicial como un defecto, ya que la membrana polimérica se podría inundar, bloqueando los poros de los electrodos y los canales de las placas bipolares. Se hace necesario, por lo tanto, llegar a un equilibrio con el que se lograría que no se seque ni se inunden las partes vitales de la celda de combustible.

En las celdas PEM el agua se forma en el lado del cátodo, de manera que en condiciones ideales de membrana polimérica se podría mantener hidratada dentro de los niveles aceptables; el aire se suministra también por el cátodo, suministrando oxígeno al generador y arrastrando consigo el agua sobrante fuera de la celda. Debido a su grosor ideal, el agua deberá de ser absorbida por el Nafion y se extendería por todas las celdas hasta alcanzar niveles adecuados de humedad. Sin embargo en la práctica el comportamiento de estos, es distinto y son numerosos los problemas que hay que resolver.

Una de las cuestiones a resolver es un fenómeno conocido como “arrastre electro osmótico”, el cual consiste en que cada molécula de hidrógeno arrastra consigo cierto número de moléculas de agua. Si se demanda gran cantidad de corriente desde la carga, el lado del

ánodo podría llegar a secarse completamente, impidiendo que los iones de hidrógeno puedan circular hasta el cátodo.

Otro problema es el de la temperatura, ya que si el generador electroquímico se calienta demasiado, el agua contenida en el electrolito podría llegar a evaporarse. Para temperaturas superiores a los 60°C, el aire desecará los electrodos más rápidamente de lo que el agua es producida.

Uno de los problemas con mayor grado de dificultad, es el hecho de distribuir a la humedad uniformemente por toda la superficie activa de las celdas. En la práctica siempre abra algunas zonas que contengan el agua necesaria, otras que estén demasiado húmedas y otras que estén secas.

Todos los movimientos del agua en una PEMFC están representados en la siguiente figura.

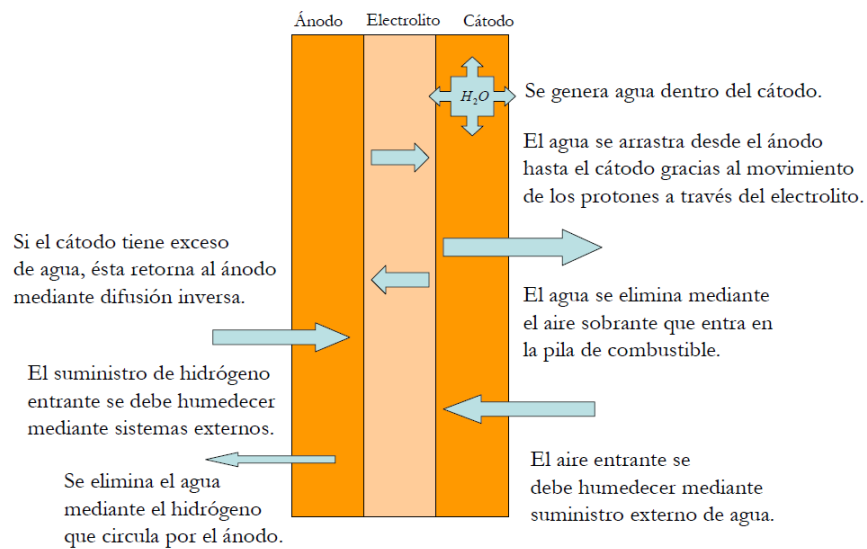


Figura 5.13 Esquema de los distintos movimientos del agua a través de la PEMFC. (Tecnociencia, 2013)

En el lado del cátodo, el aire siempre se va a suministrar en cantidades mayores que las estrictamente necesarias para el funcionamiento del sistema. Si se alimentara a la celda a la razón electroquímica exacta, podrían sugerir problemas relativos a las pérdidas por concentración y a la extracción del exceso de la humedad.

A la hora de diseñar métodos para humedecer el aire entrante en el cátodo, se hace necesario considerar que el aire, como tal, tiene cierto grado de humedad. Dicha cantidad de humedad se puede cuantificar de manera bastante precisa mediante un término conocido

como humedad absoluta, que varía enormemente en función de la temperatura, humedad del entorno y localización geográfica de la celda. La ecuación es la siguiente:

Ecuación 5.28

$$w = \frac{m_w}{m_a}$$

Dónde:

m_w = Masa de agua presente en la mezcla de gases que componen el aire.

m_a = Masa total del aire seco.

De acuerdo con la ecuación, la masa total del aire es la suma de m_w y m_a . Sin embargo, esta relación no da una idea intuitiva de lo que realmente tiene que hacer el aire en el cátodo de la celda, esto es, proporcionar oxígeno a la reacción y extraer el exceso de agua para evitar la inundación de la membrana polimérica. Es decir, el aire presente en el cátodo tiene que tener cierto efecto secante.

El aire caliente tiene un gran contenido de humedad y, sin embargo, puede parecer realmente seco. El otro aspecto es el aire frío, que contiene poca humedad y, por el contrario, puede parecer muy húmedo. Estos fenómenos pueden parecer contradictorios, pero no pueden explicar mediante las presiones parciales de los gases que forma el aire, y mediante la humedad relativa.

Estos conceptos fueron explicados en el apartado de electricidad, cuando se habla de la humedad que tiene que haber en la membrana de Nafion para disminuir las pérdidas resistivas. Pero se puede volver a insistir en que la presión de vapor saturada, es la presión parcial del agua cuando una mezcla de aire y agua líquida está en equilibrio. Es decir, que la velocidad de evaporación del agua es igual a la de condensación. En tal caso y para unas condiciones ambientales determinadas, el aire no puede contener más agua y se dice que está saturado.

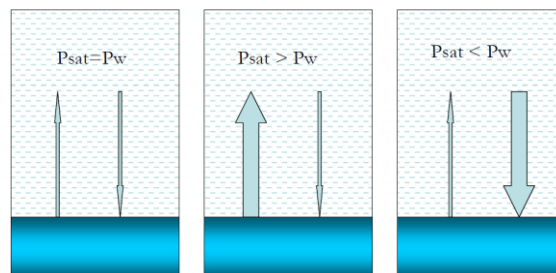


Figura 5.14 Presión parcial y de saturación para evaporación/condensación del agua. (García, Diciembre 2012)

Esta situación se puede observar en la figura anterior, cuando la presión parcial del agua se iguala a la de saturación ($P_w = P_{sat}$). Si la presión de saturación es mayor que la presión parcial del agua, el agua contenida en el fondo del recipiente del esquema se evapora más rápidamente de lo que se condensa, de manera que la relación que existe entre ambos cambios de estado es directamente proporcional a la diferencia de las dos presiones ($P_w - P_{sat}$). Por último si la presión de saturación es menor que la parcial del agua, el agua se condensará más rápidamente de lo que se evapora, por lo que la relación entre la evaporación y la condensación será proporcional a la diferencia entre ambas presiones ($P_w - P_{sat}$).

La humedad relativa del aire puede variar entre el 30% (en un desierto), hasta el 70% aproximadamente (ciudad costera), pero lo que es realmente importante es el efecto “secante” del aire esquematizado en la figura 5.14, que es directamente proporcional a la diferencia entre la presión parcial del agua y la presión de saturación. De acuerdo con lo visto anteriormente respecto a la electricidad y a las pérdidas resistivas, es sabido que la presión de saturación varía con la temperatura de forma exponencial, de manera que a mayor temperatura, mayor valor obtendremos de presión de saturación. El resultado de este aumento de la presión de saturación es que el aire, que con un 70% de humedad relativa y a temperatura ambiente tiene un poder de secado moderado, puede llegar a tener un efecto desecador enorme cuando se calienta a 60°C. Para el ejemplo de la temperatura ambiente de 20°C y un 70% de humedad relativa, la presión parcial del agua contenida en el aire es de 1.64 kPa. Si este mismo aire se calienta hasta alcanzar los 60°C, sin añadir agua, la humedad relativa pasará a ser tan solo de 8%, lo cual puede resultar muy perjudicial para la integridad física de la membrana de Nafion.

Un ejemplo más intuitivo referente a este asunto es el de la presencia de vapor de agua en el tubo de escape de un automóvil. Los gases de escape contienen mucha humedad, ya que la propia combustión de la gasolina produce agua, y como la capacidad del aire para absorber agua aumenta con la temperatura, cuando el ambiente es frío se puede observar una gran humedad blanca saliendo del tubo de escape de los automóviles. Como los gases de escape están calientes, cuando entra en contacto con el aire frío del exterior, la presión parcial del escape se iguala a la presión de saturación del aire y este, sencillamente, es incapaz de absorber más humedad, por lo que el agua se condensa. Por lo tanto, está claro que para temperaturas de operación de celda por encima de los 60°C, la humedad relativa del aire que sale del cátodo está por debajo, o muy por debajo del 100% para cualquier valor

estequiométrico razonable (S). Esto conduce a concluir que es vital humedecer los gases reactantes de una PEMFC para temperaturas superiores a los 60°C. En la Figura 5.15 se muestran diferentes curvas de polarización para varios supuestos de humedad relativa de los gases reactantes. En ella puede observarse que el mejor comportamiento de la celda se obtiene para la humedad del 100% para el hidrógeno.

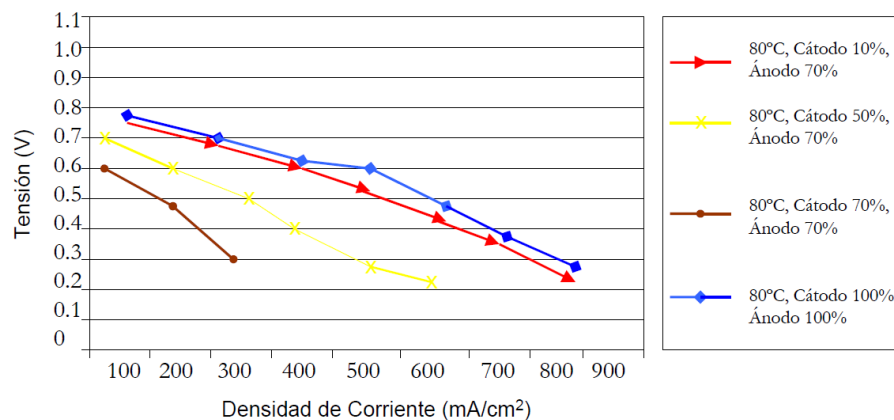


Figura 5.15 Curvas de polarización de una PEMFC.
(Juan A. López Sastre, 2004)

La figura 5.15 expresa las pérdidas de una PEMFC en función de la humedad relativa de los gases reactantes. Empleando los siguientes parámetros de operación: ánodo: Pt/C (1mg/cm²). Cátodo: Pt/C (1mg/cm²). Electrolito: Nafion 117. Combustible: H₂/Aire O₂/ 2, Humedad: 100%. Por lo tanto se podría decir que a elevadas densidades de corriente, el transporte de agua desde el ánodo hasta el cátodo puede no ser suficiente, con lo que la membrana de Nafion tendría a deshidratarse y la celda llegaría incluso a detener su funcionamiento, (arrastre electro osmótico).

Si el aire entrante en el lado del cátodo tiene un contenido en humedad relativamente bajo, este “conflicto” entre el arrastre electro osmótico y la difusión inversa se podría reducir significativamente. Se han realizado numerosas pruebas de laboratorio que han demostrado que el contenido en humedad se hace más importante en el ánodo que en el cátodo; el aumento de humedad en el cátodo solo mejora ligeramente el comportamiento de la celda de combustible. (Juan A. López Sastre, 2004)

VII DIMENSIONES DEL DISEÑO A FABRICAR

En el presente capítulo se exhibe el diseño propuesto a fabricar para un apilamiento de celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones, en la cual se describen componentes del apilamiento. Las figuras que se observaran en este capítulo fueron desarrolladas en Autodesk Auto-CAD, con la finalidad de exponer las dimensiones de la PEMFC así como la elaboración de un programa CNC y conseguir parámetros de maquinado.

7.1 Dimensiones generales

Para llevar a cabo el desarrollo de un apilamiento de celdas de combustible con membrana intercambiadora de protones, se determinaron parámetros principales de potencia nominal, tensión a circuito abierto e intensidad de corriente máxima del sistema. El valor de la potencia nominal del sistema es un valor esperado del resultado en una simulación realizada en Fluent and Gambit 2.4.6 por (Espinosa, 2014). Cabe destacar que la simulación se llevó a cabo únicamente para estudiar el comportamiento en una monocelda, sin embargo, para realizar las pruebas de funcionamiento en el apilamiento, y que entregue una potencia estimada a 0.1 kw, se tomaron en cuenta los valores siguientes:

Tabla 6.1 Dimensiones de potencia generales para la pila.

Potencia nominal	100 W aproximadamente
Tensión a circuito abierto	10 V aproximadamente
Intensidad máxima	10 A aproximadamente

En teoría una celda de combustible entrega una tensión aproximada de 1.230 V. Sin embargo, en la práctica debido en las perdidas una celda proporciona a circuito abierto una tensión de 0.95 V aproximadamente. Por lo tanto con la ecuación siguiente se puede obtener el número de celdas a conectar para lograr obtener los 10 V deseados.

Ecuación 6.1

$$N = \frac{V_0}{V_{\text{cell}}} \quad N = \frac{10}{0.95} \quad N = 10.53 \approx 11$$

Dónde:

N = Número de celdas.

V₀ = Tensión a circuito abierto (V).

V_{cell} = Tensión de celda (V).

Según el cálculo realizado en la ecuación 6.1, el número de celdas necesario para disponer de un mínimo de 1 V por monocelda en un apilamiento es de 11 placas.

Lo siguiente es determinar el valor para el área activa de la membrana, necesaria para obtener los 100 W de potencia requerida en el apilamiento. Para ello se calcula en primer lugar la intensidad de corriente para obtener la potencia nominal anteriormente indicada.

Ecuación 6.2

$$W_0 = (V_0) (I) \quad I = \frac{W_0}{V_0} \quad I = \frac{100}{10} = 10$$

Dónde:

W_0 = Potencia nominal (W).

V_0 = Tensión a circuito abierto (V).

I = Intensidad de corriente (A).

De acuerdo a la ecuación 6.2, la intensidad de corriente necesaria en el apilamiento es de 10 Amperes. Ya obtenido el valor de intensidad de corriente y conociendo que con las cargas de platino (catalizador) de la MEA que se comercializan para celdas de baja potencia, se obtienen densidades de corriente del orden de 0.02 A/cm² (Cano, Enero 2010), podemos calcular la superficie activa.

Ecuación 6.3

$$i_0 = \frac{I}{S_{tot}} \quad S_{tot} = \frac{I}{i_0} \quad S_{tot} = \frac{10A}{0.02A/cm^2} = 500 \text{ cm}^2$$

Dónde:

i_0 = Densidad de corriente (A/cm²)

S_{tot} = Superficie activa total (cm²)

I = Intensidad máxima (A)

Según la ecuación 6.3 el total de la superficie activa necesaria para la celda de combustible es 500 cm², así que como se necesitan 11 celdas, la superficie activa de la membrana de cada celda deberá ser de 45.4545455 cm² como mínimo.

$$S_{membrana} \geq 46 \text{ cm}^2$$

En resumen los valores aproximados para el desarrollo del apilamiento de unos 100 W de potencia, con una tensión de circuito abierto de 10 V, son necesarias 11 celdas de combustible con una superficie activa de 46 cm² o superior.

7.2 Dimensión de la MEA

Respecto al ensamble membrana electrodo (MEA) se utilizarán de la marca comercial ElectroChem. Inc. El ensamble tiene una configuración en “sándwich” incorporando la membrana entre dos capas de difusión de gas (GLD). En seguida una imagen 3D del MEA.

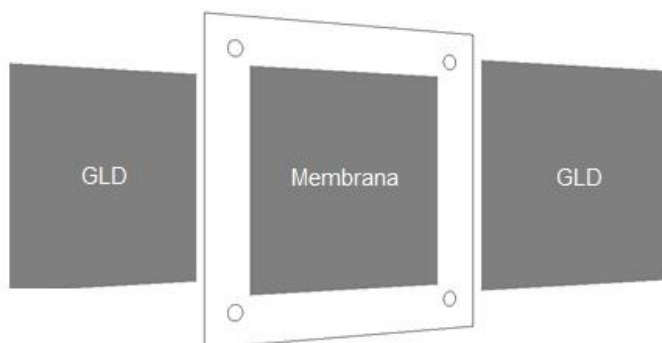


Figura 6.1 Modelo 3D de la MEA seleccionada de 53.29 cm² de superficie activa.

Tabla 6.2 Características del MEA comercial.
(Electrochem.Inc, 2014)

Tamaño del electrodo	50 cm ²
Área activa	
Cargas de platino	1mg/cm ² Pt: (20Wt% Pt/C)
Área total	100 cm ²

7.3 Dimensión de las placas bipolares

El siguiente paso en el desarrollo del apilamiento de celdas de combustible, es la fabricación de los platos bipolares, especificando dimensiones así como la tipología de canales.

Tabla 6.3 Dimensiones generales para placas bipolares.

Ancho de los canales que suministran los gases reactantes al inicio de cada celda	2.5 mm
Ancho para los canales donde se distribuye el combustible sobre el área activa	2 mm
Área activa de la celda	49 cm ²
Área total de la placa bipolar	100 cm ²
Diámetro de orificios colectores	5 mm
Diámetro de orificios para guía de ensamble	3 mm
Espesor de la placa bipolar	6 mm
Espesor de pared entre canales bipolares	2 mm
Profundidad general para todas las ranuras	2 mm
Tipología de canal y flujo	Interdigitado de flujo discontinuo en paralelo

Estas dimensiones son para las placas encargadas de suministrar los gases reactantes a lo largo y ancho del apilamiento de celdas.

En cuanto a la tipología de canales por donde fluye el hidrógeno y oxígeno son en configuración interdigital, el motivo es porque este tipo de diseño puede extraer agua de la celda fácilmente, prevén la aparición de inundaciones, y proporcionan un aumento de la densidad de corriente y eficacia promedio de la celda de combustible.

En la figura 6.2 se muestra un plano de la placa bipolar encargada del suministro de hidrógeno que corresponde al lado ánodo de la placa.

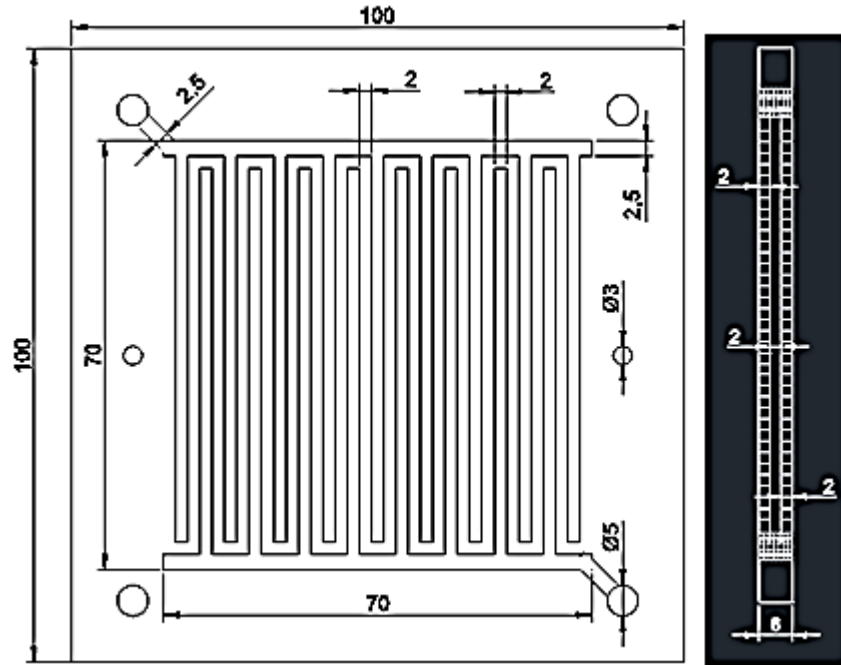


Figura 6.2 Plano de placas para distribución de reactantes.

Para la placa por donde circulara el oxígeno se especificaron las mismas dimensiones de canales y orificios de suministro de reactantes, por consecuencia tendrá una misma configuración de canales y flujo de gas. Hasta ahora se sabe que el apilamiento de celdas precisara 11 placas de aluminio 6061-T6, de las cuales la primer placa del apilamiento solo se encarga de suministrar hidrógeno y la última solo suministra oxígeno y las 9 placas restantes deberán de disponer de canales de distribución de hidrógeno por un lado y de canales de distribución de oxígeno por el otro, por lo tanto se fabricaron tres tipos de placas diferentes. En las siguientes figuras 3D se ilustran los tipos de placas necesarias para fabricar el apilamiento.

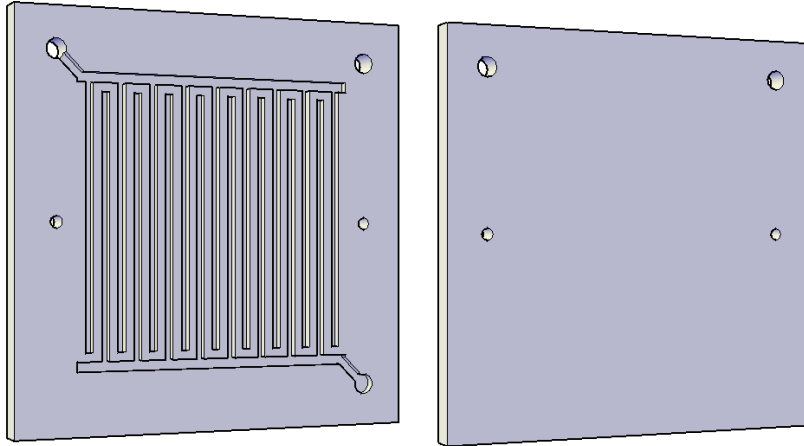


Figura 6.3 Ánodo del apilamiento (1°), vista frontal y posterior.

La figura 6.3 muestra la placa inicial del apilamiento de celdas de combustible, la cual corresponde solo a los canales de circulación del hidrógeno y evacuación del mismo, también cuenta con un orificio de suministro de oxígeno, este re-direccionara el oxígeno hasta el siguiente empalme de placa, también se observa que del otro lado de la placa inicial no circula el reactante lo cual solo estará en contacto con el colector de corriente eléctrica.

En la siguiente figura 3D se observa la placa que corresponde a la circulación del oxígeno:

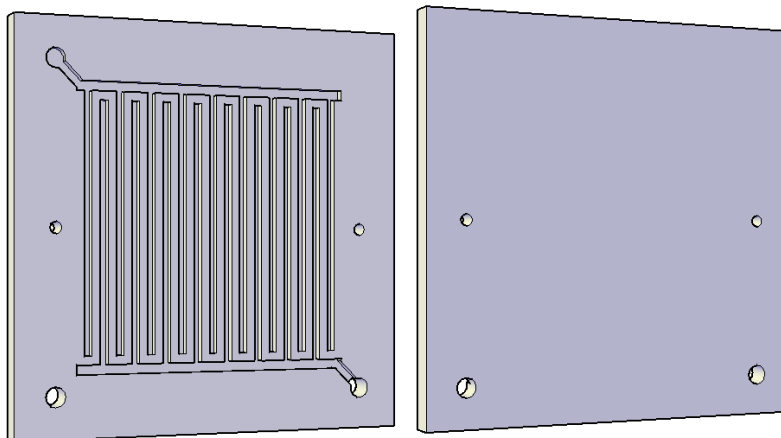


Figura 6.4 Cátodo del apilamiento (2°). Vista frontal y posterior.

El segundo tipo de placa que se observa en la figura 6.4 corresponde a la placa final del apilamiento de celdas, como se puede apreciar, la placa solo dispondrá de canales por los que circulara el oxígeno, pues el lado posterior solo estará en contacto con el colector de corriente.

La siguiente figura 3D describe la placa bipolar, que corresponde al tercer tipo de placa a fabricar.

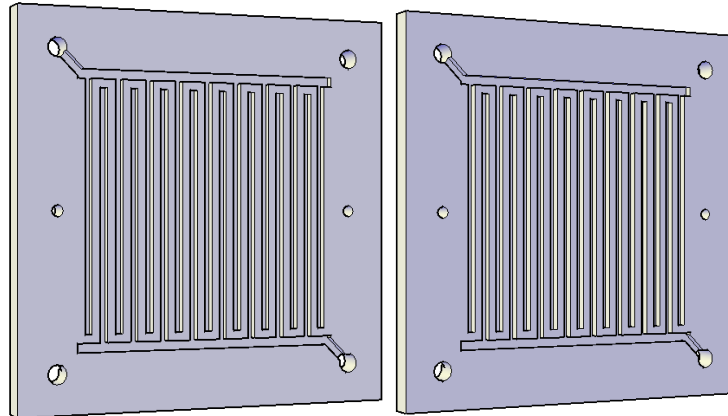


Figura 6.5 Placa Bipolar (ánodo-cátodo). Vista frontal y posterior

En la figura 6.5 se puede observar el tipo de placa intermedia del apilamiento. Abra 9 de este tipo de placas bipolares, todas ellas tendrán de un lado la función del ánodo (circulación de hidrógeno) y del otro cátodo (circulación de oxígeno). Una vez montado el apilamiento es intuitivo ver que el hidrógeno entra por el conducto que forman los agujeros superiores de todas las placas y sigue los canales hasta comunicarse en el conducto que forman los agujeros inferiores, siguiendo un flujo en paralelo como se vio en el apartado de placas bipolares.

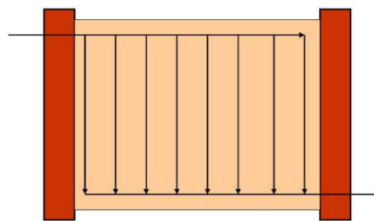


Figura 6.6 Distribución de gases en el apilamiento de flujo en "z" o paralelo.

7.4 Dimensión de los electrodos

Los electrodos funcionan como colectores de corriente y están ubicados detrás del primer y segundo tipo de placas, su función es conducir a un circuito externo los electrones obtenidos de la reacción de los gases reactantes entre cada celda intermedia.

Tabla 6.4 Dimensiones generales para electrodos.

Altura del colector	137 mm
Ancho del colector	101.5 mm
Área activa del colector	10,302.25 mm
Diámetro de orificios para colectores de gas	5 mm
Diámetro de orificios para conexión de circuito	6 mm
Diámetro de orificios para guías ensamble	3 mm
Diámetro de orificios para ensamble con birlos	7 mm
Espesor del colector	6 mm

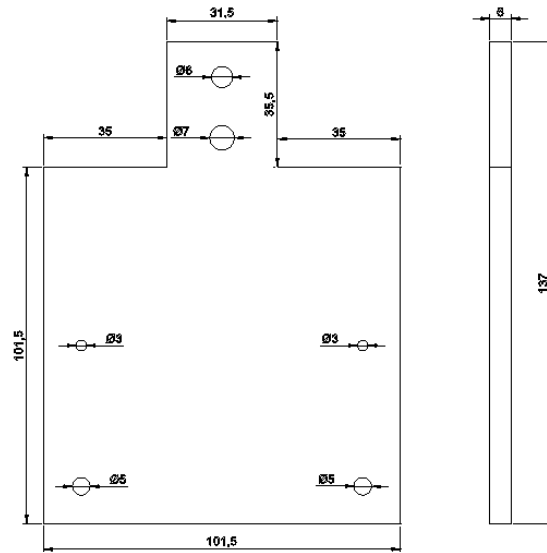


Figura 6.7 Plano del colector de corriente (cátodo).

A continuación una imagen 3D de los colectores de corriente.

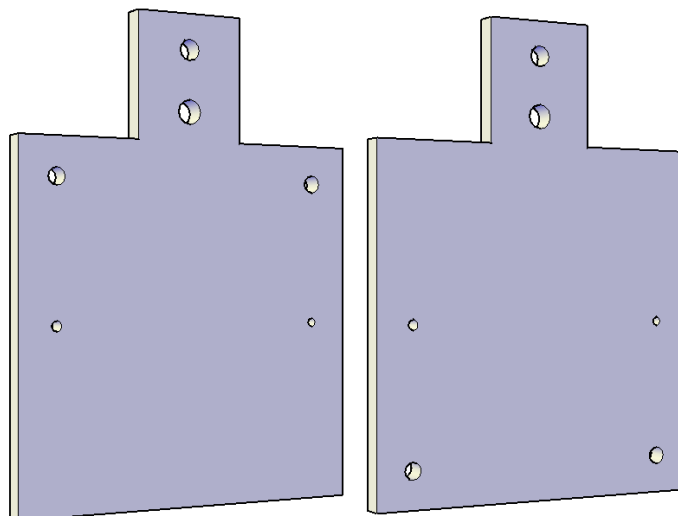


Figura 6.8 Modelos 3D de los colectores de corriente. (Ánodo-Cátodo)

Las dimensiones para los 2 colectores que utilizaremos en el apilamiento son idénticas, la única diferencia es la ubicación de los orificios de 5mm, esto porque corresponden al suministro de reactantes, y la salida de productos en la celda.

7.5 Dimensión de las tapas

Servirán para sostener mecánicamente y unir el apilamiento de celdas junto con los elementos de sellado y membranas, por lo tanto las tapas y los tornillos soportan los esfuerzos generados y mantienen unida la estructura. Para ello se le taladran unos orificios al contorno interno de cada tapa, distribuidos de manera que la fuerza con la que se

comprima el apilamiento sea uniforme en toda la estructura. Otra función que realizan es suministrar de gases reactantes a la pila incluyendo la evacuación de productos generados.

Tabla 6.5 Dimensiones generales para tapas.

Área total de la tapa	18,090.25 mm ²
Diámetro de orificios para ensamble con birlos	7 mm
Diámetro de orificios para guías ensamble	3 mm
Diámetro de orificios para colectores de gas	10 mm
Espesor de la tapa	6 mm

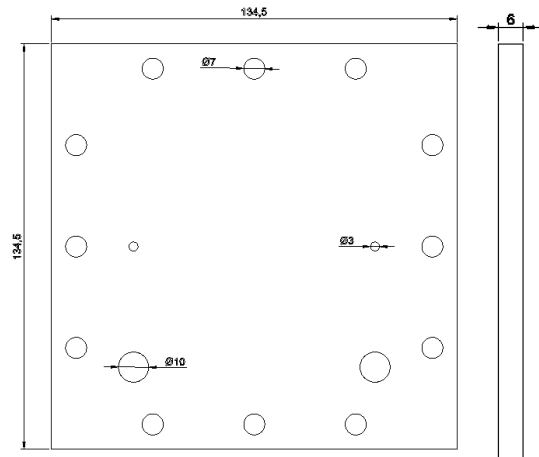


Figura 6.9 Plano de tapa final, (cátodo).

En la siguiente figura se muestra una imagen con vista 3D en ambas tapas, del lado izquierdo corresponde a la tapa del ánodo y del lado derecho la tapa del cátodo.

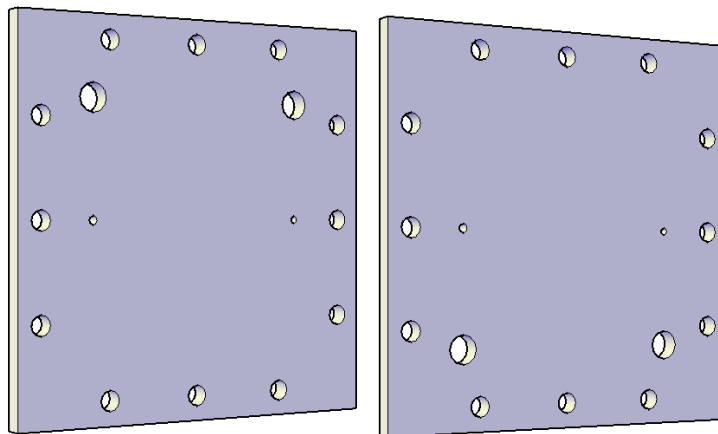


Figura 6.10 Modelo 3D tapas del apilamiento (ánodo-cátodo).

Las dimensiones para las tapas que sostienen el apilamiento de celdas de combustible son idénticas solo se diferencian por la ubicación de los orificios de entrada de reactantes y salida productos.

7.6 Selección de componentes

Los componentes seleccionados para la sujeción del apilamiento de las celdas son necesarios y se describen a continuación.

- a) **Arandelas.** Para soportar la carga de apriete se han seleccionado arandelas de tipo Belleville y planas, en conjunto ofrecen una presión estable, se acoplan a los cambios de temperatura, facilitan el ajuste de la presión final y mantienen los birlos seguros. El número de arandelas que se necesitara será de 24 piezas del tipo Belleville y 24 planas.
- b) **Birlos.** Se han elegido birlos de rosca métrica, cubiertos por un aislante para las secciones que atraviezan las placas bipolares dejando libre la zona donde se insertaran las tuercas y arandelas, esto porque en la parte intermedia del apilamiento tiene lugar el transporte de electroles; además tienen una longitud de 111 mm y un diámetro de 7 mm. Se necesitaran doce birlos que se alojaran en las secciones descritas en las tapas del apilamiento.
- c) **Guías de plástico sólido.** Servirán para montar correctamente el apilamiento de celdas. Tienen una longitud de 120 mm y un diámetro de 3 mm. Se utilizaran dos guías de plástico para hacer un ensamble correcto, dejando alineadas a las placas, para un apriete uniforme en todo el apilamiento.
- d) **Racores.** Los racores son de acero inoxidable, rectos y de rosca de paso grueso, la sección de longitud de rosca es de 8.75 mm. Dado que hay 4 orificios con la descripción de entrada y salida de reactantes y productos generados, son necesarios 4 racores de este tipo.
- e) **Tuercas.** La tuerca que se eligió para el acoplamiento del birlo de forma fija en la sujeción de los elementos desmontables es de forma hexagonal. El número de tuercas que se emplearan será de 24 piezas, necesarias para sostener el apilamiento en conjunto con los birlos y arandelas.

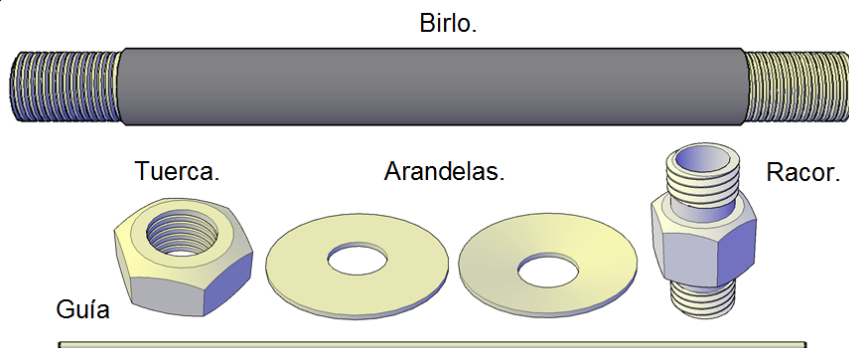


Figura 6.11 Complementos de sujeción para la pila.

f) **Sellos.** Anteriormente se demostró que entre cada monocelda que integra el apilamiento se encuentra la MEA, sin embargo es necesario un elemento de estanqueidad para evitar la fuga de reactantes entre cada “sándwich” de placas, para evitar esto, se utilizaran sellos con dimensiones adaptadas al perímetro de las placas y a la MEA. Enseguida el plano de una junta de teflón con medidas en milímetros.

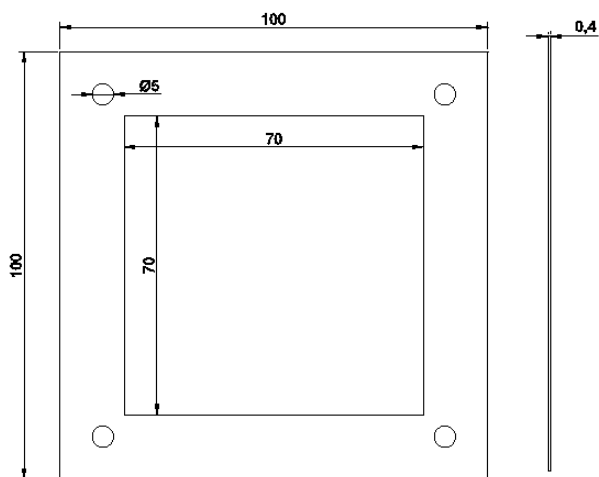


Figura 6.12 Plano de junta.

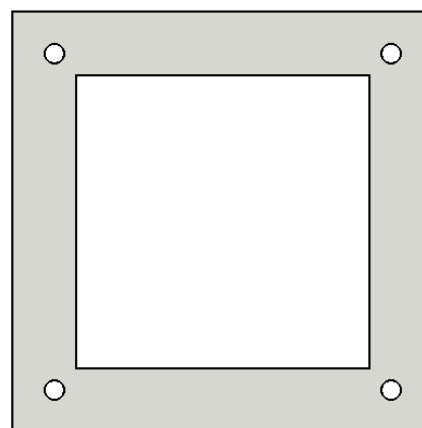


Figura 6.13 Modelo del sello de teflón.

De este tipo de juntas o sellos se utilizaran 22, veinte para las placas intermedias y las 2 restantes estarán en contacto con la placa final y el colector de corriente, ubicados en el ánodo y cátodo del apilamiento. Contempladas las dimensiones del apilamiento de celdas y de los componentes que la integran, se muestran una imagen del apilamiento ensamblado.

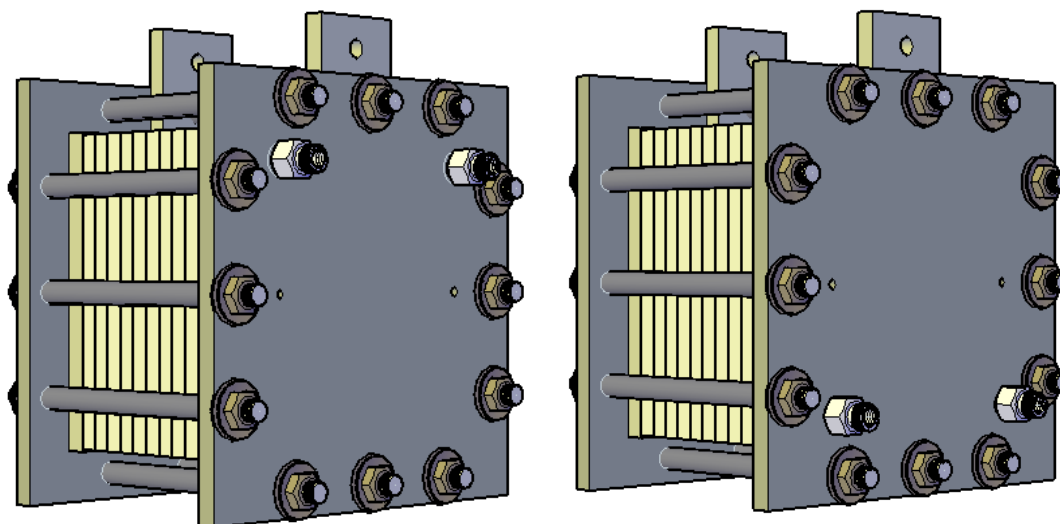


Figura 6.14 Modelo 3D de la pila en perspectiva. (ánodo-cátodo).

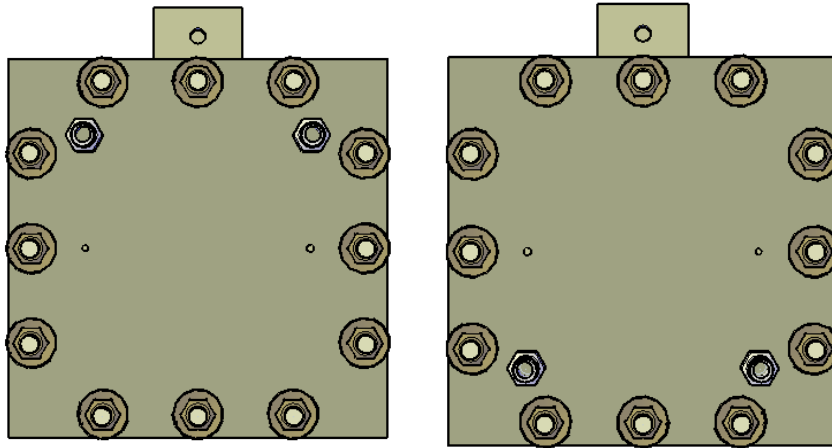


Figura 6.15 Modelo 3D de la pila de combustible. Vista frontal y posterior.

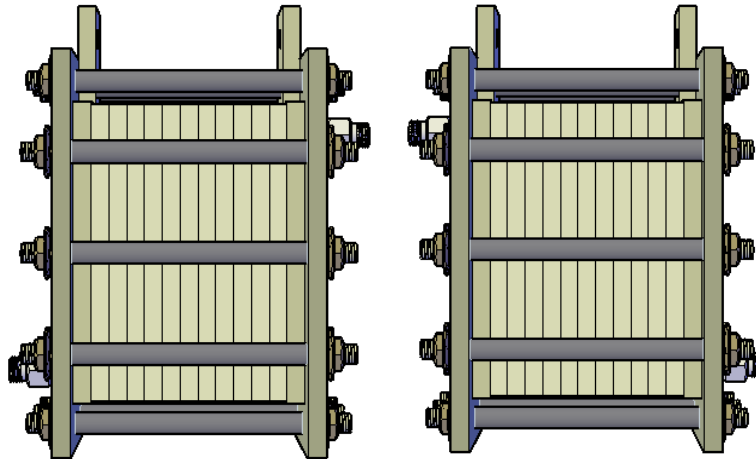


Figura 6.16 Modelo 3D de la pila de combustible. Vista izquierda y derecha.

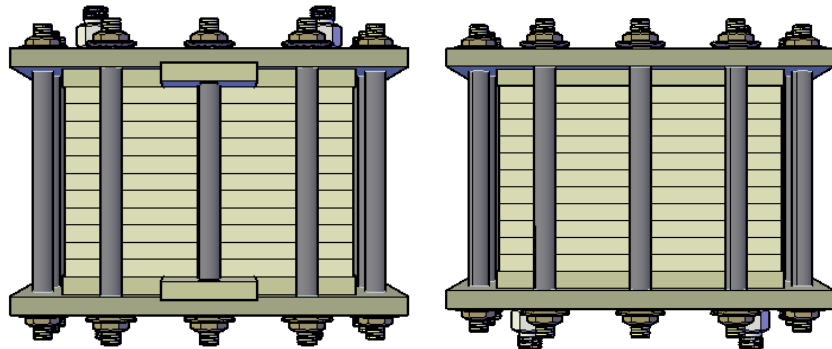


Figura 6.17 Modelo 3D de la pila de combustible. Vista superior e inferior.

7.7 Sistema de fijación

Una vez que se tienen todos los elementos y componentes para lograr contener mecánicamente al apilamiento de celdas, podremos determinar el apriete necesario. Todos los componentes del apilamiento: MEA, sellos, placas bipolares, electrodos y tapas deben unirse de alguna manera con la suficiente fuerza de contacto para evitar que los gases reactantes se fuguen, así como para minimizar la resistencia entre las distintas capas. Esto se consigue generalmente por una configuración en “sándwich”, unidas entre sí por medio de tornillería colocada en los extremos del apilamiento.

El apriete necesario para prevenir posibles fugas entre las diferentes capas va a depender de los materiales de fabricación y del diseño, tanto unos como otros difieren ligeramente según el fabricante. Pero en cualquier caso, se puede hacer una estimación bastante aproximada de la fuerza de apriete necesaria, de acuerdo con la siguiente ecuación y en función de los parámetros de los que depende.

Ecuación 6.4

$$T = \frac{FK_b D_b}{N_b}$$

Dónde:

T = Par de apriete. (Lbf · pie)

F = Fuerza de apriete del tornillo. (Lbf)

K_b = Coeficiente de fricción (0.20 para tornillos secos y 0.17 para lubricados)

D_b = Diámetro nominal del tornillo. (pie)

N_b = Número de tornillos.

Es importante mencionar que exceso de apriete del apilamiento puede ser tan perjudicial como un defecto, si se deja demasiado suelto, existe la posibilidad de riesgo en fugas, y si está demasiado apretado, pueden producirse problemas eléctricos. Además, si se llega el caso de deformar las capas de apoyo o las bipolares, no solo se perderá sujeción, sino que la curva de polarización del generador electroquímico aparecerán enormes pérdidas por transporte de masa.

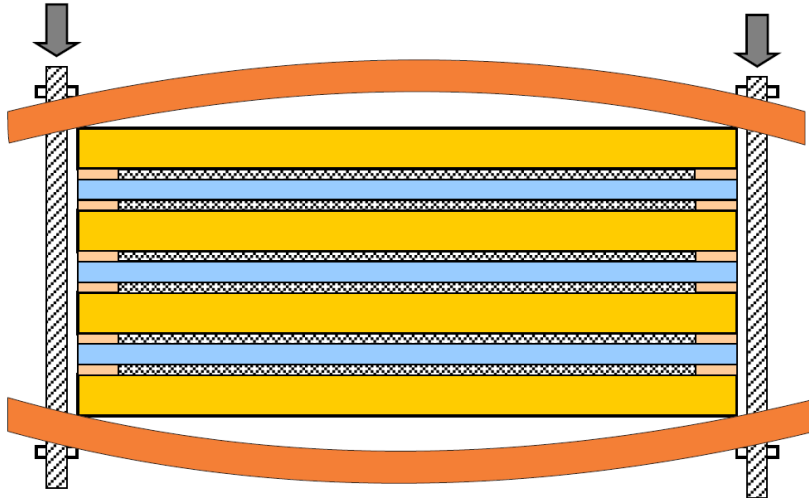


Figura 6.18 Esquema de deformación del apilamiento debido a un apriete excesivo.
(Aguirre, 2009)

Parte de las pérdidas resistivas de una celda de combustible, provienen del contacto entre las diferentes capas que la componen. Estas pérdidas se pueden determinar de manera experimental aplicando tensión al apilamiento y midiendo la caída que se produce; la resistencia eléctrica de todos los contactos entre las diferentes capas de la celda, son muy dependientes de la fuerza de apriete y, por lo tanto, determinan la magnitud de su resistencia eléctrica.

Hasta este apartado se concluye el diseño de nuestro prototipo de celda de combustible de hidrógeno tipo PEM, ahora continuaremos con la fabricación.

VIII FABRICACIÓN DEL APILAMIENTO TIPO PEM

En este capítulo se detallan los pasos para el desarrollo del apilamiento de celdas de combustible. Algunos de los componentes para el apilamiento no fueron fabricados, se han comprado, tal es el caso de los birlos, tuercas, arandelas y racores; además utilizaremos un ensamble membrana-electrodo (MEA) comercial puesto que el proceso de fabricación que implica costos elevados.

Para el proceso de fabricación en general, se han considerado los siguientes pasos:

- a) Descripción de la aleación como material base, denominada Aluminio 6061-T6.
- b) Dimensión de piezas en Auto-CAD: Hasta este punto del proyecto ya disponemos de modelos en CAD, estos expuestos en el apartado de diseño.
- c) Corte de placas de acuerdo a especificaciones planteadas.
- d) Rectificación y lijado: En esta operación se delimitan los cantos de cada pieza, además de librar la superficie a maquinado de imperfecciones y suciedades.
- e) Simulación de operaciones de mecanizado y taladrado: Para lograr este paso se usaran los códigos expuestos en la librería ANILAM integrado en la fresadora.
- f) Mecanizado y taladrado.
- g) Corte de sellos y adaptación de la MEA.
- h) Montaje de la pila.

8.1 Materia prima

El aluminio 6061-T6 es considerado hoy en día una de las aleaciones más prácticas, tiene como principales elementos aluminio, silicio y magnesio. Tiene buenas propiedades mecánicas, buen comportamiento frente a la corrosión, gran resistencia, buena tolerancia a los químicos y excelentes características de acabado, es ideal para la elaboración de piezas maquinadas y para trabajos que requieran buen acabado superficial.

Las condiciones naturales son un buen conductor de calor, buen conductor eléctrico, ligereza, nula toxicidad, no magnético y no produce chispa. La aleación 6061-T6 es la menos costosa y versátil del mercado en aleaciones tratables térmicamente, además de que puede ser revestida para ofrecer mayor resistencia a la corrosión.

8.1.1 Composición química

La proporción de aluminio debe oscilar entre el 95.85% - 98.56%, mientras que el resto de elementos de la aleación atiende a los márgenes establecidos en la siguiente tabla, sin que existan otros elementos (distintos a los señalados en la tabla) en proporciones superiores a 0.05% de forma individual ni el 0.15% en total.

Tabla 7.1 Proporciones de elementos que integran el aluminio 6061-T6.
(Wikipedia, Aluminio 6061, 2011)

Elemento	Mínimo (%)	Máximo (%)
Silicio	0.4	0.8
Hierro	0	0.7
Cobre	0.15	0.4
Manganeso	0	0.15
Magnesio	0.8	1.2
Cromo	0.04	0.35
Zinc	0	0.25
Titanio	0	0.15

La forma templada del aluminio 6061 presenta una resistencia máxima a la tracción de 290 MPa y un límite elástico de 241 MPa, otros valores que pueden alcanzarse son 310 MPa y 275 MPa respectivamente (MakeltFrom, 2013).

En formas de 6.35 mm o menor sección, la elongación es del 8% o más; en secciones mayores, la elongación ronda el 10%. El valor típico de conductividad térmica para la aleación 6061-T6 a 80°C se encuentra alrededor de los 152 W/K·m (Sheet., 2013).

La resistividad eléctrica para la aleación de aluminio 6061-T6 es 3.989823E-06 ohm·cm esta resistividad es típica en la aleación a una temperatura de 20°C. (Aluminum-Association, 2006)

8.2 Mecanizado

Teniendo a disposición la placa de aluminio, el proceso de fabricación será mediante la técnica de mecanizado que consiste en arrancar en forma de virutas o partículas el exceso de material de un semiproducto previamente concebido, utilizando maquinas-herramientas cortantes adecuadas, para conseguir la geometría deseada en la pieza.

El proceso de mecanizado de las placas de aluminio 6061-T6 se realizara mediante la fresadora vertical CNC de tres ejes de bancada fija.



Figura 7.1 Fresa marca LAGUN.



Figura 7.2 Mordaza de precisión.

El centro de mecanizado que se observa en la figura anterior es una maquina bajo comandos de programación por control numérico computarizado (CNC) ANILAM 5000M, y de acuerdo a sus características técnicas no habrá problemas para el área de mecanizado de las placas utilizadas en este proyecto.

8.2.1 Método de fijación

El objetivo de cada operación de mecanizado es conseguir un acabado uniforme, para ello es necesario una correcta fijación de las piezas en la mesa de trabajo de la fresadora, para esto se utiliza una mordaza de precisión (Fig. 7.2), la mordaza empleada es de base giratoria, montada sobre un plato circular graduado y es de accionamiento manual. Las características técnicas son: Ancho: 200 mm Altura de la boca: 100 mm Apertura máxima de la boca: 250 mm, Longitud de la mordaza: 450 mm Altura total: 150 mm Longitud total: 500 mm, Peso neto: 30 kg

Este sistema de sujeción nos garantiza que la carga y descarga de las piezas en la mesa de trabajo sean rápidas y precisas, de igual manera garantiza las repeticiones de las posiciones para cada pieza y su amarre con una rigidez suficiente; además el sistema de sujeción empleado también nos da la fiabilidad de que la herramienta de corte pueda realizar los recorridos durante las operaciones de desbaste sin colisionar con ningún utillaje anexo a la maquina CNC. Hasta este punto del proyecto disponemos de la descripción de la celda, componentes y maquinas-herramientas utilizados para la fabricación del apilamiento, ahora daremos paso a los métodos de maquinado y perforación de orificios para cada placa en particular.

8.3 Fabricación de las placas

Como primer paso realizaremos el corte y encuadrado de placas: inicial, final e intermedia.



Figura 7.3 Partición del aluminio para placas.

Lo siguiente es encuadrar cada pieza, esto se lograra con ayuda de una fresadora y un buril.



Figura 7.4 Acondicionamiento de la altura del buril y pieza a encuadrar.

Concluida la fijación de pieza y buril iniciamos el encuadre de los cantos para cada placa.

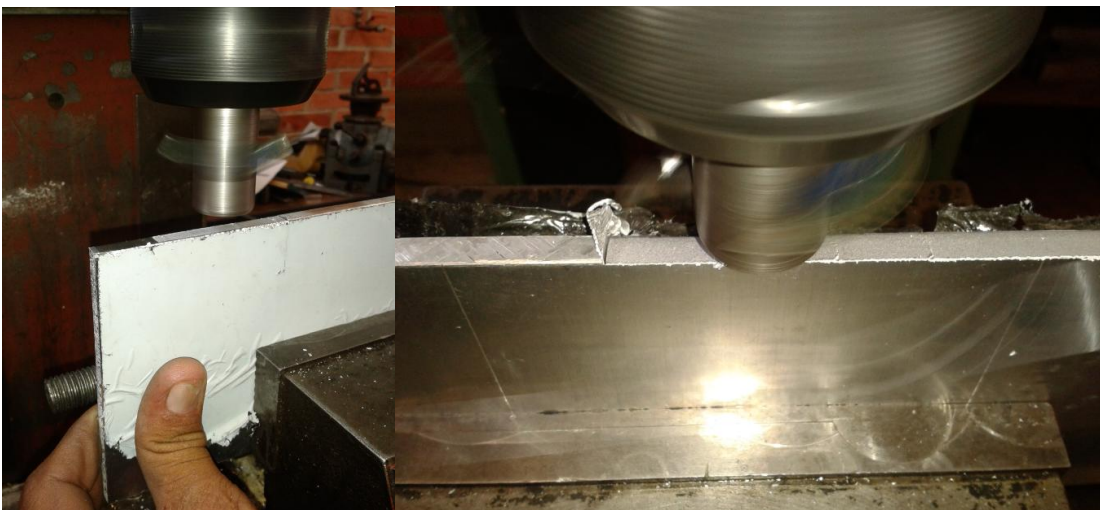


Figura 7.5 Encuadre de placas.

Por ultimo lijamos los cantos de cada pieza cortada para eliminar residuos y dejar el encuadre con superficie uniforme adecuada para montarlo sobre la prensa y proceder al maquinado de la misma.



Figura 7.6 Eliminación de imperfecciones en el canto de cada placa.

Con este paso concluimos el corte adecuado para la placa inicial, final e intermedia.



Figura 7.7 Aspecto final de las placas.

8.3.1 Mecanizado y taladrado en placa inicial

En primer lugar se realiza el modelo 3D de la placa, que se puede apreciar en la siguiente imagen.

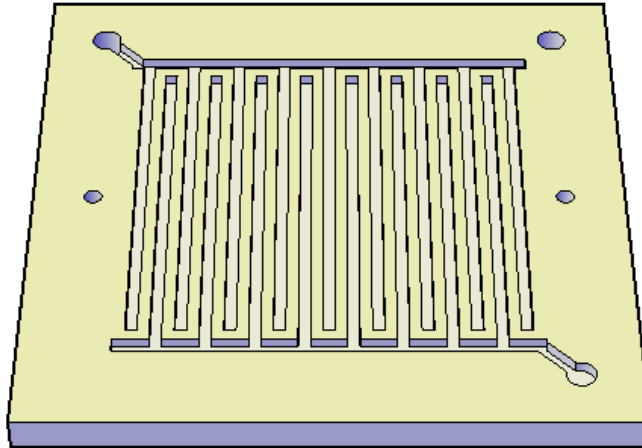


Figura 7.8 Diseño en AutoCAD de los canales de hidrógeno para placa inicial.

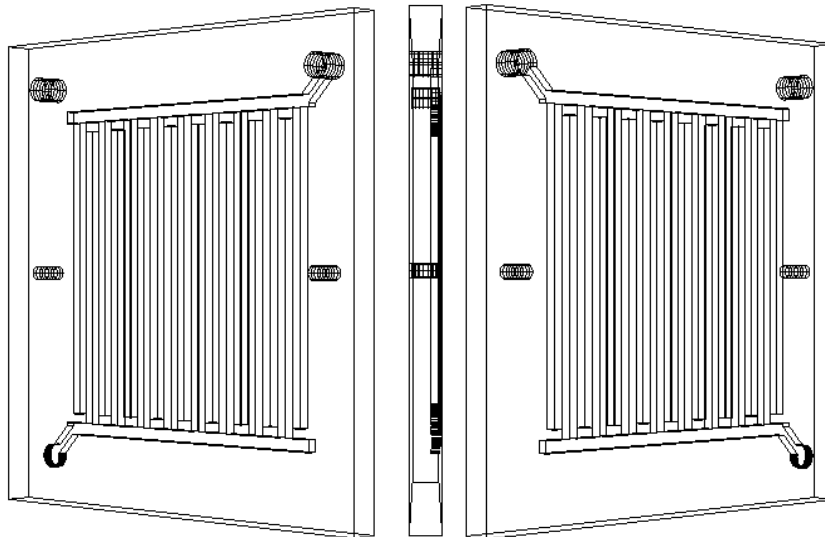


Figura 7.9 Estructura alámbrica placa inicial.

Con la ayuda del ordenador CNC ANILAM 5000M se simula el mecanizado de canales, para esta operación se indicó un desbaste sin acabado ya que la profundidad de corte es mínima, con esto garantizamos un acabado libre de imperfecciones.

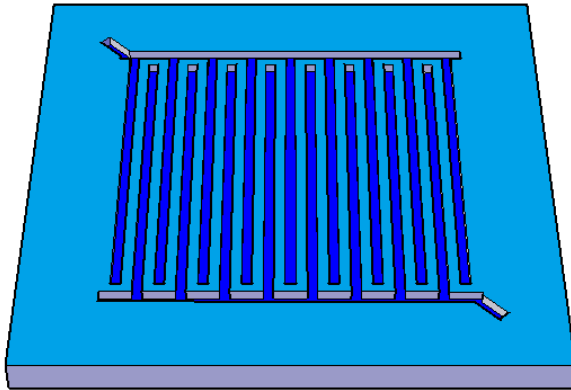


Figura 7.10 Simulación de mecanizado para placa inicial (M1).

Tabla 7.2 Parámetros de operación (M1).

Velocidad en XY	0.1 mm/s
Velocidad en Z	0.01 mm/s
Rotación del cortador	4200 rpm
Profundidad de corte	0.3 mm
Diámetro del cortador	2 mm
Profundidad total	2 mm
Tiempo de mecanizado	14 horas

Las condiciones de corte anteriores se consideran necesarias ya que a una velocidad de avance mayor el material podría adherirse al cortador causando daños en la superficie y contorno del canal.

Comprobado que el proceso de simulación es correcto, daremos paso al maquinado de la pieza en sí, iniciamos montando la pieza a maquinar sobre el sistema de fijación utilizando placas de precisión que dejaran ligeramente por debajo de la altura de la prensa la pieza a maquinar, seguidamente determinamos los límites de la pieza en el eje (x,y), enseguida ajustamos el cortador vertical en el cabezal de la máquina para establecer el cero pieza en el eje (z) e iniciamos el programa; esto es necesario para garantizar que el cortador se mantenga únicamente en el área interior de la placa, anulando cualquier posibilidad de que colapse con la prensa o cualquier otro elemento físico de la fresadora.



Figura 7.11 Maquinado de placa inicial.

Al concluir el mecanizado de la primera placa, el taladrado es el siguiente paso en la fabricación de placas de distribución de gases. Cabe destacar que con el CNC solo se puntuaron los centros de cada orificio de las placas debido a que no se dispone de utillaje necesario, por lo tanto se terminó el ciclo de perforación en un taladro que permite una mejor manipulación de la pieza.

Primeramente disponemos del modelo 3D para taladrado de orificios en placa inicial.

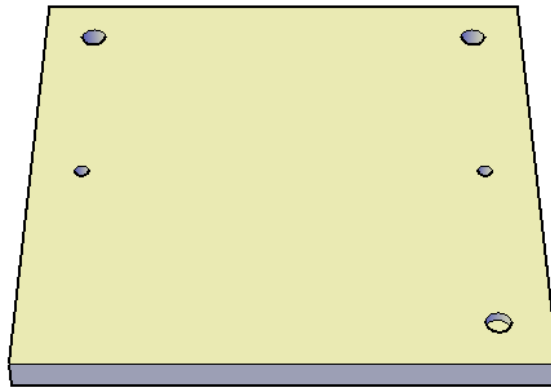


Figura 7.12 Diseño en AutoCAD de los orificios para placa inicial.

Lo siguiente es llevar a cabo la simulación de la pieza en taladrado de orificios.

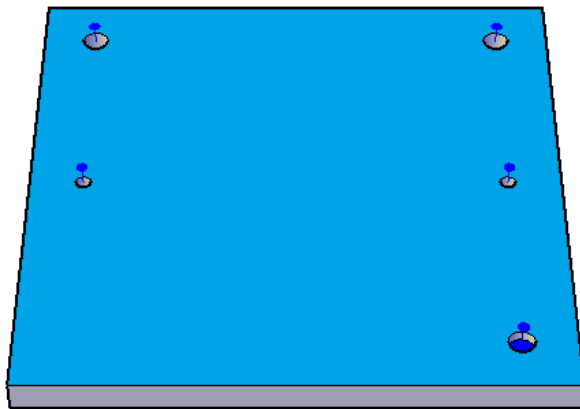


Figura 7.13 Simulación de taladrado en placa inicial (T1).

Tabla 7.3 Parámetros de operación T1.

Velocidad en Z	0.2 mm/s
Rotación	4200 rpm
profundidad de corte	2 mm
Permanecer al fondo	1 segundo
Tiempo de perforación	20 minutos
Herramienta	Broca de centro

Concluida la simulación procedemos a llevar a cabo la operación en la pieza en sí.



Figura 7.14 Puntuación y perforación de centros a barrenar en placa inicial.

Utilizando las dimensiones acotadas en el apartado de diseño utilizamos brocas con diámetro necesario para taladrar la placa, al finalizar la perforación de orificios realizamos un pulido mecánico para eliminar residuos e imperfecciones, con esta operación concluimos hasta este paso la fabricación de la placa inicial.



Figura 7.15 Aspecto final de la placa inicial. Vista (Frontal-Posterior).

8.3.2 Mecanizado y taladrado en placa final

Para esta operación, la metodología utilizada es idéntica a la expuesta en el apartado 7.3, una operación de desbaste.

Así mismo disponemos del modelo de la pieza a maquinar.

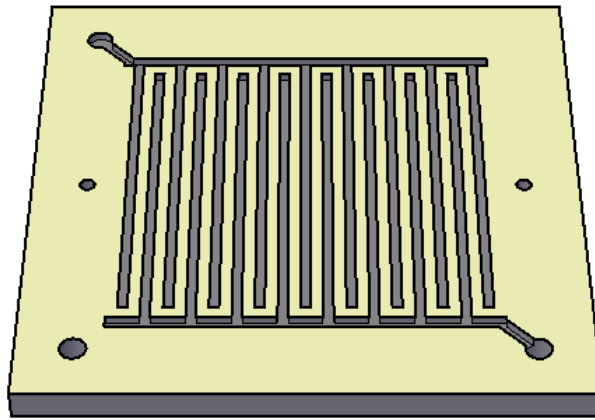


Figura 7.16 Modelo en AutoCAD de los canales de oxígeno para placa final.

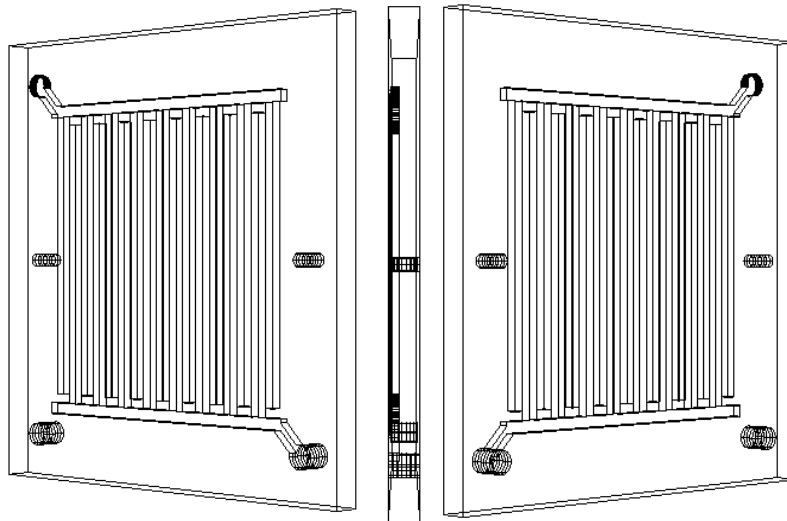


Figura 7.17 Estructura alámbrica de placa final.

Lo siguiente es simular el mecanizado de ranuras en la placa.

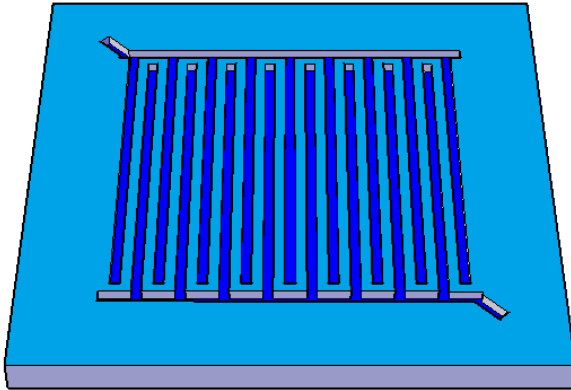


Tabla 7.4 Parámetros de operación M2.

Velocidad en XY	0.1 mm/s
Velocidad en Z	0.01 mm/s
Rotación del cortador	4200 rpm
Profundidad de corte	0.3 mm
Diámetro del cortador	2 mm
Profundidad total	2 mm
Tiempo de mecanizado	14 horas

Figura 7.18 Simulación de mecanizado para placa final (M2).

Una vez simulados el maquinado para esta pieza continuamos con el mecanizado en la pieza en sí. De igual manera damos seguimiento a la metodología del apartado 7.3, determinando límites en los ejes (x, y, z) sobre la placa final montada en la prensa.

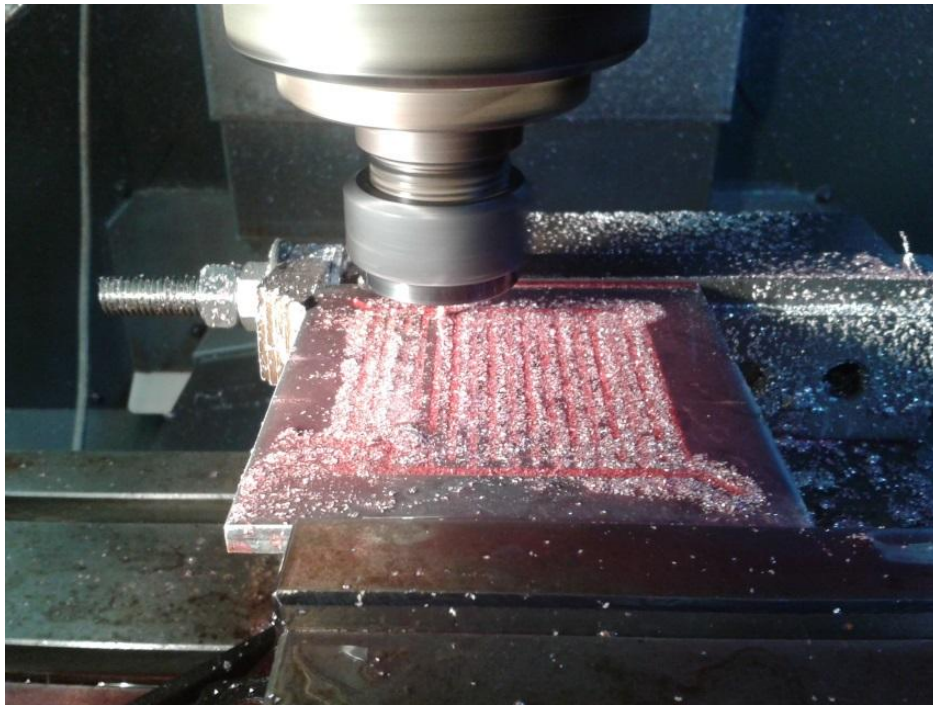


Figura 7.19 Mecanizado de placa final.

Lo siguiente es taladrar los orificios de la placa final, para ello contamos con el modelo 3D para taladrado de la placa inicial.

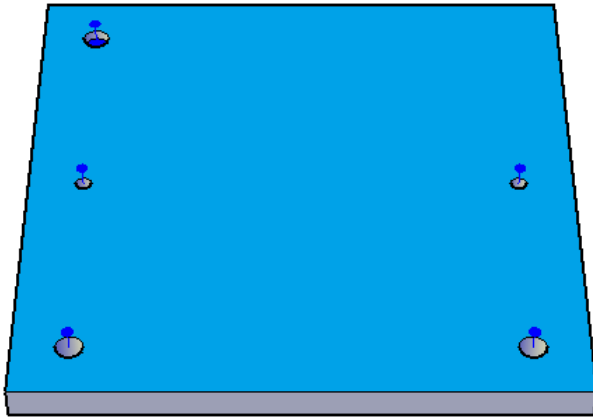


Tabla 7.5 Parámetros de operación T2.

Velocidad en Z	0.2 mm/s
Rotación	4200 rpm
profundidad de corte	2 mm
Permanecer al fondo	1 segundo
Tiempo de perforación	20 minutos
Herramienta	Broca de centro

Figura 7.20 Simulación de taladrado en placa final (T2).

Comprobada la correcta simulación, correremos la programación sobre la pieza específica, como primer paso puntuamos los centros de cada orificio y después se taladran en la placa.

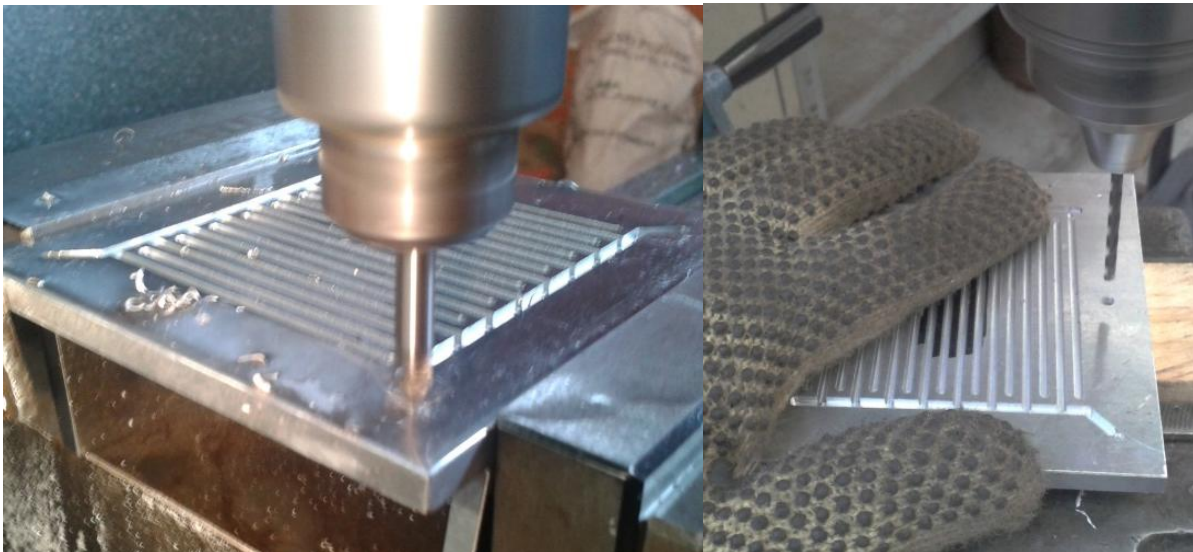


Figura 7.21 Taladrado de orificios en placa final.

Por ultimo lijamos la pieza, esto para eliminar imperfecciones de mecanizado, taladrado y engrasado. Con esto terminamos la fabricación de placa final.



Figura 7.22 Aspecto de la placa final. Vista (Posterior-Frontal).

8.3.3 Mecanizado y taladrado en placas intermedias

Para llevar a cabo este paso, expondremos el modelo 3D de la placa bipolar en la que podremos observar los canales por ambos lados de la placa.

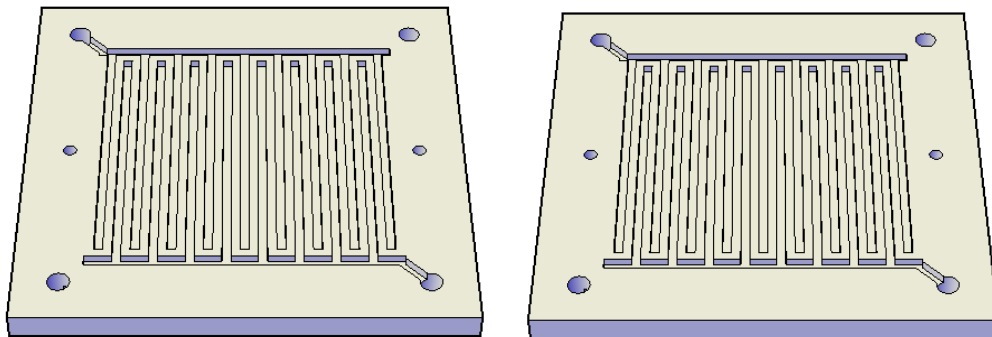


Figura 7.23 Modelo 3D para placas intermedias.

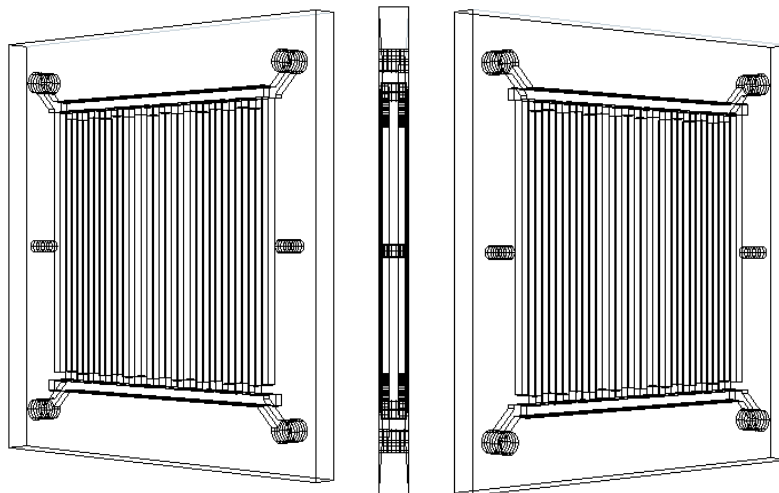


Figura 7.24 Estructura alámbrica placa bipolar.

En perspectiva las placas se muestran con una misma configuración, sin embargo su función es diferente ya que por un lado de la placa suministra hidrógeno y por el otro oxígeno.

Lo siguiente en la fabricación de este componente es simular el maquinado para cada lado de la pieza a maquinar.

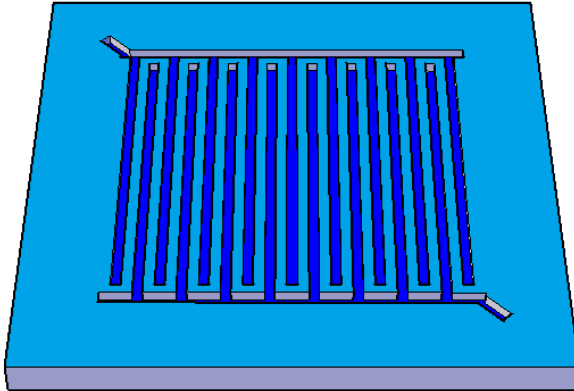


Figura 7.25 Simulación mecanizado para placas intermedias (M3).

Tabla 7.6 Parámetros de operación M3.

Velocidad en XY	0.1 mm/s
Velocidad en Z	0.01 mm/s
Rotación del cortador	4200 rpm
Profundidad de corte	0.3 mm
Diámetro del cortador	2 mm
Profundidad total	2 mm
Tiempo de mecanizado	28 horas

Una vez concluida la simulación, correremos el programa sobre la placa bipolar, no sin antes haber determinado los límites de la pieza en los ejes (x, y, z), metodología ya expuesta en el apartado 7.3.

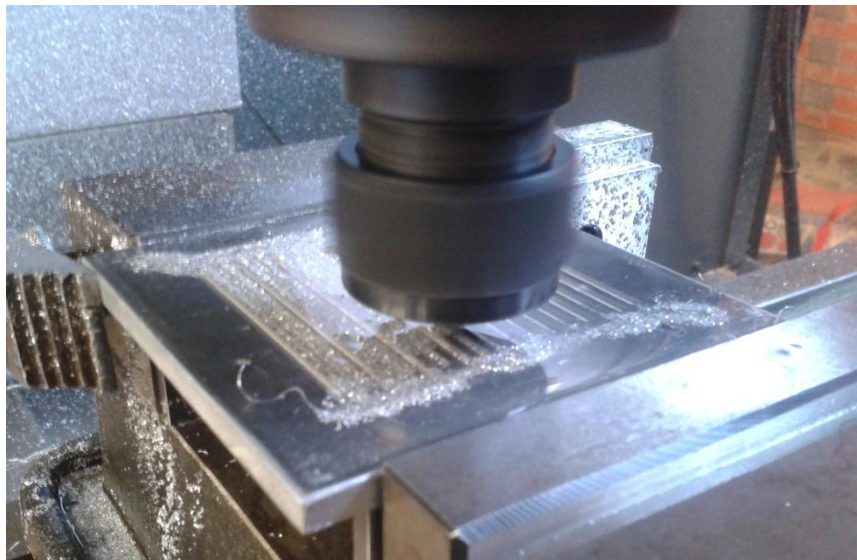


Figura 7.26 Maquinado de placa intermedia.

Es importante mencionar que para el maquinado de canales de hidrógeno es preciso dar vuelta a la placa y especificar parámetros anteriormente descritos, esto necesario para continuar con el desbaste de material y obtener la configuración en canales especificada en el apartado de diseño.

Enseguida continuamos con el taladrado de orificios de placas bipolares, para ello tomamos en cuenta el modelo en 3D para placa bipolar.

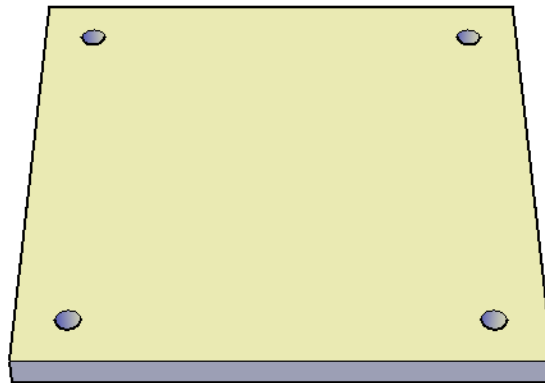


Figura 7.27 Diseño en CAD de orificios en placa intermedia.

Seguidamente simulamos las perforaciones en el modelo para placa bipolar.



Figura 7.28 Simulación de taladrado en placa intermedia (T3).

Concluida la simulación se procede a la perforación de la placa.

Tabla 7.7 Parámetros de operación T3.

Velocidad en Z	0.2 mm/s
Rotación	4200 rpm
profundidad de corte	2 mm
Permanecer al fondo	1 segundo
Tiempo de perforación	20 minutos
Herramienta	Broca de centro

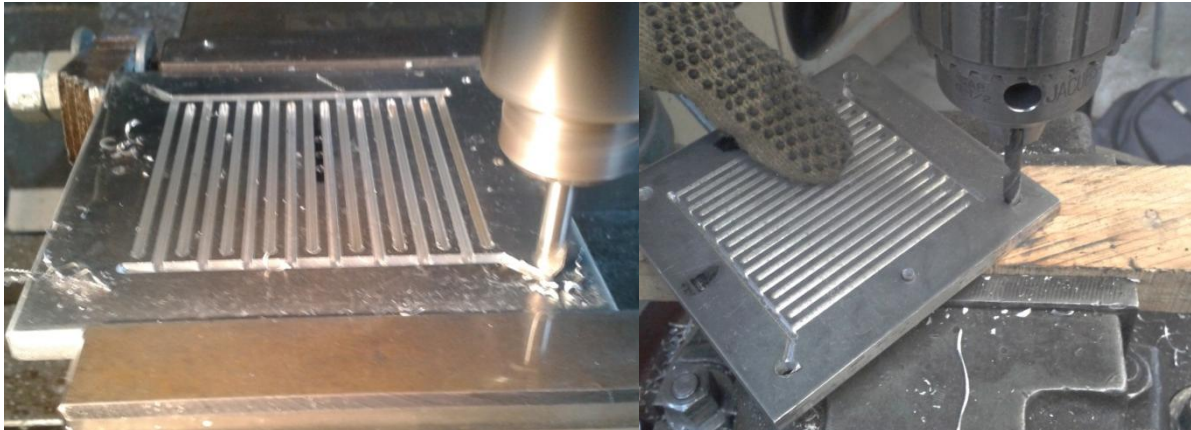


Figura 7.29 Puntuación-perforación de orificio en placa bipolar.

Hasta esta sección se concluye la fabricación de placas bipolares.



Figura 7.30 Aspecto final de placa bipolar. Vista (Frontal-Posterior).

La metodología descrita en este apartado se repetirá hasta alcanzar el número de placas bipolares necesarias para obtener la potencia de salida en el apilamiento de celdas establecida en el apartado de diseño.

8.4 Fabricación de las tapas

Al inicio del capítulo se especificó que el material base para la fabricación de la celda de combustible sería aluminio 6061-T6, así que es material adecuado para sostener mecánicamente al cuerpo de la celda.

En primer lugar se realiza el modelo 3D de las tapas.

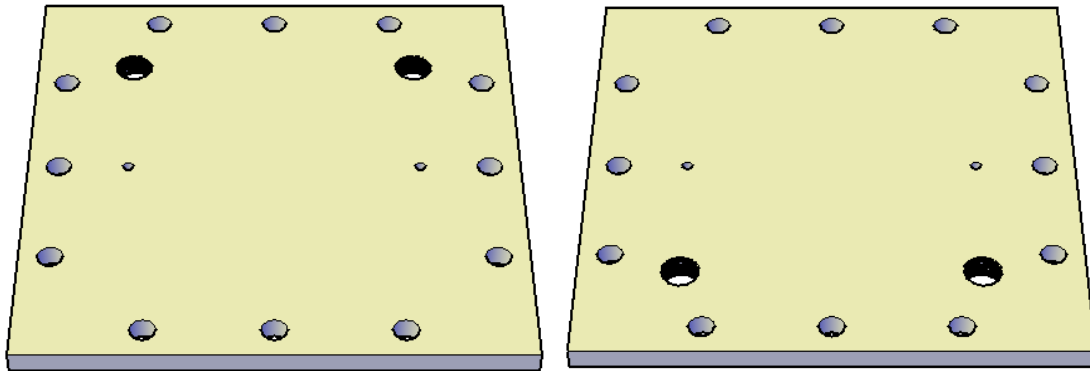


Figura 7.31 Diseño de tapa inicial en AutoCAD.

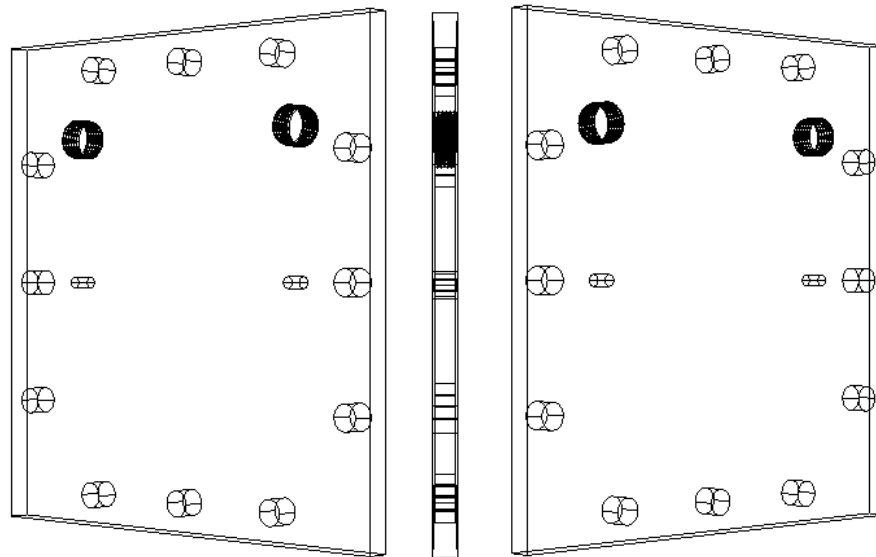


Figura 7.32 Ejemplo de estructura alámbrica en tapas.

El paso siguiente es la simulación de taladrado y roscado en la tapa.

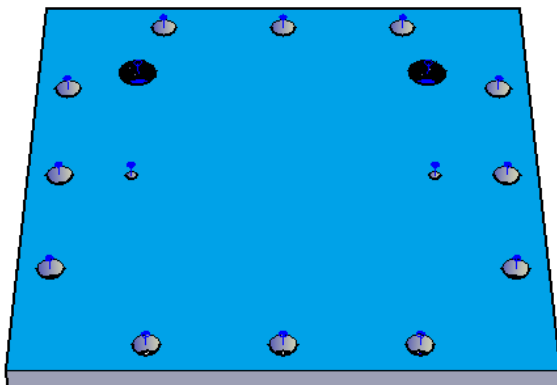


Figura 7.33 Simulación de orificios en tapa inicial y final (Tf).

Tabla 7.8 Parámetros de operación Tf.

Velocidad en Z	0.2 mm/s
Rotación	4200 rpm
profundidad de corte	2 mm
Permanecer al fondo	1 segundo
Tiempo de perforación	60 minutos
Herramienta	Broca de centro

Lo siguiente es taladrar y roscar de tapa inicial. Para lograr el taladrado indicado se puntúan los centros de los orificios pasantes a las placas, utilizando una broca de centro comenzamos la operación de taladrado.

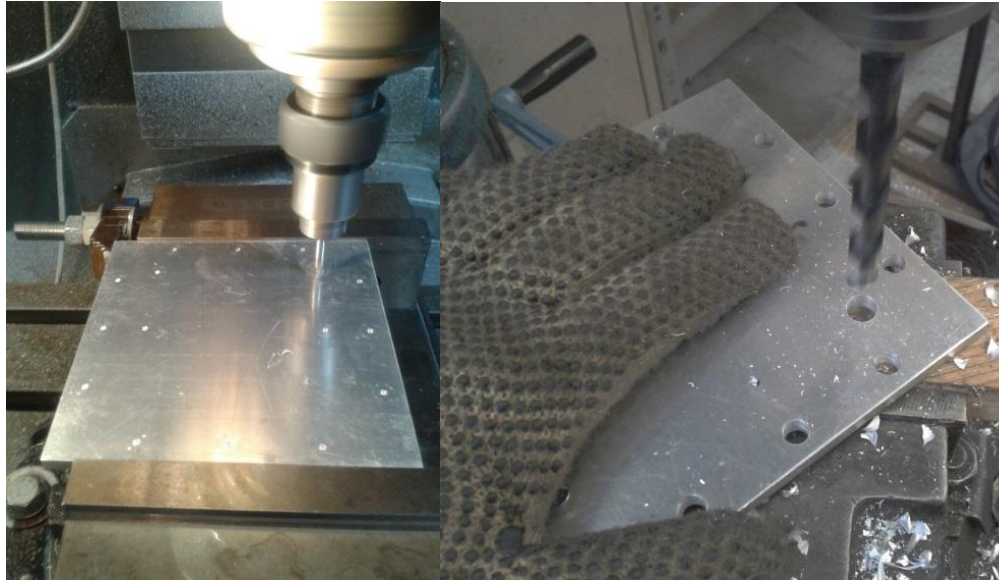


Figura 7.34 Perforación de orificios pasantes en tapa inicial.

Previo a la imagen 7.35 utilizamos un cortador macho de roscar para realizar la rosca donde se alojara el racor, que servirá para suministrar el combustible a la pila y conectar el apilamiento a la estación de pruebas. Con esto concluimos la fabricación de la tapa inicial.



Figura 7.35 Método de roscado para tapas.

Las dimensiones y condiciones para fabricación de tapas son las mismas, simplemente invertimos la placa para obtener la configuración deseada.

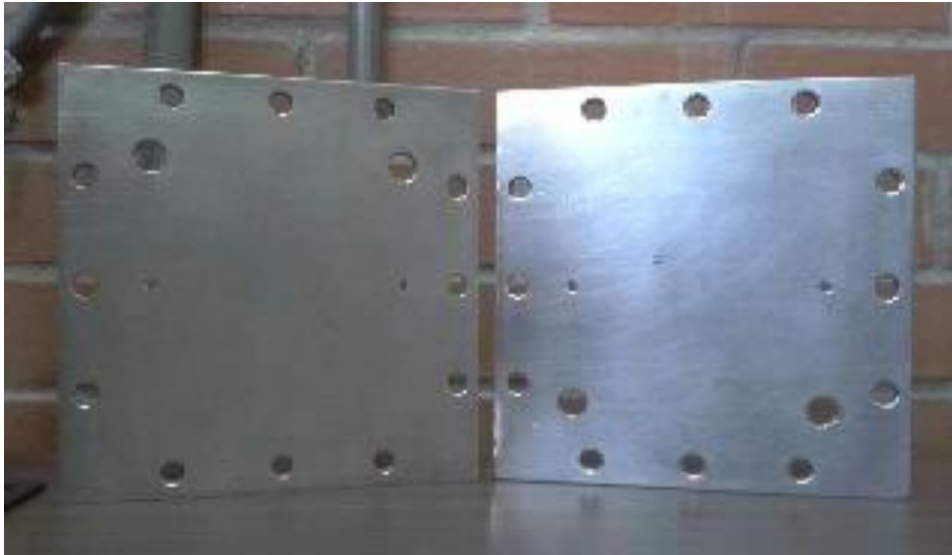


Figura 7.36 Aspecto final de las tapas.

8.5 Fabricación de electrodos

Al igual que los componentes anteriormente descritos, la fabricación de los dos electrodos que servirán como colectores de corriente en el apilamiento de celdas, serán de aluminio 6061-T6 y para especificar dimensiones podremos consultar el apartado de diseño donde se muestran especificaciones suficientes. La metodología para llevar a cabo este proceso se basa en las mismas operaciones que se demostraron en el apartado 7.3 del presente capítulo.

Proceso “e” (Apartado 7). Simulación de operaciones de mecanizado y taladrado. Como primer paso utilizaremos el modelo 3D ilustrando la posición de cada orificio sobre el colector.

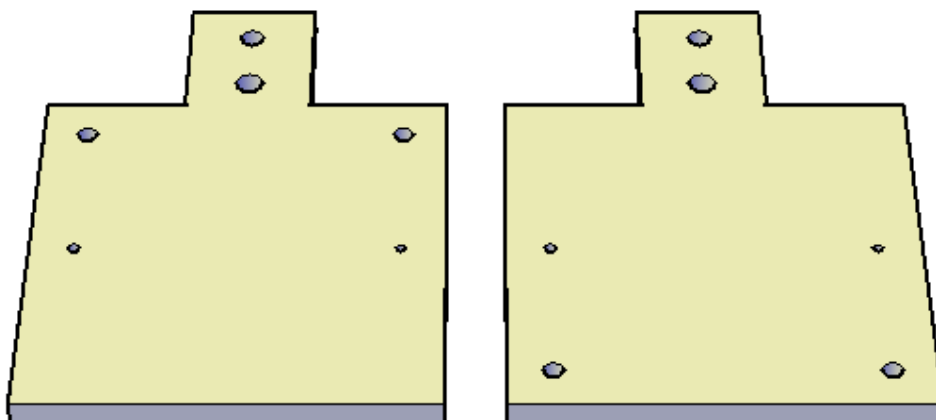


Figura 7.37 Diseño en CAD de los colectores de corriente.

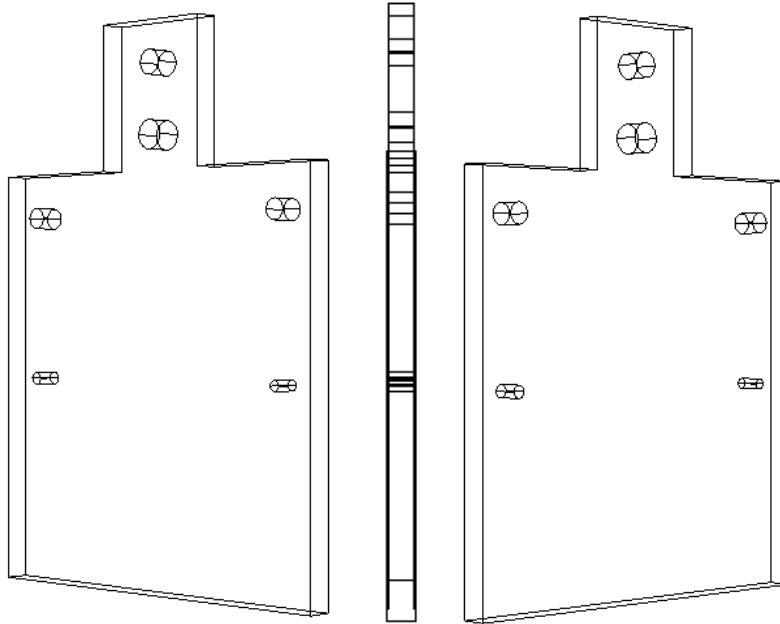


Figura 7.38 Ejemplo de estructura alámbrica del electrodo.

Lo siguiente es la simulación de taladrado con ayuda de ANILAM5000M. Cabe destacar que la simulación es únicamente para puntuar los centros de cada orificio, posteriormente se hace uso de un taladro con brocas correspondientes a cada diámetro a perforar.

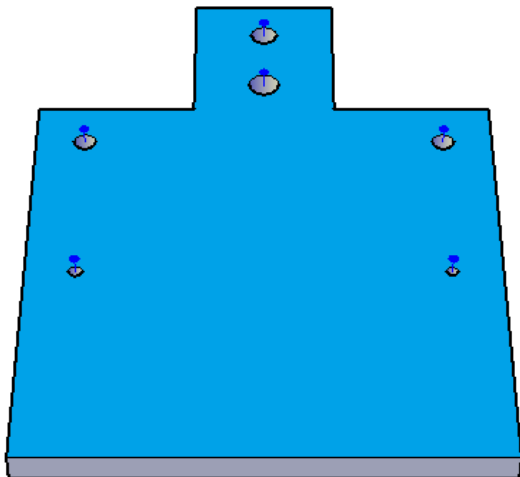


Figura 7.39 Ejemplo de simulación de taladrado en colector (Tc).

Tabla 7.9 Parámetros de operación Tc.

Velocidad en Z	0.2 mm/s
Rotación	4200 rpm
profundidad de corte	2 mm
Permanecer al fondo	1 segundo
Tiempo de perforación	30 minutos
Herramienta	Broca de centro

Ya comprobada la simulación corremos el programa sobre cada colector, esto para puntuar los centros de cada orificio a perforar.

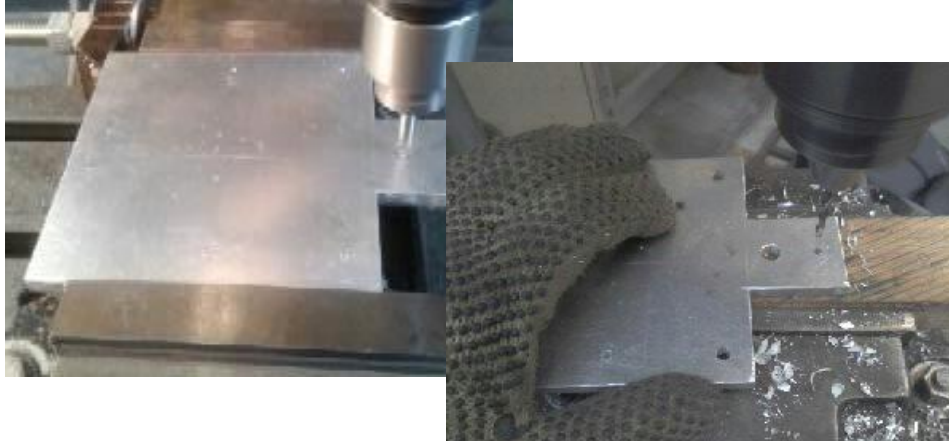


Figura 7.40 Centros para perforación de orificios pasantes en electrodo.

Hasta este punto disponemos de las placas necesarias para lograr un apilamiento.



Figura 7.41 Aspecto final del electrodo.

8.6 Fabricación de sellos

Existe en la literatura las especificaciones recomendadas para el espesor de sellos en celdas PEM, ya que es un componente que influye en el rendimiento del sistema, las dimensiones deben ser ligeramente mayores a los difusores de gas, entre 200 y 400 μm , los cortes deben ser precisos para no afectar el contacto eléctrico entre difusor y placas (Morales, Julio 2004); para ello se cuenta con una lámina de teflón virgen de 1.20 x 1.20 metros, y un espesor de 0.4 mm, de igual manera las dimensiones de área se especifican en el apartado de diseño. El único proceso de fabricación para este componente es partir la lámina de teflón utilizando

un cúter, después de cortar las piezas necesarias se perforaron colocándolas una encima de otra, para ello se empleó un taladro, esto considerado conveniente para el contorno de cada orificio.

8.7 Ensamble de la pila de combustible

Es importante en esta fase el uso de guantes y mascarilla, esto por la sensibilidad de la MEA, ya que el monóxido de carbono es muy perjudicial para el platino e inhibe su poder como catalizador.

Para lograr un apilamiento correcto disponemos de 11 pasos sencillos que servirán como método de ensamble y facilitaran el trabajo de unión de componentes.

Proceso de ensamble:

1. Tomamos la tapa inicial encargada del suministro de reactantes a la pila.
2. Introducimos las varillas de plástico en los orificios correspondientes al diámetro.

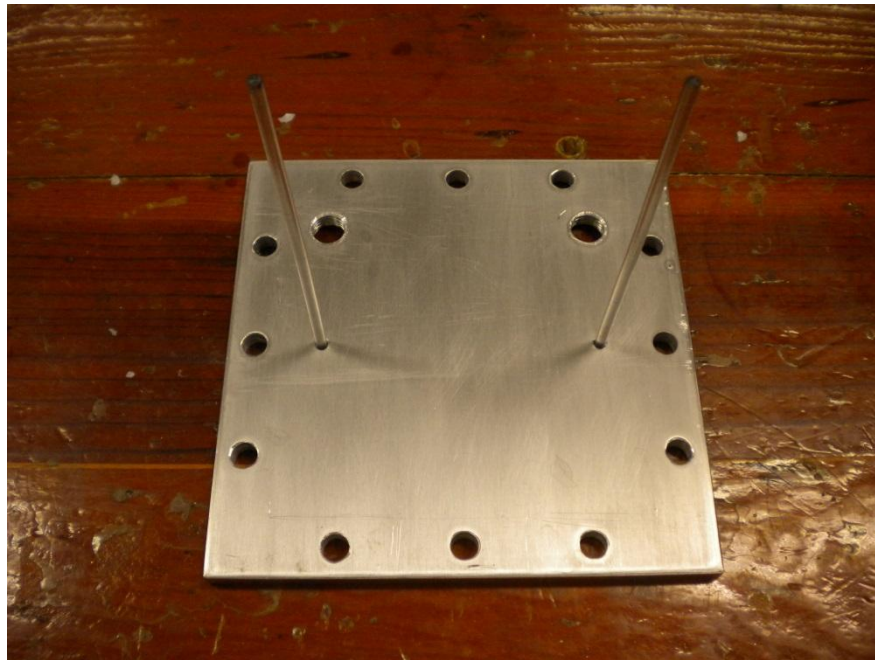


Figura 7.42 Colocación de guías en tapa inicial.

3. Posteriormente se introduce un sello de teflón.

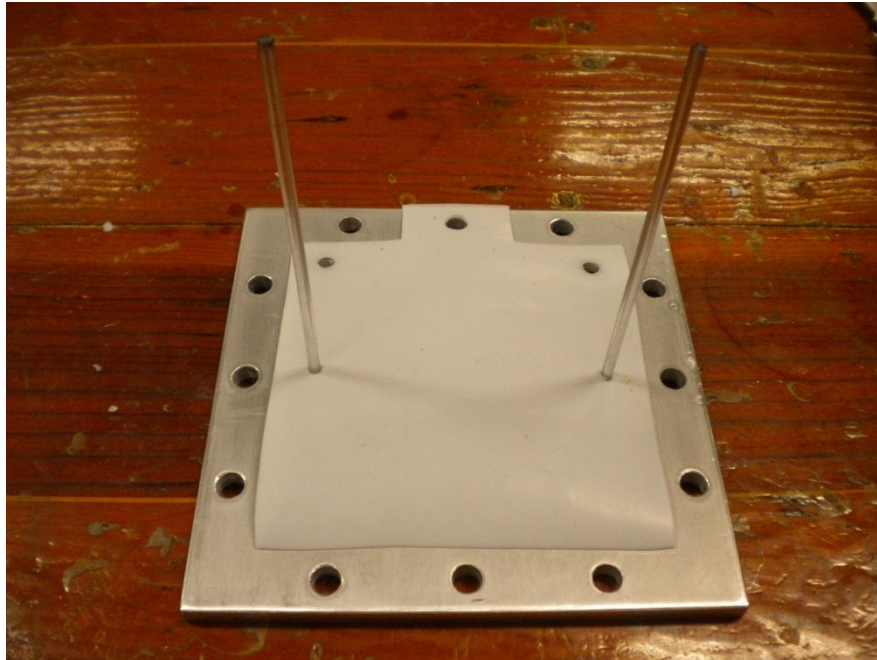


Figura 7.43 Colocación de teflón.

4. Lo siguiente es ajustar el colector de corriente que servirá como ánodo...

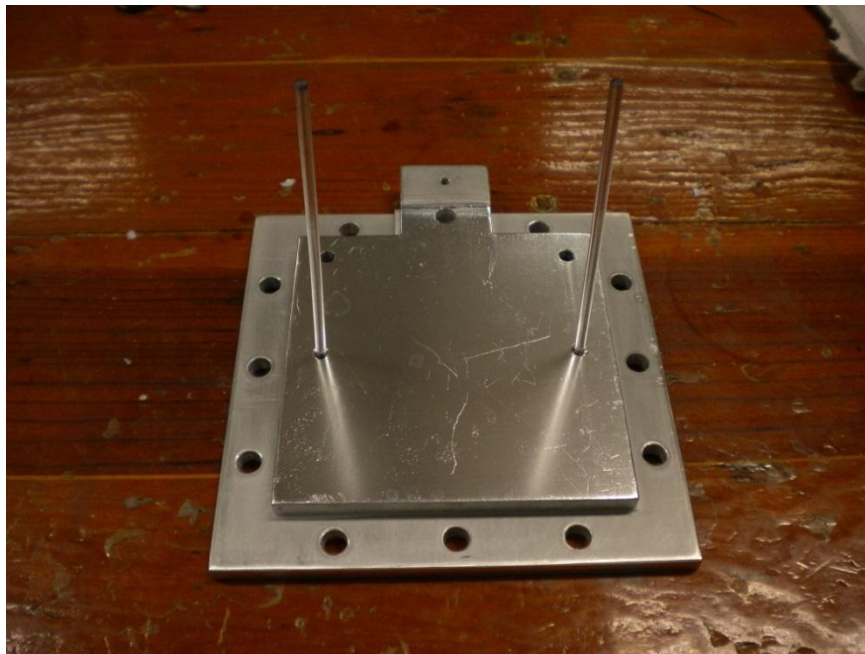


Figura 7.44 Colocación de electrodo.

5. Ubicamos la placa inicial y procedemos a fijarla por encima del colector.

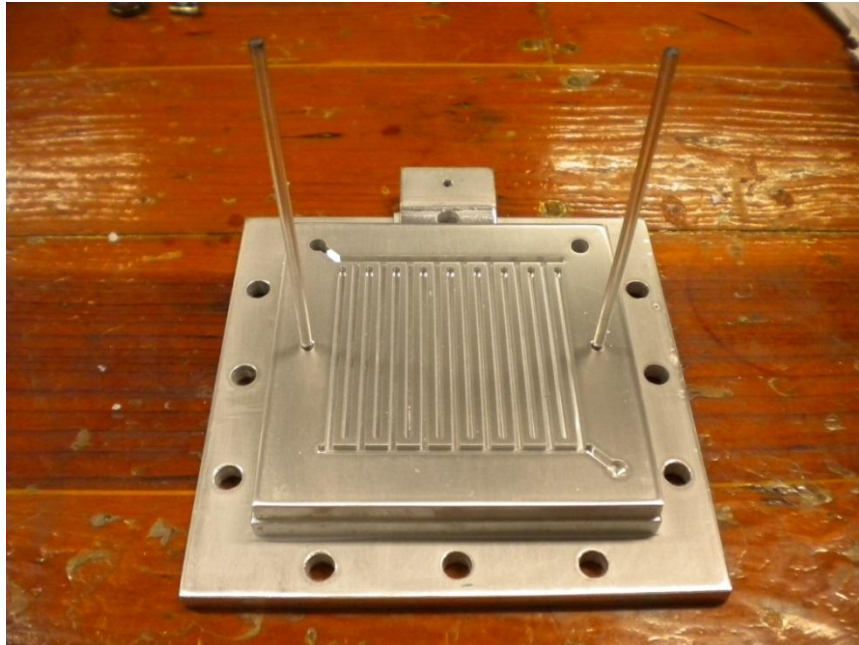


Figura 7.45 Colocación de placa inicial.

6. Enseguida colocamos la pieza de teflón correspondiente a la placa inicial.

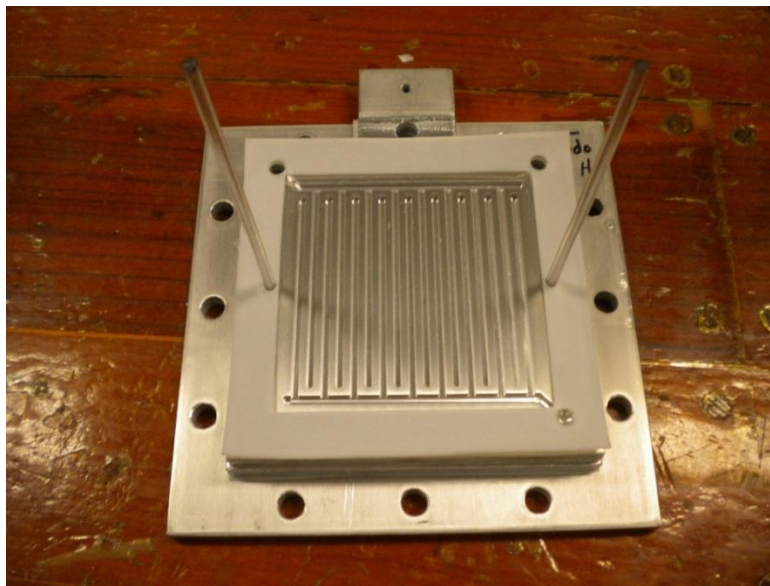


Figura 7.46 Colocación de teflón.

7. Seguidamente y con mucha precaución se introduce una MEA, esto porque es un elemento frágil y con facilidad de contaminación, además difieren sus lados ya que uno de ellos corresponde al ánodo y el otro al cátodo.

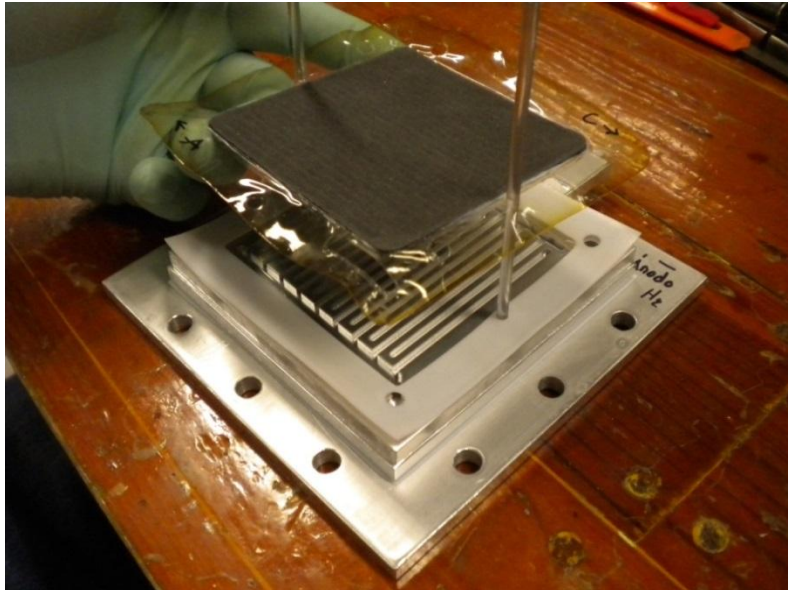


Figura 7.47 Colocación de MEA.

8. A continuación colocamos un sello más de teflón, haciendo pasar nuevamente las varillas de plástico por el interior de los agujeros.

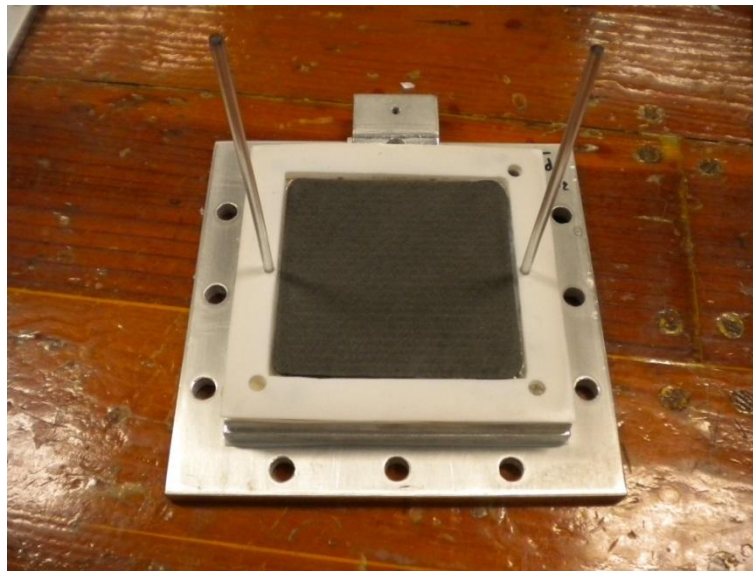


Figura 7.48 Colocación de sello.

9. Lo siguiente es montar una placa intermedia o bipolar colocando los canales de circulación de oxígeno por encima de la capa difusora de la MEA, dejando nuevamente en la superficie de la placa los canales de circulación de hidrógeno.

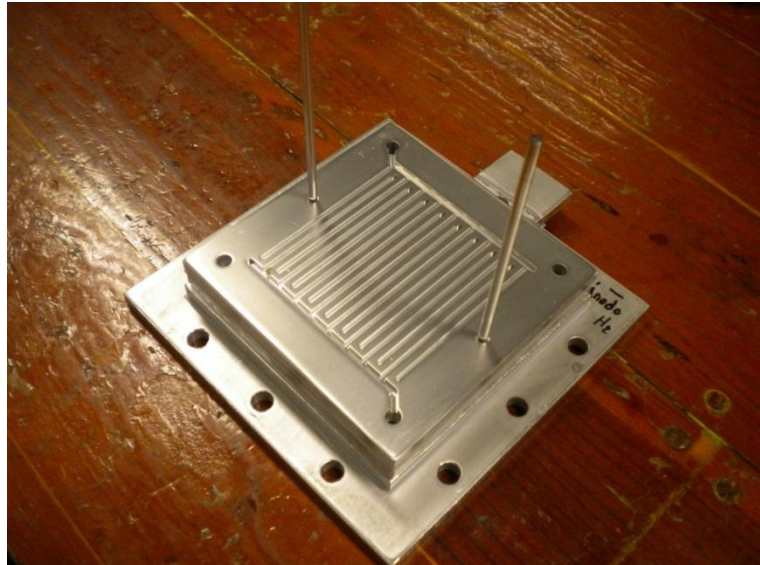


Figura 7.49 Colocación de placa bipolar.

10. Repetimos los pasos anteriores hasta lograr montar las placas intermedias y la tapa final encargada de la evacuación de residuos, producto de los gases reactantes.

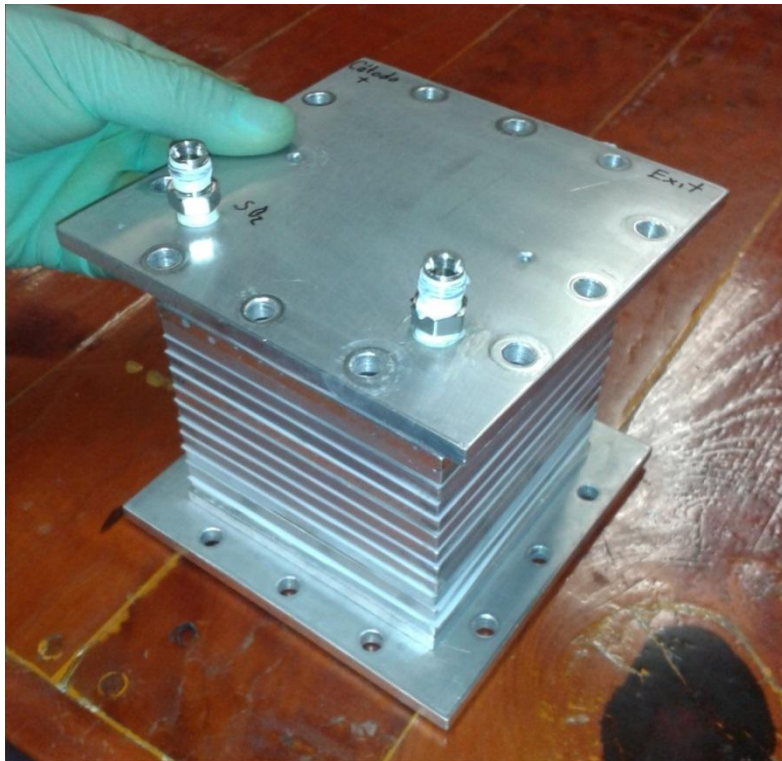


Figura 7.50 Colocación de tapa final.

Una vez montados todos los componentes intermedios, hay que asegurarse de que todos los elementos estén bien colocados, ya que en ocasiones puede quedar un sello por encima de la MEA y dejar un espacio libre que podría causar problemas en la evaluación de la pila.

Para evitar esto es suficiente con apretar el apilamiento y mediante una inspección visual comprobar que todo está correcto.

De esta manera completamos la primera y más importante fase del ensamble de la pila.

11. Por ultimo introducimos los birlos, arandelas, tuercas y racores correspondientes a cada orificio ubicado en la tapa, y haciendo uso de la llave de torque ajustamos la fuerza de apriete a $(8.5 \text{ Lbf} \cdot \text{pie})$ de acuerdo a la ecuación 6.4.

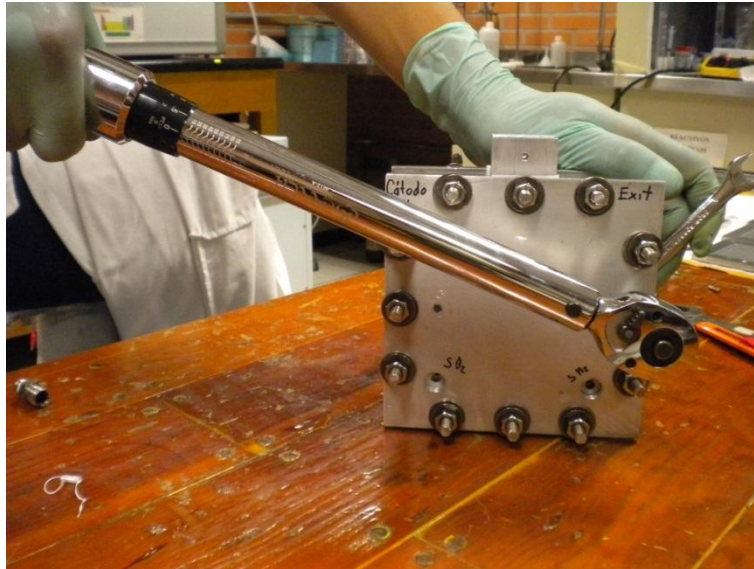


Figura 7.51 Aplicación de fuerza de apriete.

Aquí finaliza el ensamble de la pila de combustible y su aspecto final es el siguiente:



Figura 7.52 Aspecto final de la pila.

IX PRUEBA DE FUNCIONAMIENTO

En este apartado se lleva a cabo la caracterización de la curva de polarización de la pila de combustible, donde se llevan a cabo unas pruebas de funcionamiento básicas con la finalidad de comprobar que la pila de combustible funciona y cumple con las especificaciones y el diseño. Para la prueba de funcionamiento se cuenta con la estación de pruebas FTC 2000 al igual que tanques de almacenamiento de gas H_2 y O_2 de alta pureza. Las primeras actividades, en vía de determinar experimentalmente los parámetros característicos de la celda consisten en desarrollar algunos procedimientos de verificación y ajuste de las condiciones de operación de la celda PEM.

a) Ensamble de la celda

Hasta este punto contamos con todos los elementos correctamente posicionados en la pila de combustible, esto necesario para evitar fuga o cruce de reactivos. Posteriormente se coloca cada birlo, juego de arandelas y tuercas y se aplica de forma homogénea un apriete de 8.5 lbf · pie.

b) Verificación de ausencia de fugas

Una vez que la celda ha sido ensamblada, se verifica que no existan fugas ni cruce de reactivos y mediante una inspección visual lo comprobamos para el sistema de suministro de gases, de control de flujo másico, humidificador, de generación eléctrica y control de carga.

c) Ajuste de temperatura de operación

Es necesario asegurar que la temperatura de operación de la celda sea la adecuada, por lo cual, se hace uso de un controlador de temperatura de reactantes (Incluido en Humidificador HSA), que incluye calentadores acoplados, termopares y ventilación forzada por convección.

Una vez cumplidos estos requisitos, se realizó una prueba con un intervalo de temperatura entre gases que va desde 30 hasta los 50°C y a una humedad del 30%, con incrementos de flujo másico de 50 hasta alcanzar 100 scc/m (centímetro cúbico estándar por minuto).

9.1.1 Técnicas experimentales de medición

De acuerdo con los parámetros utilizados, es posible aplicar alguna técnica experimental de medición específica según (Greef, 1990), tal como:

a) Técnicas en el equilibrio

En este tipo de experimentos, las mediciones se realizan cuando la reacción en los electrodos se encuentra en condiciones de equilibrio o es ligeramente perturbada del equilibrio mediante la aplicación de una señal de pequeña amplitud. Las técnicas más comunes son: potenciometría y amperometría; las cuales pueden ayudar a la determinación de algunas propiedades termodinámicas, por ejemplo: solubilidad de los productos, coeficientes de actividad y potenciales de equilibrio.

b) Técnica de estado estacionario

En estas técnicas de experimentación, el dispositivo o sistema no necesariamente debe encontrarse en condiciones de equilibrio, ya que la respuesta ante una perturbación se mide únicamente después de que ha llegado a estabilizarse en el tiempo. Las técnicas más comunes son: barrido de potencial, voltametría, polarografía, coulometría y electrodos giratorios.

c) Técnicas de estado transitorio

En estas técnicas experimentales, el sistema es perturbado de sus condiciones de equilibrio o estado estacionario, para obtener información acerca de su relajación en el dominio del tiempo hasta alcanzar nuevas condiciones de estado estacionario. Ejemplos típicos de estas técnicas son: cronoamperometría, cronocoulometría, cronopotenciometría, interrupción de corriente y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Las técnicas experimentales usadas, y su aplicación en este trabajo de tesis fueron:

1) Técnica de equilibrio, específicamente la técnica potenciométrica, la cual permitió determinar el valor del potencial en circuito abierto (OCP) de la celda.

2) Técnica de estado estacionario, en particular la técnica de potenciodinámica, usando el barrido de potencial del sistema de control de carga (ECL-150 Fig. 8.1), que permitió

determinar los parámetros asociados con la cinética de reacción y la difusión por transporte de masa.

Estas técnicas experimentales serán descritas en los siguientes apartados

9.1.1.1 Técnica potenciométrica (TP)

Esta técnica fue utilizada para medir el OCP, ya que teóricamente el dispositivo se encuentra en condiciones de equilibrio y su corriente resultante es cero. En la práctica, bajo estas condiciones el potencial puede medirse entre 0.8 y 1.2 V, dependiendo en gran medida del proceso de preparación del MEA. Lo anterior refleja que tan eficiente es dicho proceso. Si experimentalmente se halla un OCP menor a 0.8 V, se debe diferentes causas posibles, la primera de ellas es que la celda tenga problemas con el suministro de reactivos, ya sea por fugas, presión de reactivos por debajo de lo requerido, o por un contenido de agua insuficiente en la membrana, la segunda causa es el proceso de preparación de MEA deficiente, y la tercera es por un apriete excesivo o por el contrario insuficiente en los tornillos que mecánicamente contienen al apilamiento de celdas, representando por consecuencia la resistencia al paso de reactivos y flujo de electrones, así como la pérdida de gases reactantes por fugas.

9.1.1.2 Técnica de barrido de potencial (TBP)

Una vez que se establece un potencial controlado por medio de una interface electroquímica (actuando como potencióstato), se espera un lapso de tiempo apropiado para realizar la medición de la respuesta de corriente. Este tiempo debe ser el necesario para alcanzar una condición de estado estacionario. Si la medición de corriente se repite para N puntos distintos de voltaje, a una velocidad de muestreo apropiada, entonces, este proceso se puede graficar y obtener una curva de polarización.

9.1.2 Equipo de medición para determinar la curva de polarización

Para que el apilamiento de celdas de combustible opere de manera correcta y entregue una corriente eléctrica útil, es necesario mantener ciertas condiciones; estas condiciones se generan con ayuda de los sistemas auxiliares denominados comúnmente como “balance de planta” (Larminie and Dicks, 2003).

Los sistemas con los que cuenta la estación de pruebas FCT2000 en el laboratorio donde evaluaremos la celda son los siguientes:

exceden los límites establecidos. El conjunto de operación FTC200 permite controlar y monitorear todos los parámetros de la celda a evaluar.

9.1.3 Método de análisis aplicando técnica potenciométrica

Para determinar el OCP de la pila fabricada, se utilizó un arreglo de conexión, de cuatro electrodos. Este arreglo consiste en conectar los electrodos al panel de lectura de la interface ECL-150 tal como se muestra en el esquema de la figura 8.1.

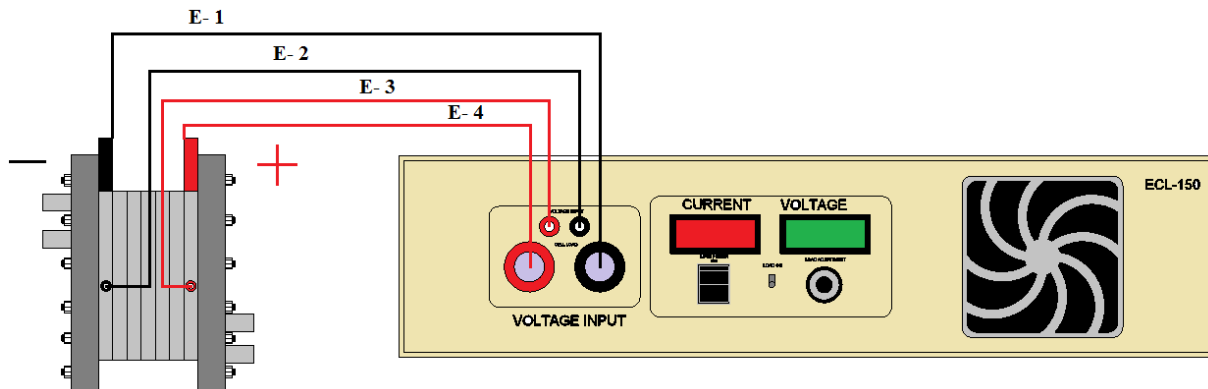


Figura 8.2 Configuración de cuatro electrodos.

Los electrodos de trabajo (E- 1, E- 2) fueron conectados al ánodo, ambos electrodos y los conectados en la región catódica, conocida como contraelectrodo (E- 3, E- 4), sierran el circuito que permite el paso de la corriente a través de la celda.

Como se mencionó anteriormente, el sistema ECL-150 permite aplicar las condiciones de barrido del potencial inicial y final que se le aplicara a la PEMFC, además de facilitar la sección del parámetro que se le aplicara a cada eje al graficar las polarizaciones.

En el caso particular de este proyecto de tesis, la experimentación realizada a diferentes condiciones de temperatura, indica un OCP promedio de la celda de aproximadamente 0.95 V. el valor resultante representa la diferencia de potencial entre las terminales E- 1, E- 2, E- 3 y E- 4.



Figura 8.3 Lectura de OCP.

En la imagen anterior se puede apreciar que la estación ECL-150 marca una diferencia de potencial, indicando que la pila funciona, este valor señala una tensión de 0.996 V por monocelda. Por lo tanto el sistema demuestra que en promedio para las 10 monoceldas del apilamiento entregaría una tensión de 10 V aproximadamente.

En cuanto a la intensidad máxima, se pudo observar un registro de 0.986 A por monocelda, sin embargo se logró observar en otras mediciones un valor próximo a 1 V, este valor en promedio entregaría una intensidad de 10 A aproximadamente para el apilamiento.

Por último se puede calcular la potencia desarrollada por la pila, con las medidas registradas:

$$W = V \cdot I$$

$$W = 98.2056$$

Ecuación 8.1

La potencia resultante es de 98.2056 W, muy próxima a los 100 W esperados que figuran en las especificaciones.

9.1.4 Determinación de parámetros para la curva de polarización

La determinación de la curva de polarización, se realizó usando la misma configuración de conexión de electrodos como la expuesta en la sección 8.1 y una configuración de conexión para la estación FTC 2000 como la expuesta en el esquema de la figura 8.2.

Para la obtener los datos a graficar se utilizaron los siguientes equipos:

- a) Sistema de almacenamiento y regulación de gases.
- b) Sistema de control de carga (**ECL-150**)
- c) Sistema de control de flujo másico (**MTSA-A-150**)
- d) Sistema de humidificación y control de temperatura (**HSA**)



Figura 8.4 Preparación de la estación FTC 2000.

Una vez cumplidos estos requisitos, se realizaron un par de pruebas con un intervalo de temperatura entre gases que va desde 30 hasta los 50°C y a una humedad del 30%, con incremento de flujo másico de 100scc/m (centímetro cúbico estándar por minuto). Lo anterior necesario para lograr un OCP promedio de 0.95 V; por otra parte, el potencial de barrido considerado para determinar la curva de polarización, fue desde un potencial inicial de 0 V (vs. OCP) hasta un potencial final de 0.9 V (vs. OCP), a una velocidad de barrido de 1 mV/minuto. Ajustando las curvas resultantes en un gráfico, donde el eje de las abscisas indica la densidad de corriente y el eje de las ordenadas representa el sobrepotencial o el decreciente voltaje de la celda.

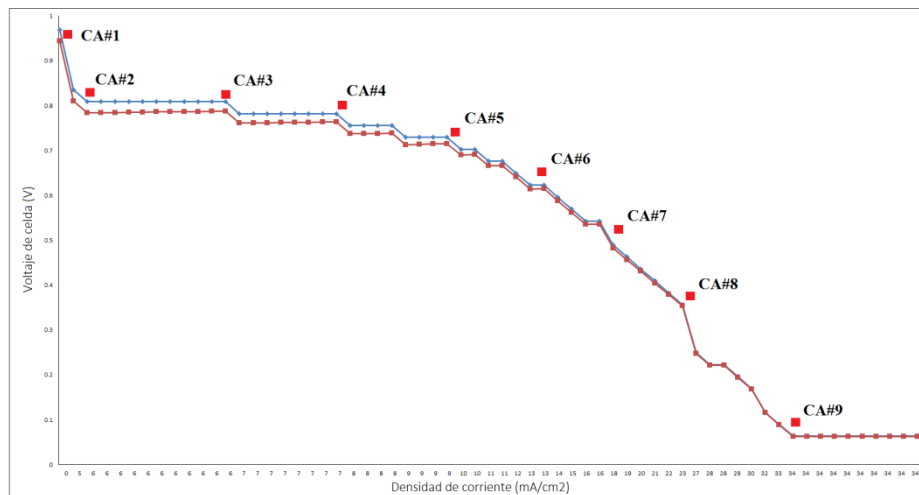


Figura 8.5 Curva de Polarización y puntos OCP a los que se les aplico TBP.

Con TBP se muestreo la impedancia de la monocelda PEM, en las tres regiones principales variando la carga de 0 a 0.9 V; de tal forma, los potenciales CA#1, CA#2 representan la zona de activación, CA#3, CA#4, CA#5 CA#6 la zona óhmica y CA#7, CA#8, CA#9 representan la zona de concentración.

X VIABILIDAD

Como sabemos las pilas de combustible son una gran alternativa a los actuales sistemas de generación de energía eléctrica, debido a sus grandes ventajas como son su alta eficiencia, la admisión de diferentes combustibles, su modularidad, bajas emisiones contaminantes, el bajo mantenimiento y ruido que generan, su facilidad de instalación y su gran versatilidad entre otras cosas; además, durante la fabricación de nuestro prototipo de celda solo se generó polvo de aluminio 6061-T6 el cual aspira a ser reciclado para posteriormente ser utilizado en procesos de fabricación como la pulvimetalurgia o el sinterizado, procesos en los que se compacte el polvo para la fabricación de pieza de precisión.

En cuanto a la vida útil de la pila, ya se ha mencionado que no genera residuos contaminantes al medio ambiente pues lo que se genera es agua, calor, y electricidad, también es de importancia tener en cuenta el método de obtención de combustible (hidrógeno), ya que pueden ser varios y dependiendo del mismo, los residuos generados durante su obtención son mínimos. También es importante destacar que el único componente que se desgasta en la pila es la MEA esta membrana puede ser sustituida una vez agotado el efecto del catalizador, o bien pueden ser reutilizadas volviendo a catalizarlas.

Partiendo de esta situación, en la que las pilas de combustible se perfilan como una gran opción del futuro para la generación de energía eléctrica libre de emisiones contaminantes, es fácil ver que el estudio y desarrollo de estos sistemas está avalado por todos estos aspectos y por lo tanto tiene sentido plantearse la investigación y desarrollo, como en el caso del proyecto que nos ocupa. Por lo tanto podremos decir que un proyecto de estas características tiene altas posibilidades de llevarse a cabo, es decir podríamos considerarlo viable en cuanto el entorno y circunstancias que nos rodean hoy en día, en especial al medio ambiente.

Otra parte es la viabilidad económica de este proyecto, sin embargo es de importancia destacar que este proyecto consiste en el diseño y fabricación de un prototipo de celda tipo PEM sobre una aleación de aluminio, y que si se quisiera fabricar en serie esta pila desarrollada, todos los procesos de fabricación serian diferentes y la compra de materiales y componentes sería más económica esto de acuerdo a la cantidad adquirida.

Dicho esto, la viabilidad económica del proyecto depende directamente del número de pilas que se fabriquen. Como se puede ver en el presupuesto, estos son los costos del proyecto:

Tabla 9.1 Costos del proyecto.

Costos de diseño	\$ 81,763.00
Costos de componentes y materiales	\$ 10,460.00
Costos de fabricación y montaje	\$ 10,030.00
Costos totales	\$ 102,253.00

Supongamos que se fabrican N pilas de combustible como la diseñada y fabricada en este proyecto. Los costos de diseño serían los mismos y los costos de componentes, materiales y de fabricación y montaje se multiplicarían por el número de pilas fabricadas. Sin embargo se debe tener en cuenta que los procesos de fabricación utilizados en el desarrollo en serie de la pila de combustible serán diferentes al descrito en este trabajo, además de que el método de fabricación por unidad resultaría más económico. Debido a esto supongamos una reducción de costos de componentes y materiales del 50% y una disminución de costos de fabricación y montaje del 70%. Los gastos quedarían:

Tabla 9.2 Ejemplo de estimación de costos para la pila.

Costos de componentes y materiales	0.50 X 10,460.00	\$ 5,230.00
Costos de fabricación y montaje	0.30 X 10,030.00	\$ 3,009.00

Por lo tanto los costos de fabricación en serie quedarían de la siguiente manera:

Tabla 9.3 Costo final estimado.

Costos de la etapa de diseño	\$ 81,763.00
Costos de componentes y materiales	\$ N x 5,230.00
Costos de fabricación y montaje	\$ N x 3,009.00
Costos totales	\$ (81,763.00)+(N x 5,230.00)+(N x 3,009.00)

Por ejemplo, si se fabricaran 100 000 pilas los costos totales ascenderían a los 823 981 763 pesos, es decir el costo de diseño se amortizaría rápidamente y una unidad costaría 8 239.81 y los 0.81¢ serían los derivados del diseño.

En cambio sí se fabrican tan solo 100 pilas, los costos totales ascenderían a los 905 663, y cada unidad costaría 9 056.63, unos 817.63 pesos derivados de la parte de diseño.

Por otra parte una pila comercial para la misma potencia de salida calculada, cuesta unos 500 € aproximadamente así que los costos calculados tienen cierto sentido.

Lo anterior es solo un ejemplo, para poder comprender aspectos económicos involucrados en el diseño y fabricación de un prototipo de pila tipo PEM, por lo tanto, no se puede evaluar económicamente su viabilidad, es decir se tendría que contemplar su fabricación en serie, y la viabilidad dependería del número de unidades a fabricar.

XI CONCLUSIONES

En el presente trabajo de tesis se ha llevado a cabo un estudio de los diferentes tipos de pilas de combustible existentes y su funcionamiento, y se ha determinado que el tipo PEMFC es el ideal para su diseño y fabricación dado sus características y estado de evolución y desarrollo. Es de importancia destacar que los diferentes tipos de pilas de combustible descritos, están en fases de investigación, innovación y desarrollo. Sin embargo podemos concluir que el tipo de pila fabricada en este proyecto son las que generalmente están en estado de desarrollo e implantación. Además desglosamos ventajas y desventajas de cada celda y llevamos a cabo la descripción detallada de la pila de combustible a desarrollar. Se propuso la fabricación de una celda de combustible del tipo membrana de intercambio protónico con canales en configuración interdigital de flujo en paralelo usando como materia prima aluminio 6061-T6 para toda la estructura de la pila de combustible.

Se describieron las propiedades de cada uno de los reactantes utilizados en la pila de combustible así como medidas de seguridad y manejo adecuado de dichos gases, con esto se logró llevar a cabo una prueba fiable de la pila de combustible. Además de comprobar que el hidrógeno como combustible del futuro es prometedor aun y cuando se considera como vector energético. Se estructuró una metodología para la fabricación de platos bipolares para celdas de combustible de bajo potencial, haciendo uso de tecnologías CAD y maquinas-herramientas bajo comandos de control numérico computarizado (CNC), siendo estos idóneos para la fabricación de los mismos ya que redujeron en gran medida la complejidad de fabricación del apilamiento. Se realizaron pruebas oportunas de operación del apilamiento de celdas en una estación de pruebas de la compañía Electrochem, para comprobar el funcionamiento de la pila de combustible, y compararlo con las especificaciones planteadas en diseño, con esto concluimos que el resultado de las pruebas de funcionamiento es satisfactorio ya que se aproxima a los valores solicitados en las especificaciones.

Lo descrito anteriormente en este apartado y con respecto a la hipótesis planteada en la introducción del proyecto, podríamos concluir que se cumplieron los objetivos planteados con ayuda de modelos matemáticos que ofrecieron resultados muy próximos a lo esperado respecto a la comprensión del funcionamiento de un apilamiento, diseño, fabricación, y evaluación para una PEMFC, así como viabilidad del producto en materia ambiental y económica.

XII ANEXOS

ANEXO A Descripción de los tipos de celdas de combustible

El uso de cualquiera de estos modelos de celdas de combustible dependerá del nivel de potencia requerido, enseguida se describe cada una de las celdas mencionadas en la figura 2.7, correspondiente al capítulo 2.

Anexo A.1 Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico, (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC).

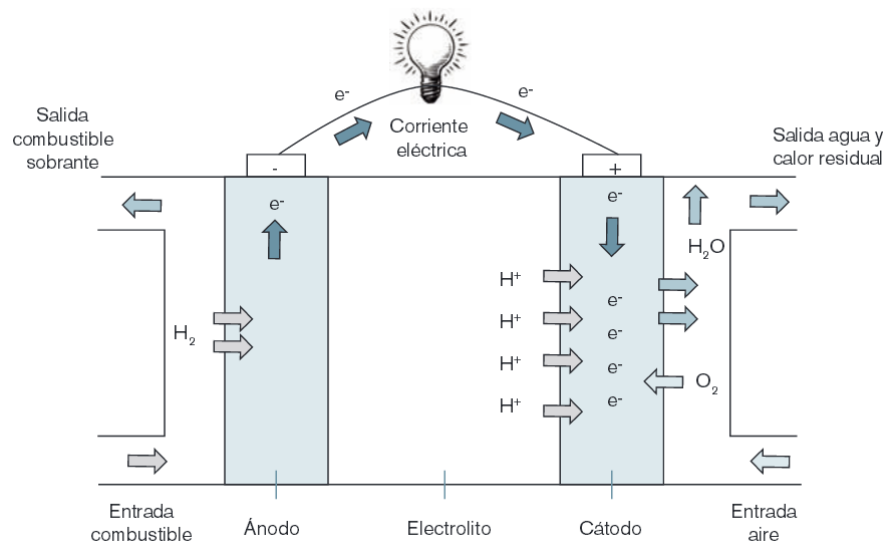


Figura A.11.1 Estructura de la PEMFC.
(García, Diciembre 2012)

Las celdas PEM pueden ser alimentadas por combustibles reformados y con aire, la utilización de un polímero sólido como electrolito elimina la corrosión y los problemas de seguridad asociados a los electrolitos líquidos, la temperatura de funcionamiento es baja $<100^{\circ}C$, lo que permite arranques instantáneos y no requiere aislamientos térmicos, utilizan un polímero sólido como electrolito, esta membrana es un aislante a electrones, pero un excelente conductor de iones de hidrógeno.

Los materiales utilizados para este tipo de membranas son polímeros fluorocarbonados parecidos al teflón, al cual se le añaden "grupos de ácido sulfúrico", las moléculas ácidas se fijan en el polímero y no pueden separarse, pero los protones de estos grupos ácidos pueden migrar a través de la membrana. Al ser la membrana sólida, no hay problemas de pérdida de

electrolito que pueda afectar la durabilidad de la celda de combustible. La membrana que se utiliza puede ser manejada fácilmente y sin peligro alguno.

Este tipo de celda proporciona una densidad energética elevada y tienen la ventaja de ser ligeras y tamaño pequeño si se les comparara con otro tipo de celdas, básicamente el sistema PEMFC opera con hidrógeno y oxígeno, generando como subproducto agua y no requieren de fluidos corrosivos como otras celdas de combustible. Este tipo de celdas tiene potencialmente aplicaciones portátiles, automoción y sistemas fijos de generación eléctrica.

Las celda tipo PEM fue desarrollada en General Electric por Grubb y Niedrach en 1960 para suministrar energía eléctrica a la aeronave Gemini en su misión orbital alrededor de la tierra. Una nueva formulación de polímero desarrollada por Grot en 1972 mejoró las características y la durabilidad del electrolito, y más tarde en 1986, Raistrick realizó grandes mejoras en los procesos de fabricación. Unos años más tarde en 1990, Prater anunció la posibilidad de utilizar este tipo de Celdas de Combustible para vehículos terrestres.

Anexo A.2 Celda de Combustible Alcalinas, (Alkaline Fuel Cell, AFC).

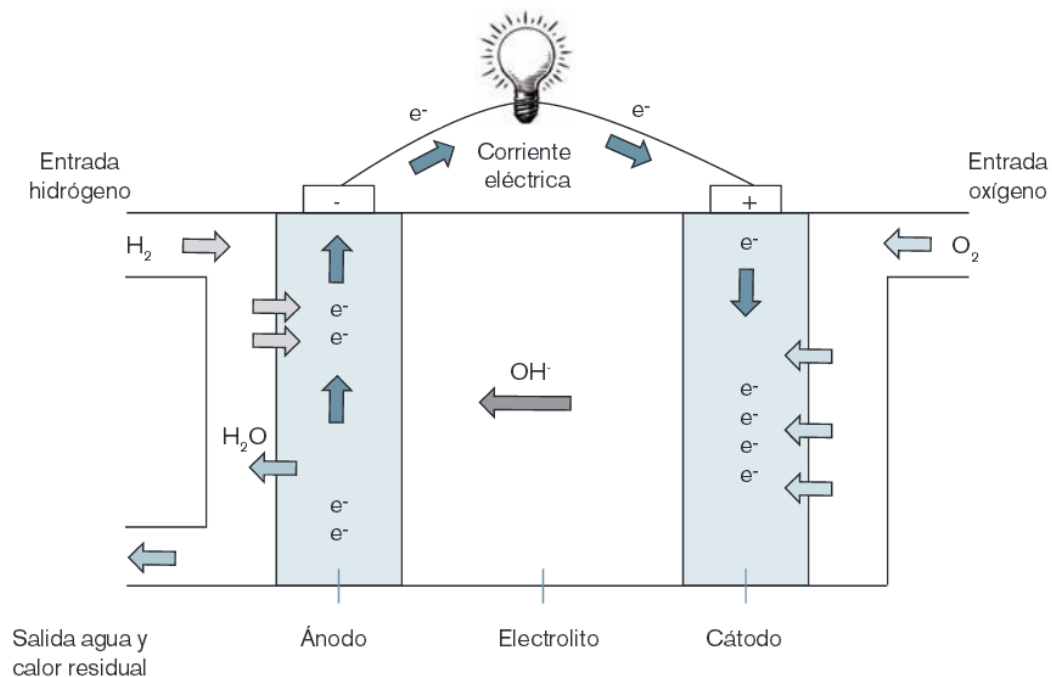


Figura A.11.2 Estructura de la AFC.
(García, Diciembre 2012)

El electrolito utilizado es una solución de hidróxido de potasio diluido y utilizan una gran variedad de metales no precisos como catalizadores, la temperatura de funcionamiento de

las AFC ronda es de 70-120°C, y suelen operar a presión atmosférica; la tensión de esta celda suele ser 0.8 V y la densidad de corriente está en torno a los 1500 A/m², el combustible debe ser hidrógeno puro y su eficiencia ronda el 55-60%, la vida útil es aproximadamente un año de operación, los electrodos suelen ser de níquel y óxido de níquel, o de carbono dopado con platino, uno de los mayores problemas que surgen es que el combustible debe ser hidrógeno de gran pureza con nula concentración de monóxido y dióxido de carbono, si existen restos de CO₂, este es absorbido y se forma carbonato potásico, lo que reduce enormemente la eficiencia de la celda de combustible, otro problema de este tipo de celdas de combustible es la circulación de la corriente, ya que se tienen intensidades muy altas con tensiones muy pequeñas.

Las celdas se suelen conectar en serie para aumentar la tensión hasta 110 o 220 V. Los puntos críticos de conexión comúnmente son de plata, lo cual aumenta mucho el costo. La principal ventaja que ofrecen las AFC es su funcionamiento a baja temperatura, la cual permite alcanzar eficiencias del 55 al 60%, mucho mayor que cualquier proceso térmico sometido al principio de Carnot, esta baja temperatura también permite que la duración de los componentes sea mayor (Domínguez, Abril 2002). Este tipo de celda se utiliza normalmente para la generación de energía estacionaria, pero también es utilizada en vehículos pesados, como autobuses urbanos.

En 1946, Davtyan desarrolló una celda de combustible de baja temperatura con un electrolito alcalino que operaba a presión atmosférica; el electrolito era una solución acuosa de hidróxido de potasio con una concentración del 35%, y el catalizador principal era plata, los electrodos se forraron con una parafina para impermeabilizarlos y se alcanzaron densidades cercanas a los 25 A/cm². Años más tarde Bacon, (1954, 1969 y 1979) utilizó un electrolito de KOH (hidróxido de potasio) con electrodos no metálicos y la alimentó con hidrógeno y oxígeno puros para construir la primera celda de combustible alcalina en operación.

Tras varios trabajos de mejora de las prestaciones de esta celda, en 1954 consiguió alcanzar eficiencias cercanas a los 1076 A/cm² con una tensión de 0.6 V y a una temperatura de 240°C. Finalmente Bacon, entre los años 1962 y 1979 comenzó a trabajar en un programa para la NASA y su desarrollo de sistema auxiliar de energía se embarcó en la nave Apollo en 1965.

Anexo A.3 Celda de Combustible de Ácido Fosfórico, (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC).

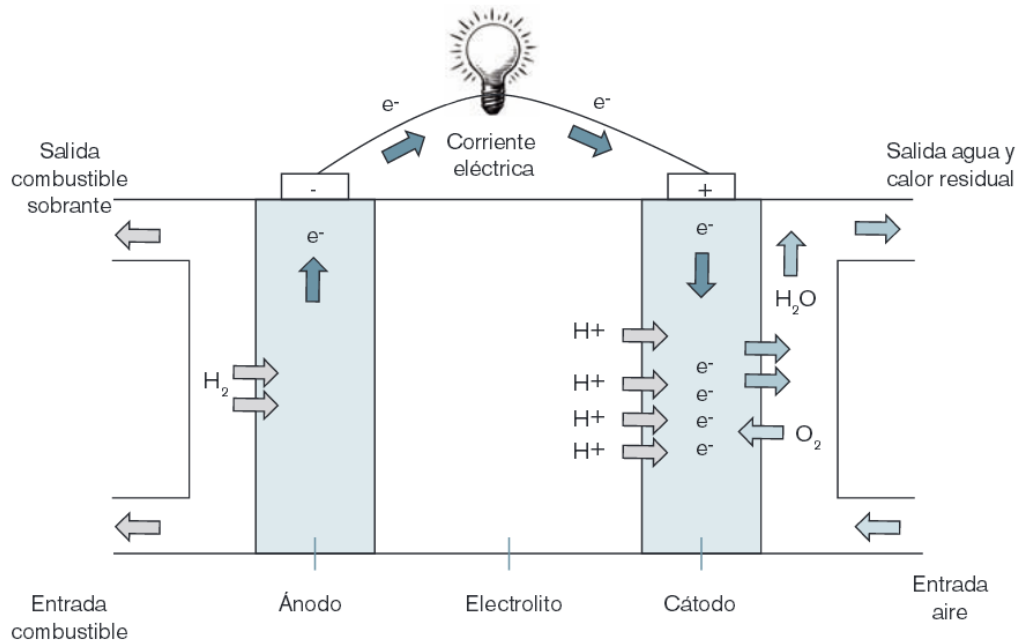


Figura A.11.3 Estructura de la PAFC.
(García, Diciembre 2012)

Utiliza ácido fosfórico como electrolito, este está contenido en una matriz de “carburo de sellado en silicona con teflón” la estructura porosa de esta matriz evita las fugas de electrolito por efecto capilar, sin embargo algo de ácido si puede perderse en los flujos de combustible y oxidante, por lo que tras unas horas de operación debe suministrarse ácido. Los catalizadores son de platino y los electrodos de carbono poroso, el subproducto del proceso es agua, la cual se elimina con el oxidante (aire u oxígeno) en el cátodo. El procedimiento de eliminación del agua requiere que el sistema opere a temperaturas entre un intervalo de 175-200°C, pues a temperaturas menores, el agua se disolvería en el electrolito y no se podría eliminar, por otro lado, a temperaturas mayores el ácido fosfórico se descompondría (Domínguez, Abril 2002).

La energía térmica que se puede obtener de este tipo de celdas de combustible es muy similar a la energía eléctrica, su eficiencia también ronda entre el 50 y el 80%. La densidad de potencia de este tipo de celdas de combustible está en torno a los 0.18 W/cm².

Esta celda es ineficiente cuando se usa solo como generador de energía eléctrica y su eficiencia va de 37 a 42%, sin embargo, cuando se emplea para la producción de energía eléctrica y calórica su eficiencia aumenta; aunque su principal inconveniente es que

producen menos cantidad de energía que otras celdas a igualdad de peso y volumen, por lo que normalmente presentan mayor tamaño y peso y son más caras.

El desarrollo de las celdas de combustible de ácido fosfórico tuvo lugar durante el programa “TARGET” (Pratt y Whitney, 1967-1975), alcanzando sus objetivos en 1975 al demostrar un sistema de generación de energía para el sector residencial alimentado por gas natural. Unos años más tarde en el proyecto “Moonlight” (1981-1992), compañías japonesas desarrollaron sistemas con una eficiencia mucho mayor que la alcanzada años atrás. En 1984, Appleby hizo que este tipo de celda de combustible fuese viable económicamente cuando descubrió que el carbón era estable en las condiciones de trabajo del sistema, por lo que utilizó este componente para desarrollar los colectores, los electrodos y los soportes de los catalizadores.

Anexo A.4 Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos, (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC).

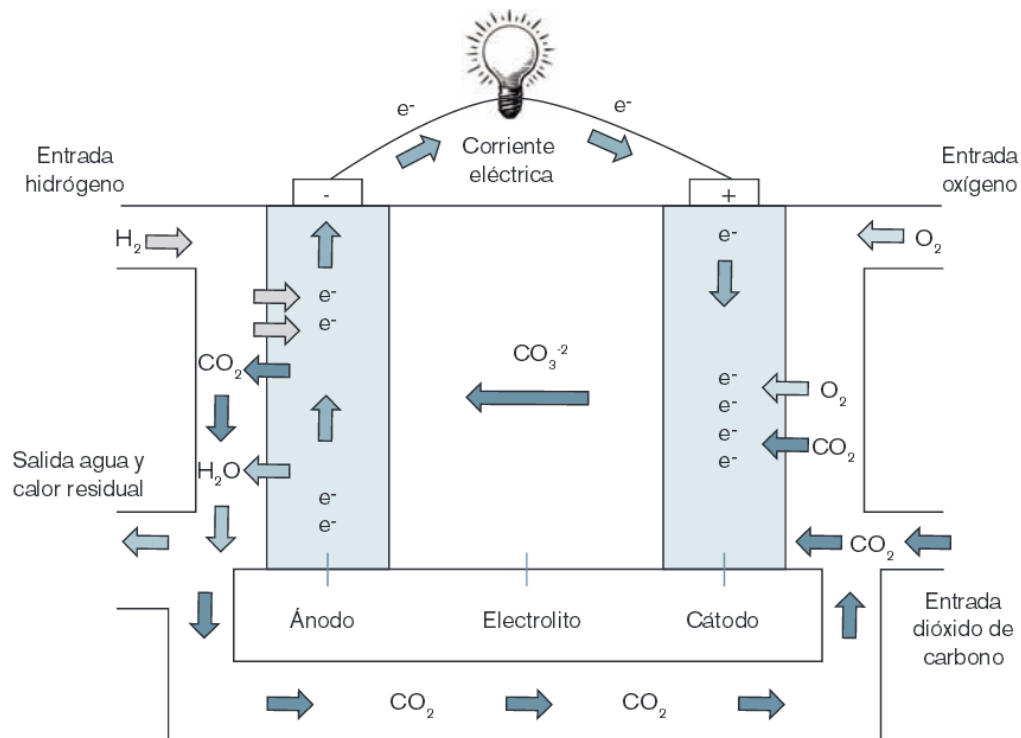


Figura A.11.4 Estructura de la MCFC.
(García, Diciembre 2012)

Esta celda utiliza una sal de carbonato fundido como electrolito, comúnmente se encuentra carbonato de litio o carbonato de potasio, su temperatura de operación está en torno a los 600-1000°C, ya que a estas temperaturas la sal es líquida y se comporta como un buen

conductor iónico, este electrolito está contenido en una matriz cerámica porosa e inerte, normalmente LiAlO_2 (óxido de litio-aluminio). (Dominguez, Abril 2002)

La reacción anódica ocurre entre el hidrógeno y los iones de carbonato (CO_3^-) del electrolito, lo que da como productos bióxido de carbono y agua, además de liberar electrones, la reacción catódica combina el oxígeno, el bióxido de carbono y los electrones que han circulado por el circuito externo, produciendo otra vez iones de carbonato que se unen al electrolito. Según la temperatura va aumentando, la tensión teórica de operación de la celda de combustible disminuye, al igual que su eficiencia; por el contrario al aumentar la temperatura incrementa la velocidad de reacción electroquímica, y por lo tanto la corriente entregada para una tensión fija.

La temperatura de operación se fija entre 600 y 1000 °C, a la cual se alcanza la conductividad iónica suficiente del electrolito. Para mantener esta temperatura, se necesita un gran volumen de aire que circula para evacuar el calor del cátodo, esta temperatura sirve también para poder operar directamente con gases carbonatados como el gas natural, ya que posibilitan el reformado interno. A la temperatura que opera la celda de carbonatos fundidos, no se precisas catalizadores de metales nobles pues el ánodo está compuesto por polvo de níquel sinterizado, dándole un carácter altamente poroso, normalmente se suele añadir algo de cromo para prevenir aglomeraciones.

El cátodo está compuesto por óxido de níquel con algo de litio. Algunos de los factores significativos en las celdas de carbonatos fundidos MCFC son la corrosión del cátodo que reduce la vida útil de la celda considerablemente y la necesidad de mantener la temperatura constante, ya que una caída de 30°C reduce la tensión de salida en un 15% aproximadamente, dado al incremento de resistencia iónica y eléctrica de los electrodos. Las celdas MCFC son más eficientes y cuestan menos que las celdas de ácido fosfórico, llegan a tener un rendimiento aproximado del 60%, no son propensas a la contaminación por monóxido o dióxido de carbono lo que permite usarse en ellas como combustible gases fabricados del carbón. Aunque son más resistentes a las impurezas que otras celdas de combustible, en la actualidad se trabaja con investigaciones para que las MCFC resistan a las impurezas procedentes del carbón, como son el sulfuro y partículas. Su principal desventaja es la durabilidad debido a las elevadas temperaturas a las que opera lleva a la degradación más rápida de sus componentes.

La utilización de los carbonatos alcalinos como elementos básicos para el desarrollo de una celda de combustible que utilizase “carbón directo” fue probada por Baur and Preis (1937) en Suiza, pero poco a poco estos materiales fue evolucionando hacia otro tipo de sales por su compatibilidad con el combustible oxidado. Más tarde, en 1946, el científico ruso Davtyan desarrolló una celda que operaba a 700°C con un conductor sólido iónico como electrolito. Unos años más tarde, Broers y Katelaar (1969) realizando ensayos con el electrolito desarrollado años atrás por Davtyan descubrieron que se constituía de dos fases diferentes, una de ellas fundida con carbonatos, fosfatos, tungstatos, silicatos y otra fase sólida con óxidos relativamente raros en la tierra; fue en esa misma década cuando el “Institute of Gas technology” empezó su estudio en las celdas de combustible de carbonatos fundidos, demostrando su capacidad de generar energía eléctrica a alta temperatura.

Anexo A.5 Celda de Combustible de Óxido Sólido, (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC).

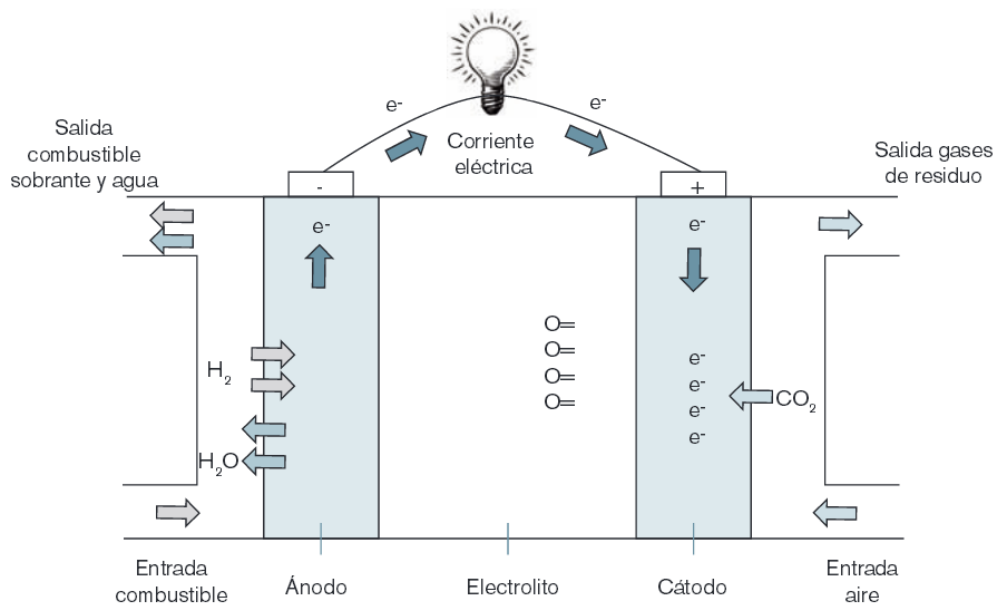


Figura A.11.5 Estructura de la SOFC.
(García, Diciembre 2012)

Utiliza un electrolito sólido cerámico que reduce la corrosión y elimina los problemas asociados a la gestión de los electrolitos líquidos, sin embargo para que una cerámica pueda alcanzar una conductividad iónica aceptable, se necesitan temperaturas cercanas a los 1000°C. Los combustibles más adecuados son el hidrógeno, monóxido de carbono y el metano mientras que en el cátodo se suministra aire u oxígeno. La elevada temperatura de operación de la celda hace posible la mejora de cualidades del metano, evita el uso de

catalizadores como platino, y hace eficiente la utilización del calor transportado por los productos de la reacción en calefacción y producción de agua caliente (Dani M., 2012).

En aplicaciones cuya finalidad es captar y utilizar el calor que desprende del sistema (cogeneración) el rendimiento del combustible puede llegar a alcanzar 80-85%, debido a su operación a temperaturas elevadas no es necesario emplear metales nobles como catalizadores, por lo tanto reducen el costo de instalación y mantenimiento. También permite convertir los combustibles internamente lo que es bueno pues supone la posibilidad de usar diferentes combustibles. Las desventajas para este tipo de celda van ligadas a su temperatura de operación y principalmente el tiempo de arranque, que es muy lento, además de la necesidad de dotar a el sistema de una abundante protección para evitar que el calor se escape y para proteger al personal que trabaja con ellas lo que puede ser aceptable para algún tipo de aplicaciones, pero no para el transporte ni para aparatos portátiles. Otra desventaja es la durabilidad de sus materiales pues estos son los que presentan menor rendimiento en comparación con otras celdas de combustible. El desarrollo de materiales a bajo precio y la larga duración de las temperaturas a las que opera la celda, son la clave del reto tecnológico a desarrollar en la actualidad.

La evolución e historia de esta celda comienza con la investigación del científico Nernst, en 1899 quien habló sobre la conductividad de los sólidos a alta temperatura para poder ser utilizados en lámparas ya que las lámparas incandescentes acababan de aparecer en esos años. Nerst descubrió que, en comparación con los metales, las sales fundidas se comportaban de forma contraria, aumentando considerablemente su conductividad a altas temperaturas. En 1900, Nerst y Wild, prepararon unos electrolitos con óxidos de zirconio, torio e itrio que eran capaces de emitir luz blanca casi pura. Unos años más tarde, en 1937, Baur y Preis desarrollaron una celda de combustible de óxidos sólidos para compararla con otros electrolitos fundidos, utilizaron un compuesto sólido desarrollado por Nerst años antes; sin embargo, no fue hasta 1962 cuando Weissbart y Rucka investigadores de la Westinghouse Electric Corporation, donde construyeron una celda de combustible con un electrolito compuesto por un 85% de ZrO_2 (dióxido de zirconio) y 15% de CaO (óxido de calcio) y electrodos de platino. El cátodo se alimentaba con hidrógeno puro a presión ambiente y el ánodo se alimentaba con hidrógeno o metano.

Anexo A.6 Concepto de irreversibilidad.

Básicamente y en términos generales, se puede decir que un proceso es reversible cuando puede moverse entre dos puntos bien diferenciados sin aporte extraordinario de energía. Como cabría esperar, el mismo proceso sería irreversible si para moverse entre dos puntos, se necesita aplicar energía en cualquiera de sus formas (Aguirre, 2009).

Por ejemplo, si se tiene una bola de masa “ m ” en la posición “1”, ésta, al estar inmóvil, no tiene energía cinética. Sin embargo tiene energía potencial. Dicha energía potencial depende de la gravedad de ese punto, de la masa de la bola y de la altura “ h ” a la que se encuentre.

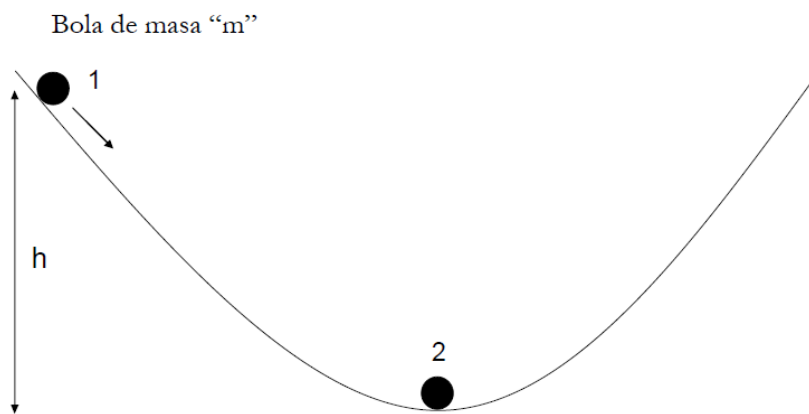


Figura A.11.6 Ejemplo de Irreversibilidad.
(Aguirre, 2009)

Cuando la bola se desliza hasta llegar al punto “2”, la energía potencial se hace cero, pero la energía cinética en ese punto se hace máxima. Dicha cantidad va a depender de la masa de la bola y de la velocidad alcanzada en ese punto y, además, su valor es el mismo que el de la energía potencial en el punto “1”.

Por lo tanto, la bola podría moverse entre los puntos “1” y “2” sin aporte extra de energía. Esto es, cuando la bola vuelva a su posición inicial en el punto “1”, recuperara completamente su energía potencial. Entonces, estamos ante un proceso reversible.

Lo anterior sería válido si no existieran fuerzas de rozamiento que hacen que la energía potencial del punto “1”, sea ligeramente mayor que la energía cinética en el punto “2”.

De manera que, en la vida real, parte de la energía potencial contenida en la bola en el punto “1” va a transformarse en calor debido a la fricción, el viento y el rozamiento en general. Por lo tanto, si se desea volver la bola exactamente a su punto inicial, es necesario aplicar

energía por un valor igual al calor desprendido en su desplazamiento desde el punto “1” al punto “2”. Estamos ante un proceso irreversible.

Como reseña es conveniente mencionar que el término “Perdidas” no es un término demasiado preciso, ya que la energía, como tal, no se pierde, si no que se transforma en calor. Al hablar de procesos reversibles o irreversibles, describimos situaciones reales de cambios energéticos con mayor rigor. (Smorodinski, 1983)

Anexo A.7 Ciclo de Carnot

Nicolás Léonard Sadi Carnot fue un brillante ingeniero francés que, en 1828, publicó un libro titulado “Reflexiones sobre la fuerza motriz del calor y sobre las máquinas capaces de desarrollar esta fuerza”.

En dicho libro, afirmaba que para poder explicar el principio de obtención del movimiento a partir de calor en toda su extensión, es necesario estudiarlo independientemente de cualquier tipo de agente, y usar razonamientos aplicables a cualquier máquina térmica existente.

En cualquier caso, lo que Sadi se preguntaba es el modo en que se produce trabajo en las máquinas térmicas, y cuáles eran las magnitudes que limitaban ese proceso. Ante todo, era necesario comprender y demostrar que un cuerpo caliente, por sí solo, es incapaz de producir trabajo. Por lo tanto, para que una máquina térmica pueda generar trabajo, es necesario que disponga de un cuerpo caliente (calentador), y de otro frío (refrigerador).

En una máquina térmica (como por ejemplo, una máquina de vapor), debe existir un cuerpo de trabajo que conduzca el calor “por su camino” para transformarlo en trabajo.

Es aquí donde entra el concepto de irreversibilidad. En una máquina de vapor, el calentador es la caldera, en la cual el agua se transforma en vapor, y el refrigerador es el condensador, donde el vapor, después de haber realizado un trabajo mecánico, se condensa y se transforma nuevamente en agua. Por lo tanto, si se desea que se continúe el ciclo de producción de trabajo, es necesario volver a calentar el vapor de agua y condensarlo de nuevo, lo cual implica que el proceso es del todo irreversible.

Carnot explicaba que la producción de trabajo se debía al flujo de ese “cuerpo de trabajo” mencionado antes, algo que no acababa de comprender y a lo que denominó “calórico”. Según esta teoría, el calórico (energía) se conserva en todo momento.

Excluyendo analogías, lo que viene a decir el ciclo de Carnot es que una maquina térmica, para producir trabajo, tiene que trabajar entre un foco caliente y otro frio, de manera que la eficiencia de Carnot es la máxima eficiencia que se puede obtener de un motor cuando este opera entre dos temperaturas distintas. (Smorodinski, 1983)

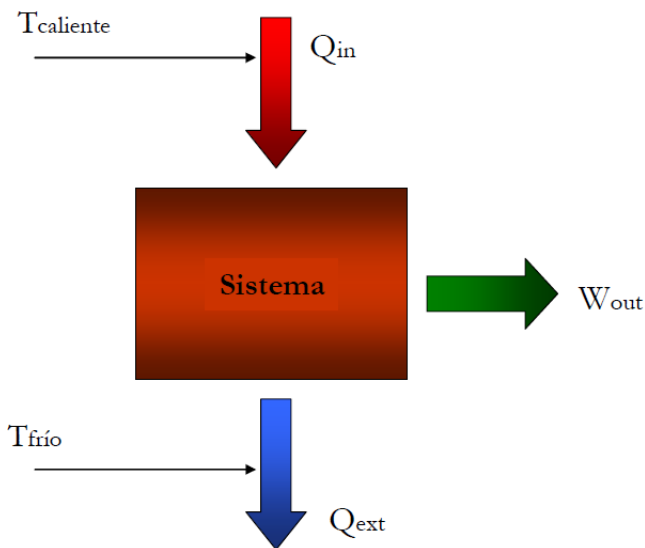


Figura A.11.7 Esquema de un sistema que intercambia calor. (Aguirre, 2009)

La figura anterior ilustra un sistema con intercambio de calor entre un foco caliente Q_{in} y un foco frio Q_{ext} , para extraer un trabajo Q_{out} . Por lo tanto, el calor entrante en una maquina térmica es menor que el trabajo obtenido en ella:

$$W_{out} < Q_{in}$$

Ecuación A.1

El rendimiento del ciclo de Carnot para una maquina térmica viene dado por las siguientes ecuaciones:

$$\eta = \frac{W_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Ecuación A.2

En la actualidad, la mayoría de las maquinas térmicas existentes se mueven gracias a los combustibles fósiles, ya sean motores de nuestros automóviles, los reactores de los aviones

o las turbinas de las centrales eléctricas, y como tales, están influenciadas por las limitaciones de rendimiento del ciclo de Carnot.

Se sabe hasta este punto que este no es el caso de las pilas de combustible PEM. Ya que transforman la energía contenida de un combustible directamente en electricidad, sin necesidad de pasar por ningún proceso intermedio.

Por este motivo, una pila que opera a baja temperatura (unos 60°C), y suponiendo una temperatura ambiente de 25°C, deberá tener un rendimiento considerablemente superior al de una máquina térmica que opere en las mismas condiciones de temperatura.

Por lo tanto se podría decir que el término irreversibilidad implica equilibrio, de manera que la tensión reversible de una pila de combustible viene a ser el voltaje producido por esta, cuando se encuentra en equilibrio termodinámico. Y por lo tanto, las ecuaciones que modelan el comportamiento de una pila de combustible solo son aplicables en tales condiciones de equilibrio. (O'HAYRE, 2006)

Anexo A.8 Poder calorífico de los reactantes. Eficiencia.

Para convertir agua líquida en vapor es necesario aplicar calor; la cantidad de calor necesaria para ello se denomina Calor Latente de Vaporización. Por este motivo, los cálculos de entalpía para la pila de combustible de hidrógeno y oxígeno en la sección 7.1.3 y 7.1.4 decrecen bastante respecto a resultados extraídos en la práctica, dependiendo de si el agua generada como producto está en fase líquida o en fase gaseosa.

Cuando el agua está en fase líquida, el valor de entalpía es $\Delta H = -285.83$ kJ/mol, mientras que si está en fase gaseosa $\Delta H = -241.818$ kJ/mol. Básicamente, la diferencia entre dos números viene a decir que se puede recuperar más calor del agua obtenida si esta se puede condensar hasta llegar a la fase líquida. El calor extra recuperado durante la condensación es precisamente este Calor Latente de Vaporización.

Lo anterior indica que el simple hecho de condensar el vapor de agua significa mayor cantidad de calor recuperado, el valor de entalpía para el agua líquida recibe el nombre de Poder calorífico Superior, o HHV (del inglés, Higher Heating Value). Del mismo modo, la entalpía del valor del agua se denomina Poder Calorífico Inferior, o LHV (del inglés, Lower Heating Value). (O'HAYRE, 2006). Al concluir la comprensión del concepto anterior, se hace la cuestión ¿Cuál valor debería usarse en el cálculo de la eficiencia de las pilas de

combustible? La respuesta es que los cálculos más reales se obtienen utilizando HHV, este término es más adecuado que el LHV, por que incluye todo el calor que en teoría se puede recuperar de la combustión del hidrógeno. Es decir, si toda la energía basada en el HHV pudiera ser convertida íntegramente en energía eléctrica, se podría obtener un potencial de celda de 1.480 V, de acuerdo a la ecuación 5.7

$$\Delta H_f = \sum n_p \cdot \Delta H_{fp} - \sum n_R \cdot \Delta H_{fR}$$

$$\Delta H_f = \left[\left(1 \cdot 285830 \frac{\text{J}}{\text{mol}(\text{H}_2\text{O})} \right) - \left(0 \cdot \frac{1}{2} \cdot 0 \right) \right] = 285830 \frac{\text{J}}{\text{mol}(\text{H}_2\text{O})}$$

$$E_{oc} = \frac{-\Delta H_f}{2F} = \frac{285830 \frac{\text{J}}{\text{mol}(\text{H}_2\text{O})}}{\left(\frac{2 \text{mol}(e^-)}{\text{mol}(\text{fuel})} \right) \cdot \left(96845 \frac{\text{C}}{\text{mol}(e^-)} \right)} = 1.480 \frac{\text{J}}{\text{C}} = 1.480 \text{ V}$$

Como ya se ha visto en secciones anteriores, el potencial máximo teórico de una pila de combustible está afectado por el término $T\Delta S$, y su valor es $E=1.230 \text{ V}$, que es la tensión máxima que se podría obtener de una celda si la energía libre de Gibbs se transformara íntegramente en electricidad (O'HAYRE, 2006).

Llegando hasta este punto, estamos ya en condiciones de calcular el valor de la eficiencia de las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM). De tal forma conocemos que la eficiencia de la pila de combustible ideal está basada en la entalpia de formación de agua líquida en la salida, y se obtiene mediante la siguiente relación, la cual, utilizando los valores de tensión deducidos arriba, concluye que la máxima eficiencia de una pila de combustible PEM es del 83%.

Ecuación A.3

$$\eta_{max} = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f} = \frac{\Delta G_f/\eta F}{\Delta H_f/\eta F} = \frac{1.230 \text{ V}}{1.480 \text{ V}} = 0.83$$

Se puede llegar a la misma conclusión utilizando los valores de entalpia y energía libre de Gibbs obtenidos en las secciones anteriores.

Ecuación A.4

$$\eta_{max} = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f} = \frac{-237.4 \text{ kJ/mol}}{-285.83 \text{ kJ/mol}} = 0.83$$

En los ejemplos anteriores es de importancia señalar que los cálculos del valor ΔG varían en función de la temperatura a la que opera el dispositivo.

XIII BIBLIOGRAFÍA

A. Kumar, R. G. (Agosto 2002). *Effect of channel dimension and shape in the flow field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal Power Sources.

ACOHidrógeno-2013. (s.f.). *Hidrógeno-Energía de hidrógeno*. Recuperado el 28 de Octubre de 2013, de <http://www.acohidrogeno.org>

Aguirre, A. M. (2009). *“Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico”*. Tesis: Proyecto De Fin De Carrera, Electricidad De La Pila De Combustible. Universidad Carlos III de Madrid.: N°1.

Aluminum-Association. (2006). *Aluminum Standards and Data*. Recuperado el 28 de Octubre de 2013, de Wikipedia.org: http://es.wikipedia.org/wiki/Aluminio_6061#cite_ref

BARBIR, F. (2005). *“PEM Fuel Cells: Theory and Practice”*. Elsevier Academic Press.: N°1.

Bordons. (2005). *“Asociación Española de Pilas de Combustible”*. Recuperado el 28 de Octubre de 2013, de APPICE: <http://www.appice.es>

Borgogno, F. G. (Junio 2010). *“Compendio De Propiedades, Entalpia De Formación, Energía Libre De Gibbs, Entropía De Formación De Compuestos Inorgánicos.”*. Neuquén, Neuquén, Argentina.: Versión Primera.

Cano, J. A. (Enero 2010). Diseño y fabricación de una pila de combustible de hidrógeno de baja potencia. Universidad Politecnica de Cataluña.

Cátedra Organización Industrial. (2013). *PROTHIUS*. Recuperado el Octubre de 28 de 2013, de nissanchair: <http://www.nissanchair.com>

Centro nacional del hidrógeno. (2013). *“Que es el hidrógeno”*. Recuperado el 28 de Octubre de 2013, de cnh2.es: <http://www.cnh2.es/info-h2/hidrógeno/>

D. Guinea, D. M. (2004). *“Algunas relaciones de la eficiencia energética y la tipología de las placas bipolares en una PEMFC”*. Congreso Nacional de Pilas de Combustible.: No. 1.

Dani M. (2012). *“Hidrógeno: Celdas de Combustible”*. Recuperado el 28 de Octubre de 2013, de aficionadosalamecanica: <http://www.aficionadosalamecanica.net/motores-hidrógeno.htm>

David F. . (2004). *“Fuel Cell Components”*. Recuperado el 28 de Octubre de 2013, de davidfcc: <http://www.davidfcc.com>

Domínguez, J. J. (Abril 2002). Celdas de Combustible. En *Ingeniería De Electrónica Industrial* (págs. 14-18). España: No. 1.

- Electrochem.Inc. (Enero de 2014). *Membranas comerciales*. Recuperado el 17 de Marzo de 2014, de <http://www.electrochem.com>
- Espinosa, J. A. (2014). *Diseño y simulación de una pila de combustible de membrana intercambiadora de protones*. Cuernavaca, Mor.: N°1.
- García, S. L. (Diciembre 2012). *Pilas de combustible, energía para el futuro inmediato*. Universidad Nacional de Educación a Distancia: No. 1.
- Gonzalo Caráves, G. V. (Mayo 2004). *“Instalación De Una Central A Gas Con Celdas De Combustible De 100 MW”*. Departamento de Ingeniería Eléctrica. Chile.
- Greef, R. P. (1990). *“Instrumental Methods in Electrochemistry”*. Southampton Electrochemistry Group: Ellis Harwood Series.
- Grove, W. R. (1843). On the gas voltaic battery. En W. R. Grove, *Philosophical Magazine and Journal of Science* (pág. 272). Inglaterra: No. 1.
- Grove, W. R. (1843). Según su Publicación . En *On the Gas Voltaic Battery* (pág. 272). Philosophical Magazine and Journal of Science.
- Hidrógeno, A. A. (2005). *“Propiedades del hidrógeno”*. Recuperado el 28 de Octubre de 2013, de aah2.org.ar: <http://aah2.org.ar/propiedades.htm>
- Infra. (2011). *“Hoja De Datos De Seguridad-Hidrógeno”*. Recuperado el 28 de Octubre de 2013, de [infra.com](http://www.infra.com): <http://www.infra.com.mx>
- Juan A. López Sastre, J. I. (2004). *“La Pila De Combustible”*. Universidad de Valladolid.
- Larminie and Dicks. (2003). Fuel System Explained. En Vol. 2 (pág. 19). Brookes University, UK.: Oxford.
- Larminie, J. D. (2003). *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley and sons: No. 1.
- M. Mizuhata, Y. H. (2004). *J ElectroChem, Soc.*
- MakeltFrom. (2013). *Aluminum 6061 (AlMg1SiCu)*. Recuperado el 28 de Octubre de 2013, de <http://www.makeltfrom.com>
- Manso, Á. P. (2012). *Influencia En El Diseño De Los Canales De Flujo En Una Pila De Combustible De Membrana De Intercambio Protónico*. Donostia-San Sebastián: N° 1.
- Mapfre., F. (2013). *Seguridad y Medio Ambiente, “Membranas”*. Recuperado el 28 de Octubre de 2013, de [mapfre](http://www.mapfre.com): <http://www.mapfre.com>
- Morales, M. (2005). Tesis Maestría. En *Emulador De Celdas De Combustible*. Centro Nacional De Investigación Y Desarrollo Tecnológico.

- Morales, N. R. (Julio 2004). Tesis de maestría. En *La Tecnología De Celdas De Combustible Y Su Interface Electrónica De Potencia Para Aplicaciones Domesticas E Industriale*. CENIDET Cernavaca, Mor.
- Nacional, I. P. (2013). "*Hidrógeno y Pilas de combustible*". Recuperado el 6 de Enero de 2014, de coordinacionredes.ipn: <http://www.coordinacionredes.ipn.mx>
- O'HAYRE, R. C. (2006). *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley and Sons.
- Ramiro, G. (2002). Mundo Científico . En Pedro, *Pilas de combustible, energía sin humus* (pág. 66). No.233.
- S. Litster, G. M. (2004). *PEM fuel cell electrodes*. Journal of Power Sources.
- Sanchez, J. J. (Septiembre 2005). "*Analisis de la sencibilidad de los parametros de diseño de la placa bipolar de una pila de combustible tipo PEM*". Sevilla: No.1.
- Sheet., A. M. (28 de Octubre de 2013). *ASM Aerospace Specification Metals Inc*. Obtenido de asm.matweb.com:
<http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA6061T6>
- Smorodinski, Y. (1983). La Temperatura. En *Física al alcance de todos*. Traducido del ruso por Carlos Rodríguez: Editorial MIR Moscú.
- Tecnociencia. (2013). *Pilas de combustible*. Recuperado el 28 de Octubre de 2013, de <http://www.tecnociencia.es>
- Wikipedia. (2011). *Aluminio 6061*. Recuperado el 28 de Octubre de 2013, de http://es.wikipedia.org/wiki/Aluminio_6061
- Wikipedia. (2013). *Pila de combustible*. Recuperado el 28 de Octubre de 20113, de <http://www.wikipedia.es>