



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA

ANTONIO NARRO

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE MAQUINARIA AGRÍCOLA

**DISEÑO Y SIMULACIÓN DE UNA PILA DE CELDA DE
COMBUSTIBLE DE TIPO MEMBRANA INTERCAMBIADORA DE
PROTONES.**

POR:

JOSÉ ALFREDO SANTIS ESPINOSA

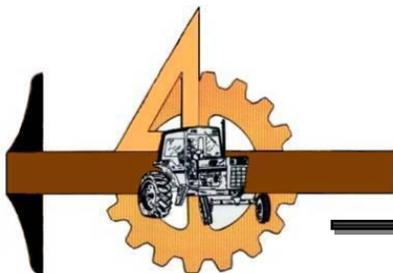
TESIS

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER
EL TÍTULO DE:**

INGENIERO MECÁNICO AGRÍCOLA

Buenavista, Saltillo, Coahuila, México.

Febrero de 2014.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA

ANTONIO NARRO

DIVISIÓN DE INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE MAQUINARIA AGRICOLA

**DISEÑO Y SIMULACIÓN DE UNA PILA DE CELDA DE COMBUSTIBLE DE
TIPO MEMBRANA INTERCAMBIADORA DE PROTONES**

POR:

JOSÉ ALFREDO SANTIS ESPINOSA

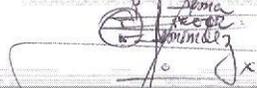
TESIS

Que Somete a Consideración del H. Jurado Examinador Como Requisito Parcial para
Obtener el Título de:

INGENIERO MECÁNICO AGRÍCOLA

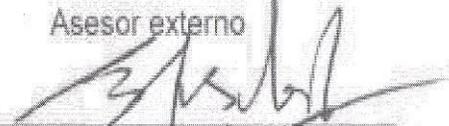
Aprobado por el comité de tesis

ASESOR PRINCIPAL



M.C. Héctor Uriel Serna Fernández

Asesor externo



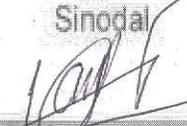
DR. Joseph Sebastian Patiyamattom

Sinodal



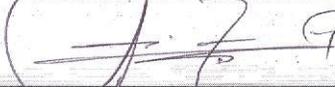
M.C. Juan Antonio Guerrero Hernández

Sinodal



Ing. Juan Arredondo Valdez

Coordinador de la división de ingeniería



M.C. Luis Rodríguez Gutiérrez

Agradecimientos

Quisiera expresar mi gratitud primeramente a **dios** por darme la vida y sus bendiciones día a día para lograr las metas y seguir adelante.

A la **UAAAN**, por permitirme realizar los un sueño muy anhelado de terminar una carrera profesional. Mil gracias.

Al **IER-UNAM**, por ser el instituto donde realicé el presente trabajo. Muchas gracias.

Al Dr. **Joseph Sebastian Patiyamattom**, por aceptarme en su equipo de trabajo de investigación y poder realizar el presente trabajo.

Al **M.C. Héctor Uriel Serna Fernández**, por su apoyo tanto dentro y fuera de las aulas, por ser mi asesor de tesis y su apoyo incondicional, sus criticas y consejos que fueron de mucha ayuda durante la estancia en la universidad, por su amistad. Por todo gracias.

Al **M.C. Juan Antonio Guerrero Hernández**, por su amistad y su enseñanza, asesorías en clases.

Al **Dr. Andrés Alanís**, por su apoyo, asesorías y su valiosa enseñanza en el tema de celdas de combustible, por su apoyo ya que fue clave para realizar este trabajo de investigación y la **M.C. Ana Gabriela González**, por su apoyo para realizar esta investigación, por compartirme sus conocimientos de celdas de combustible.

En general expreso mi gratitud a todos los profesores del departamento de maquinaria agrícola **M.C. Héctor Uriel Serna Fernández, Dr. Santos Gabriel Campos Magaña, Dr. Martin Cadena Zapata, Dr. Jesús Rodolfo Valenzuela García, M.C. Juan Antonio Guerrero, M.C. Blanca Elizabeth de la Peña Casas, Ing. Juan Arredondo Valdez, M.C. Tomas Gaitán Muñiz, Ing. Jorge Flores Berrueto, Ing. Rosendo Gonzales Garza**, y a todos los profesores que durante el plan de estudio compartieron sus conocimientos y amistad. Muchas gracias.

A mis **compañeros de generación** que durante los estudios me brindaron su apoyo en las diferentes clases y fuera de ella. Mil gracias.

A mis amigos, **Rodrigo Montoya, Gustavo Nájera, Eliel Ásael, Liliel, Fernando Flores, Gerardo de Jesús, Hugo Rafael Espinoza, Margarita Días, Víctor Hugo, Moisés Pinto, Iili Yaneth, Cesar, Adoniram, Darinel, Santiago, Oscar, Julio, Manuel** gracias por su amistad y compañía gracias por formar parte muy especial en mi vida.

Dedicatorias

Al recuerdo de mi padre, **Fernando Santis Bautista**, en memoria viva que inspira cada día para seguir adelante y de igual forma a la memoria de mi tío **Jesús Espinoza Velasco**, que me brindo todo su apoyo y consejos en muchos años.

A mi madre, **Virginia Espinosa Velasco**, por darme la vida, por estar conmigo en los momentos más difíciles, por sus consejos, por su apoyo incondicional para seguir adelante cada día, a ella le debo todo lo que soy, y no terminare de agradecer todo lo que ha hecho por mí. Mil gracias.

A mis abuelos: **Alejandro Espinoza Pérez y María Velasco Álvarez**, que ellos me brindaron su apoyo ellos fueron y son como mis padres, siempre inculcándome valores, enseñarme a trabajar y ser una persona íntegra.

A mis hermanos: **Bertha Alicia, Luis Fernando y Ana María**, por todo su apoyo brindado y siempre estuvieron cuando los necesite durante el curso de la carrera eternamente agradecido ahora pueden ver reflejado todo su apoyo.

A mi novia, **Jessica Janeth** por brindarme su amor, paciencia, comprensión y apoyo gracias mi loquilla por estar siempre conmigo.

A mis tíos: **José Luis Espinoza, José Manuel Espinoza, Pedro Espinoza, Fidel Espinoza, Julieta Espinoza, Rosalba Espinoza, Rosa Villatoro, Jesús López, Rodrigo Pérez, Amada Villatoro, Reynaldo Santis**, y a toda mi familia les dedico este trabajo por todo el apoyo antes y durante la carrera, por sus consejos, críticas y sé que siempre cuento con su apoyo.

A mis primos: **Julio Antonio Espinoza, Aurora Espinoza, Alejandro Espinoza, Blanca Daneli, Alejandra Espinoza, Rafael Santis**, gracias por estar conmigo y de alguna manera siempre tuve su apoyo además que crecimos juntos.

Índice de Contenido

Índice de figuras	iii
Índice de tablas	iv
Resumen.....	v
I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.2. Objetivo	2
1.3.Hipótesis	2
II. MARCO TEÓRICO.....	3
2.1. Antecedentes de las celdas de combustible	3
2.2. Principio de operación y aspectos termodinámicos	5
2.2.1. Energía libre de Gibbs.....	6
2.2.2. Ecuación de Nernst.	8
2.2.3. Sobrepotenciales en la celda de combustible.	8
2.2.4. Eficiencia de la celda	16
2.3. Tipos de celdas de combustible.....	18
2.3.1 Celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC)	20
2.4. Pila de celda de combustible	24
2.5. Componentes de una celda de combustible	26
2.5.1 Ensamble Membrana-Electrodo (MEA)	26
2.6. Placas bipolares	29
2.6.1. Materiales para placas bipolares.....	30
2.6.2 Canales de flujo	31
III. MODELO Y METODOLOGÍA DE DISEÑO DE UNA PILA DE CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	34
3.1. Ecuaciones de dinámica de fluidos.....	34
3.1.1. Conservación de masa.....	35
3.1.2. Conservación de momentum.....	35
3.1.3. Transporte de especies.....	36
3.1.4. Conservación de energía	37

3.2. Modelo electroquímico	38
3.2.1. Conservación de masa y corriente.....	41
3.2.2. Formación de agua líquida, transporte, y sus efectos.....	42
3.2.3. Solución numérica de las ecuaciones.....	44
3.3. Metodología.....	47
3.3.1. Modelo de una celda PEMFC.....	48
IV. RESULTADOS NUMÉRICOS.....	50
4.1 Modelo de una monocelda PEMFC	50
4.1.1 membrana.....	50
4.1.2. Canales de flujo ánodo.....	53
4.1.3. Difusor y catalizador ánodo.....	57
4.1.4. Canales de flujo cátodo	59
4.1.5. Difusor y catalizador cátodo.....	62
V. DISEÑO DE UNA PILA DE CELDA DE COMBUSTIBLE	64
5.1. Diseño de componentes para la pila.....	64
Conclusiones:.....	67
Trabajo a futuro	69
Literatura citada.....	70

Índice de figuras

Figura 2.1.	Experimento de grove.....	5
Figura 2.2.	Efecto de las pérdidas por corrientes internas y efecto de cruce de reactivo (crossover).....	10
Figura 2.3.	Curva (ideal/real) de voltaje vs densidad de corriente para una celda de combustible.....	10
Figura 2.4.	Representación esquemática de una celda de combustible PEM.....	22
Figura 2.5.	Esquema de un stack de celda de combustible tipo PEM.....	24
Figura 2.6.	Interconexión vertical de celdas de combustible mediante el método de placas bipolares.....	25
Figura 2.7.	Representación esquemática del MEA.....	27
Figura 2.8.	Ensamble membrana electrodo y composición de la capa catalizadora.....	29
Figura 2.9.	Configuraciones de canales a) serpentín, b) paralelo, c) interdigitados y d) espiral.....	32
Figura 2.10.	Distribución de los gases en canales interdigitados.....	33
Figura 3.1.	Condiciones de frontera para ϕ_{sol} y ϕ_{mem}	39
Figura 3.2.	Diagrama de simulación del método segregado.....	46
Figura 3.3.	Stack de celda de combustible comercial con canales en paralelo.....	48
Figura 3.4.	Visualización de la malla en los componentes de la monocelda.....	49
Figura 4.1.	Contornos de distribución. Membrana.....	52
Figura 4.2.	Contornos de distribución. Membrana.....	53
Figura 4.3.	Contornos de distribución en los canales del ánodo.....	55
Figura 4.4.	Contornos de distribución canales ánodo.....	56
Figura 4.5.	Contornos de distribución difusor y catalizador.....	58
Figura 4.6.	Contornos de distribución en canales cátodo.....	60
Figura 4.7.	Contornos de distribución en canales cátodo.....	61
Figura 4.8.	Contornos de distribución difusor y catalizador.....	63
Figura 5.1.	componentes para el ensamble de la pila.....	65
Figura 5.2.	Esquema del diseño de la pila de celda de combustible tipo PEM.....	66

Índice de tablas

Tabla 2.1.	Características principales de las celdas de combustible.....	19
Tabla 2.2.	Diferentes tipos de membrana ofrecido por Dupont.....	28
Tabla 3.1.	Dimensiones de la monocelda.....	49
Tabla 5.1.	Dimensiones de componentes de la pila.....	66

Resumen

En este trabajo se presentan la descripción de las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico como parámetros y principios de funcionamiento, los tipos de celdas existentes como una breve introducción. El trabajo fue realizado en el Instituto de Energías Renovables-UNAM campus Temixco Morelos en el departamento de materiales solares laboratorio de hidrógeno. Se presenta un estudio de dinámica de fluidos computacionales (CFD) a una celda de combustible de membrana de intercambio protónico. Posteriormente a este estudio se realizó un diseño de una pila de celda de combustible con canales iguales al modelo de simulación. Para dicho estudio se realizó un modelo computacional de una monocelda completa con canales interdigitados y con un área activa de 49 cm^2 . Los espesores de los componentes (difusores, membrana y capa catalizadora) se tomaron de referencia los encontrados en literatura a si también el tamaño de mallado de dichos componentes. Se evaluaron un total de 644832 volúmenes de la monocelda. El estudio fue realizado a 1 atmósfera de presión y a una temperatura de 25°C , se realizó el modelo en el simulador fluent con el método segregado para la solución de las ecuaciones de dinámica de fluido y obtener los contornos de distribución de especies en canales, difusor, catalizador y membrana obteniéndose estas como resultados numéricos del modelo, en los contornos del cátodo se ven afectados por la temperatura y presión, con ello afecta el funcionamiento de la celda. En cuanto a los canales se observa una buena distribución de especies, pero la presión es alta en las entradas y baja en la salida. Una vez realizada la solución del modelo se tomaron referencias para el diseño de la pila de combustible que consta de diez monoceldas conectadas en serie. A continuación se presentan los capítulos en que se realizó el trabajo.

Palabras clave: celdas de combustible, ensamble membrana-electro, dinámica de fluidos computacionales, pilas de celdas de combustible, simulación, canales de flujo.

I. INTRODUCCIÓN

El empleo de los combustibles fósiles ha sido la columna vertebral del desarrollo industrial y tecnológico alcanzado por la humanidad desde mediados del siglo pasado, pero hoy en día sus reservas están próximas a agotarse y sobre ellos recaen la mayor responsabilidad de la contaminación y cambios climáticos que están ocurriendo a nivel global. Es por ello que en los últimos años se están desarrollando nuevas tecnologías para generar energía de forma limpia, eficiente y descentralizada.

El hidrógeno como vector energético, obtenido del agua mediante el uso de las fuentes renovables de energía y su acople con las celdas de combustible sería el esquema ideal para garantizar las crecientes necesidades energéticas de la humanidad de forma sustentable.

La estructura básica de una celda de combustible del tipo PEM consiste en un ensamble membrana/electrodos (MEA) que puede verse como la estructura genérica de una celda electroquímica: electrodo/electrólito/electrodo, empacada en la forma de un “sándwich” de tres capas delgadas. Una capa de electrolito (Membrana polimérica) en contacto con un ánodo y un cátodo poroso a cada lado. Esto constituiría una celda, de forma tal que el apilamiento en serie y en función del potencial deseado, formaría una “pila“. El sistema opera con dos tipos de gases, combustible y oxidante, que pasan a través de estructura de las capas “difusoras de gas” en contacto inmediato con la membrana-catalizador están hechas de papel o tela de carbón poroso. Estas capas son de 100-300 μm de espesor. El papel de estos difusores de gas es el de facilitar el acceso directo y uniforme de los gases reactantes, generalmente hidrógeno y oxígeno, hacia las capas catalizadoras, sin tener la difusión de

agua líquida a través de las películas. Obviamente, tienen que ser hechas de un material de alta conductividad electrónica y que sea estable en las condiciones de humedad, temperatura y presión de la celda combustible.

1.2. Objetivo

Diseñar y simular una pila de celda de combustible tipo membrana intercambiadora de protones (PEM), empleando nuevos materiales para sus componentes, utilizando la técnica de simulación de dinámica de fluidos computacional.

1.3. Hipótesis

Es posible diseñar y simular una pila de celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEM), utilizando la técnica de simulación de dinámica de fluidos computacionales.

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes de las celdas de combustible

El Inglés William Robert Grove es conocido mundialmente como el padre de las celdas de combustible debido a sus experimentos sobre el proceso inverso a la electrolisis del agua en 1839 [1]. El descubrió un sistema en el cual al combinar hidrógeno y oxígeno podía generar corriente eléctrica con una alta eficiencia teórica figura 2.1.

A finales de los años 50s se construyeron algunas pilas de combustible que funcionaban correctamente, y queda demostrado que este tipo de dispositivos eran generadores eléctricos silenciosos que permitían reemplazar un proceso de combustión por otro con un rendimiento superior al de las maquinas térmicas convencionales.

Pero fue Nernst el que dedujo la ley termodinámica que rige el principio de funcionamiento de las pilas de combustible; y fue, además, el primero en construir un modelo real de pila de óxidos sólidos y cerámica. De este modo y debido fundamentalmente a la dificultad de obtener electrodos fiables, baratos y con buenas prestaciones, la pila de combustible cayó en el olvido. Por otro lado, comenzaron a desarrollarse con gran rapidez dispositivos generadores de potencia tales como maquinas de vapor y motores de combustión interna, los cuales eran baratos de fabricar y fiables; además, hacia 1860 se logró almacenar la energía eléctrica en acumuladores de plomo, las cuales eran más que suficientes para cubrir las necesidades de electricidad en aquella época [2, 3].

En 1894, Ostwarld describe un dispositivo electroquímico el cual tuvo fallos debido a las altas temperaturas de operación y problemas de materiales,

en tal sentido, muchos investigadores centraron sus esfuerzos en la reacción de H_2/O_2 , que puede ser controlada fácilmente.

Pero su desarrollo tecnológico fue poco hasta finales de los 80's cuando las grandes compañías automovilísticas, universidades, centros de investigación, compañías privadas y estatales, motivadas por las bondades que ofrece este tipo de tecnología han logrado impulsar su investigación y desarrollo, propiciando su actual auge. Las aplicaciones son diversas, desde usos médicos como marcapasos hasta grandes plantas para la producción centralizada de electricidad.

En 1954 es presentado el primer dispositivo funcionando y a partir de esta fecha su desarrollo estuvo centrado en los programas espaciales (*Gemini*, Apollo, Spacelab) [4].

Ha tomado más de 150 años para el desarrollo de la ciencia básica y tecnológica de estos dispositivos, pero aún es necesario un marcado esfuerzo en la búsqueda de los materiales y procesos de producción de bajo costo que propicien su implementación comercial a gran escala.

A partir de 1996 el Centro de Investigación de Energía de la UNAM (CIE-UNAM), comenzó a incorporar dentro de sus líneas de investigación la temática del hidrógeno y las celdas de combustible. Las primeras investigaciones realizadas en este campo estuvieron dirigidas hacia la búsqueda de nuevos materiales catalizadores que permitieran sustituir a los costosos y poco abundantes metales nobles, tales como, el Platino, comúnmente usados en estos dispositivos. A principio del año 2000 se amplió el campo de investigación hacia otras partes importantes de la celda, como el desarrollo de ensambles membrana electrodos y nuevos materiales para colectores de corriente. Todos estos estudios permitieron obtener el primer prototipo de celda de combustible a escala de laboratorio, cuyas pruebas preliminares arrojaron resultados alentadores. La

consolidación del conocimiento tanto teórico como práctico en el estudio de estos dispositivos, la infraestructura de investigación y las capacidades tecnológicas existente en el CIE dan la posibilidad de realizar adaptaciones por ingeniería inversa, por mejoramiento de diseño o por vía de innovación a celdas de mayor potencia y obtener prototipos propios con un nuevo valor agregado. La vía de la asimilación tecnológica nos ha permitido ahorrar tiempo y disminuir los riesgos en la investigación- desarrollo.

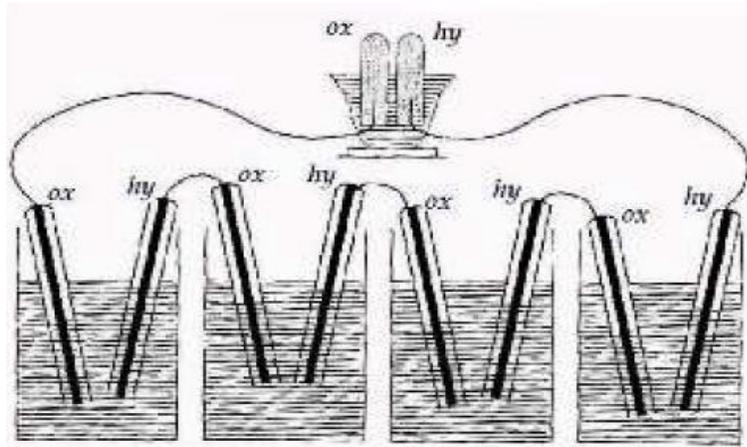


Figura 2.1. Experimento de Grove [9].

2.2. principio de operación y aspectos termodinámicos

Las celdas de combustibles son dispositivos electroquímicos que convierten la energía contenida en un combustible directamente en electricidad. Mantienen un suministro constante de electricidad siempre que exista aporte de combustible (hidrogeno y oxigeno). Transforman directamente en electricidad la energía contenida un combustible en este caso hidrogeno, mediante un proceso isotérmico que aprovecha la entalpía libre interna del combustible a temperatura de operación.

Energía química → Energía eléctrica.

Para entender el funcionamiento de una celda de combustible a continuación se aborda una descripción general de los fundamentos termodinámicos y electroquímicos.

2.2.1. Energía libre de Gibbs

La energía disponible que tiene un sistema para realizar un trabajo, despreciando cualquier efecto debido a cambios de presión y/o volumen es la energía libre de Gibbs. En las celdas de combustible este trabajo es el que involucra el movimiento de electrones a través de un circuito externo [5]. Este cambio de energía es una medida del trabajo máximo eléctrico que puede obtenerse en una Celda de combustible que opere a una temperatura constante y la presión es dada por el cambio negativo de la energía libre de Gibbs de formación de los reactantes (ΔG_f):

$$\Delta G_f = G_f(\text{productos}) - G_f(\text{reactantes})$$

La celda de combustible tipo PEM utiliza H_2 como combustible y O_2 como oxidante, el valor de la energía libre de Gibbs de formación es de -237.2 kJ/mol a 25 °C cuando se obtiene agua líquida como producto y de -226.1 kJ/mol a 80 °C cuando se obtiene agua en forma de gas [6]. Si se considera que el proceso es reversible, toda la energía libre de Gibbs se convierte en energía eléctrica.

En la celda de combustible por cada mol de agua producida se utiliza una molécula de hidrogeno, media molécula de oxigeno y dos electrones que pasan por el circuito externo.

Por cada mol de hidrogeno usado 2N electrones cruzan el circuito externo. Si e^- es la carga de un electrón, la carga que fluye es:

$$-2Ne = -2F \text{ (Coulomb)}$$

Donde N es el número de Avogadro, F la constante de Faraday, o la carga de un mol de electrones (96,847 C)

Si E_{rev} es el voltaje reversible de la celda de combustible, entonces el trabajo eléctrico hecho que involucra el movimiento de esta carga a través del circuito es:

Trabajo eléctrico echo = carga X voltaje = $-2F E_{rev}$ Joule

Entonces el trabajo realizado en la celda de combustible es igual a la energía libre de Gibbs liberada por la reacción electroquímica (ec.2.1).

$$W_{el} = \Delta G_f = -nF E_{rev} \quad (2.1)$$

Donde n es el número de moles que entran en la reacción, E_{rev} es el voltaje ideal de la celda (V).

Esta ecuación es válida para la mayoría de los sistemas de celdas de combustible a cualquier temperatura y presión constante. A partir de la segunda ley de la termodinámica, el cambio de energía libre a trabajo útil puede ser obtenido cuando una irreversibilidad de operación de una celda de combustible es independiente de la temperatura. Por consiguiente el trabajo eléctrico y la salida de potencia eléctrica es (ec. 2.2):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

Donde G es la energía libre de Gibbs, ΔH es el cambio de entalpia (calor), ΔS es el cambio de entropía, y T es la temperatura absoluta. La energía térmica total disponible es ΔH , la diferencia entre ΔH y $T\Delta S$ representa la energía disponible como resultado de los cambios dentro de la entropía del sistema (ΔS). La cantidad de calor generado por una Celda de combustible que funciona reversiblemente es $T\Delta S$.

La máxima cantidad de energía eléctrica que se puede obtener por la ecuación de la energía libre de Gibbs (ec. 2.3).

$$W_{el} = - \Delta G \quad (2.3)$$

El potencial eléctrico de una celda de combustible es (ec. 2.4).

$$E = \frac{- \Delta G}{nF} = \frac{237.04 \text{ kJmol}}{2.96400 \text{ Cmol}} = 1.229 \text{ V} \quad (2.4)$$

El resultado de la ecuación 2.4, 1.229V corresponde al voltaje de circuito abierto ideal para una celda de combustible.

2.2.2. Ecuación de Nernst

Anteriormente se mencionó cómo los cambios en la energía libre de Gibbs están dependen de la temperatura. Del mismo modo, estos cambios son afectados por variaciones de presión y concentración de los reactivos.

La entalpia y entropía están en función de la temperatura y en esta dependencia interviene un término denominada calor específico (Cp.), que es diferente para cada temperatura [7].

2.2.3. Sobrepotenciales en la celda de combustible

Para un diseño de celda de combustible, es posible mejorar el funcionamiento de la celda tomando en cuenta ciertas condiciones de operación, la celda disminuye su potencial de equilibrio a su potencial real debido a las pérdidas irreversibles asociadas a los procesos electroquímicos y de transporte de masa. Los sobrepotenciales o sobrevoltaje (η) se originan por tres causas: (1) activación (η_{act}), (2) resistencia óhmica (η_{ohm}) y (3) concentración (η_{conc}). Estos sobrepotenciales provocan que el potencial eléctrico real de la celda (V)

sea menor que su potencial de equilibrio (E) y se obtiene la ecuación (ec. 2.5).

$$V = E - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc.} \quad (2.5)$$

Otro fenómeno importante se presenta poco antes del sobrepotencial por activación es el “Efecto crossover” y ocurre por el cruce de hidrogeno a través de la membrana. Dado que cada molécula de hidrogeno contiene dos electrones, el efecto crossover y las corrientes internas de la celda de combustible con considerados fenómenos equivalentes. Cada molécula de hidrogeno que atraviesa electrolito reacciona con el oxigeno en el cátodo, supone dos electrones menos en la generación de corriente eléctrica que atraviesa el circuito externo. En principio, esta pérdida de electrones se puede considerar insignificante mientras la celda de combustible está generando potencia, sin embargo cuando el circuito eléctrico está abierto, o cuando la demanda de corriente es pequeña, estas pérdidas pueden resultar perjudiciales. Por lo tanto, una vez que el hidrogeno haya atravesado la membrana y haya reaccionado con el oxigeno del cátodo para formar agua, se producirá un efecto de disminución de potencial en el cátodo y, al mismo tiempo, en la celda, a continuación se presenta en la figura 2.2 el efecto que esta causa.

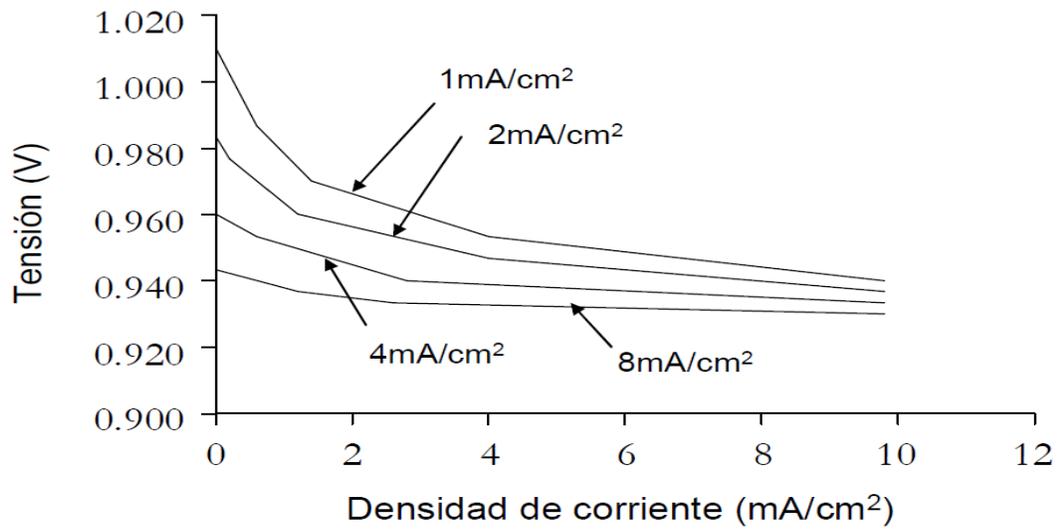


Figura 2.2. Efecto de las pérdidas por corrientes internas y efecto de cruce de reactivo (crossover) [8].

A continuación se describen las pérdidas o sobrepotenciales figura 2.3 que ocurren en la celda de combustible tipo PEM.

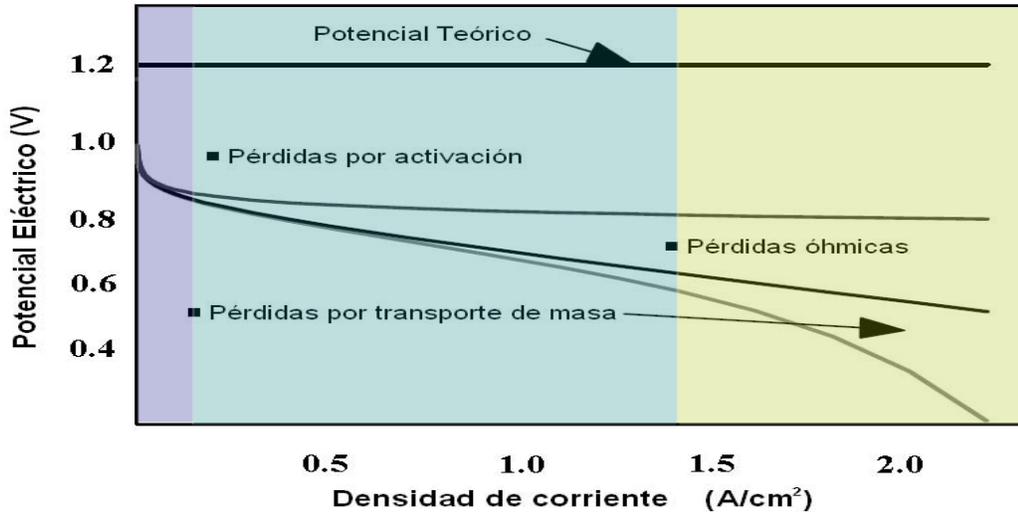


Figura 2.3. Curva (ideal/real) de voltaje vs densidad de corriente para una celda de combustible [17].

2.2.3.1. Sobrepotencial por activación (η_{act})

Para que se lleve a cabo la reacción electroquímica, es necesario que exista una cierta diferencia del potencial eléctrico desde el equilibrio. Esta diferencia es el sobrepotencial por activación que está directamente relacionada con la lentitud de las reacciones electroquímicas que tiene lugar en los electrodos.

Estas pérdidas se producen tanto en el ánodo como en el cátodo de la celda, pero la reducción de oxígeno requiere superar unas barreras energéticas más elevadas y, por lo tanto, se trata de una reacción lenta en comparación con la oxidación del hidrógeno. Por definición electroquímica, 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.

La caída del potencial eléctrico debido al sobrepotencial por activación normalmente se expresa por una ecuación semi-empírica (ec. 2.6).

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2.6)$$

Donde α_c es el coeficiente de transferencia de carga para la reacción del electrodo, i_0 es la densidad de corriente de intercambio, i es la intensidad de corriente demandada por la carga, R es la constante de gases (8.314 Jmol/k), T es la temperatura absoluta, (K) y F es la constante de Faraday (9.65×10^7 C/kg mol).

La expresión anterior es consecuencia directa de la que se conoce como Ecuación de Tafel, en 1905 y tras una serie de resultados experimentales, llegó a la conclusión de que los sobrepotenciales en la superficie de un electrodo sigue un patrón general en numerosas reacciones electroquímicas.

La forma más usual de la ecuación de Tafel que puede ser expresada por (ec. 2.7).

$$\eta_{act} = a + b * \log i \quad (2.7)$$

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

De acuerdo a la ecuación de Tafel el aumento de la densidad de la corriente demandada hace que disminuya el potencial eléctrico de la celda. Cuanto menor sea el valor de i_0 , mayor será esta caída del potencial. La pendiente de Tafel para una reacción electroquímica es aproximadamente de 100 mV a temperatura ambiente. Así un incremento de 10 veces en la densidad de corriente causa incremento de 100 mV en el sobrepotencial de activación.

Para disminuir estas pérdidas pueden seguirse algunas estrategias como son [8]:

- Emplear catalizadores más eficaces y finamente distribuidos.
- Aumentar el área efectiva de contacto de los electrodos.
- Aumentar la concentración de los reactivos.
- Aumentar la presión de operación, para un mejor aprovechamiento de las posiciones catalíticas disponibles.

2.2.3.2. Sobrepotencial por resistencia Óhmica (η_{ohm})

Estas son causadas por la resistencia iónica entre el electrolito y los electrodos, y la resistencia al flujo de electrones a través del electrodo. Las pérdidas óhmicas son proporcionales a la densidad de corriente, la resistencia de la celda permanece constante. Estas se reducen al disminuir la separación de los electrodos y al aumento de la conductividad iónica del electrolito, ya que obedecen a la ley de Ohm las pérdidas óhmicas puede ser expresada por la (ec. 2.8).

$$\eta_{ohm} = iR \quad (2.8)$$

Donde i es la densidad que fluye a través de la celda (A/cm^2), y R es la Resistencia total de la celda (Ohm), que incluye la resistencia electrónica (R_{elec}), iónica (R_{ionica}) y por contacto ($R_{contacto}$), expresadas en (ohm) [20].

Las pérdidas en esta región también pueden ser reducidas mediante la humidificación de los gases, especialmente en el ánodo y empleando membranas con espesores finos, con baja resistencia iónica y baja resistencia al transporte del agua. En este trabajo, se utilizarán difusores de gas y colectores de corriente con alta conductividad eléctrica y membranas finas, para disminuir la resistencia de contacto que existe entre ellos.

2.2.3.3. Sobrepotencial por concentración (η_{conc})

Estas pérdidas dependen de la densidad de corriente, ocurren por encima del rango de operación de la celda, pero se deben principalmente a los

altos límites de potencial eléctrico resulta difícil proporcionar grandes cantidades de flujo reactante requerido por la celda. Los procesos que generalmente contribuyen a estas pérdidas por transporte de masa son: la baja difusión de los gases, la baja solubilidad de los gases y el agua dentro/fuera del electrolito.

El efecto de este cambio en la presión parcial de los gases se puede apreciar en la ecuación de Nernst (ec. 2.5). Para determinar el sobrepotencial por concentración en una celda de combustible tipo PEM se tiene que recurrir a la ley de Fick de la difusión. Esta nos dice que la tasa de transporte de masa para la superficie de un electrodo puede ser descrita en la mayoría de los casos por (ec. 2.9).

$$i = n \cdot F \cdot D \frac{(C_B - C_S)}{\delta} \quad (2.9)$$

Donde i es la corriente de la celda, D es el coeficiente de difusión de las especies que reaccionan, C_B es la concentración en el seno de la interface, C_S es su concentración en la superficie, y δ es el espesor de la capa de difusión. La corriente limitadora de la celda i_L es una medida de la máxima tasa a la cual un reactante puede ser suministrado a un electrodo y ocurre cuando $C_S = 0$.

$$i_L = n \cdot F \cdot D \frac{C_B}{\delta} \quad (2.10)$$

Manipulando las ecuaciones 2.10 y 2.11, y a ecuación de Nernst para especies reactantes en condiciones de equilibrio o cuando la corriente no está fluyendo, es:

$$E_i = 0 = E^o + \frac{RT}{nF} \ln C_B \quad (2.11)$$

Cuando la corriente fluye, la concentración en la superficie es menor que la concentración en el seno y la ecuación de Nernst se convierte en:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln C_S \quad (2.12)$$

La diferencia de potencial (ΔE) producida por un cambio de corriente de concentración en el electrodo es llamada sobrepotencial por concentración:

$$\Delta E = \eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_S}{C_B} \quad (2.13)$$

Luego de las operaciones anteriores y a través de la ecuación de Nernst, se obtiene la ecuación de las pérdidas por concentración:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.14)$$

Este fenómeno es grave en el cátodo de una celda, el oxígeno es retenido debido a la presencia de agua líquida dentro de la estructura porosa del electrodo y sobre la superficie catalizador-membrana y actúa como barrera adicional al transporte de oxígeno hacia los sitios de reacción. Minimizando estas pérdidas podemos prolongar la región óhmica, obteniendo así una mayor densidad de potencia [9].

2.2.4. Eficiencia de la celda

Existen varias definiciones para describir la eficiencia en el rendimiento de un dispositivo, y usualmente se utilizan dos definiciones de eficiencia en la termodinámica; la primera se basa en la primera ley de la termodinámica, conocida también como el principio de conservación de la energía, y establece que la energía no se puede crear ni destruir durante un proceso; sólo puede cambiar de forma. La segunda definición se basa en la segunda ley de la termodinámica, es una medida de eficiencia en relación con el máximo trabajo de un sistema de ahí la segunda definición de la eficiencia es a menudo llamado eficiencia de la energía [10]. La eficiencia de un dispositivo de conversión de energía se define como la cantidad de energía útil producida dividida entre la energía de sus reactantes ΔH .

$$\epsilon_i = \frac{\text{energía útil obtenida}}{\Delta H} \quad (2.15)$$

La eficiencia ideal de una celda de combustible, de funcionamiento reversible, es entonces:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.16)$$

Utilizando las condiciones normales de la energía libre (ΔG) y la entalpía (ΔH) descrita anteriormente ($\Delta G = -237.1$ kJ/mol, $\Delta H = -285.8$ kJ/mol), muestra que la máxima eficiencia termodinámica en condiciones normales es 83%, como se muestra a continuación.

$$\eta_{ideal} = \frac{-237.1}{-285.8} = 0.83 \quad (2.17)$$

La máxima eficiencia teórica se puede calcular usando la siguiente ecuación [25].

$$\eta_{ideal} = 1 - T * \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (2.18)$$

En cuanto a la eficiencia de una celda siempre es menor que su potencial ideal debido a las pérdidas asociadas a los sobrepotenciales y a las condiciones de operación. Las caídas del voltaje se deben a los sobrepotenciales o pérdidas anteriormente descritas. Bajo estas condiciones el voltaje de la celda queda expresado con la siguiente ecuación:

$$V = E - \eta_{act,an} - \eta_{act,cat} - \eta_{ohm} - \eta_{conc,an} - \eta_{conc,cat} \quad (2.19)$$

Donde (*an* y *cat*) corresponden a las pérdidas que ocurren en el ánodo y cátodo. La eficiencia de voltaje se define como:

$$\epsilon_V = \frac{V}{E} \quad (2.20)$$

La eficiencia de voltaje puede alcanzar valores de 0.9 y es inversamente proporcional a la corriente, debido al aumento del sobrepotencial óhmico.

Otra pérdida que ocurre en la celda es la conversión incompleta de los gases en su respectivo producto cruce de combustible. Y la eficiencia que toma en cuenta esta pérdida es la Farádica.

$$\epsilon_f = \frac{I}{I_T} \quad (2.21)$$

Donde I es la corriente observada en la celda e I_T es la corriente teórica esperada con base a la cantidad de reactantes consumido, considerando que la reacción se lleva a cabo completamente, su valor es superior a 0.9.

La eficiencia global en una celda de combustible es el producto de las eficiencias descritas anteriormente:

$$\epsilon = \mu_c \cdot \epsilon_i \cdot \epsilon_V \cdot \epsilon_f \quad (2.22)$$

Donde μ_c es definida por (ec. 2.23), el aprovechamiento de combustible, en la práctica, no todo el combustible que entra a la celda es aprovechado. De esta manera se define un coeficiente de aprovechamiento de combustible como:

$$\mu_c = \frac{\text{masa de combustible consumido}}{\text{masa de combustible alimentado}} \quad (2.23)$$

Generalmente la eficiencia global de una celda de combustible se encuentra entre el 40 – 60%, considerando las diferentes pérdidas que se presentan durante el funcionamiento.

2.3. Tipos de celdas de combustible

Existen diferentes tipos de celdas de combustible las cuales se clasifican de acuerdo al tipo de electrolito que emplean para su operación. Sin embargo cabe destacar que existen otras características que diferencian a cada tipo de celda, entre ellas: la temperatura, la densidad de potencia, eficiencia, rango de potencia, conductor iónico, entre otras [11].

- 1.- Celdas de combustible alcalinas (AFC).
- 2.- Celdas de combustible membrana de intercambio protónico, (PEMFC).
- 3.- Celdas de combustible de Metanol Diluido (DMFC).

- 4.- Celdas de combustible de Acido Fosfórico (PAFC).
- 5.- Celdas de combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC).
- 6.- Celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC).

En la Tabla 2.1, se muestra de forma resumida las características técnicas y operacionales de las tecnologías de las Celdas de Combustible anteriormente mencionadas.

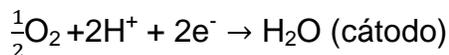
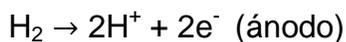
Tabla 2.1. Características principales de las celdas de combustible [14].

Tipo de FC	Ion móvil	Temp. de operación	Eficiencia	Aplicaciones
Alcalina (AFC)	OH ⁻	50 - 200°C	70%	Usada en vehículos espaciales
Membrana de intercambio de protones (PEMFC)	H ⁺	25 - 80°C	≈ 40%	Transporte, aplicaciones móviles y sistemas CHP de baja potencia
Metanol diluido (DMFC)	H ⁺	50 – 80°C	≈ 40%	Transporte, aplicaciones móviles y sistemas CHP de baja potencia
Acido fosfórico (PAEFC)	H ⁺	~ 220°C	> 40%	Sistemas CHP de 200 kW de potencia
Carbonato fundido (MCFC)	CO ₃ ²⁻	~ 650°C	> 60%	Adecuada para sistemas CHP de media y alta potencia (MW)
Óxidos sólidos (SOFC)	O ²⁻	500 – 1000°C	> 70%	Adecuada para todos los niveles de potencia (baja, media y alta)

2.3.1 Celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC)

(PEMFC), estas celdas utilizan como electrolito una membrana polimérica conductora de protones. Dicha membrana se encuentra entre dos electrodos porosos impregnados en el lado de la membrana con un electrocatalizador (usualmente platino) y un material hidrofóbico del otro lado [12]. Estas celdas funcionan a temperaturas bastante bajas, por lo que el problema de las velocidades de reacción lenta es abordado mediante el uso de catalizadores y electrodos sofisticados. El platino es el catalizador, siendo este material muy costoso, pero en los últimos años solo se utilizan pequeñas cantidades haciendo esta una pequeña parte del precio de la celda de combustible PEM [13]. Tienen una alta densidad de potencia eléctrica, pueden variar su salida rápidamente para satisfacer cambios en la demanda de potencia como en el caso de los automóviles. Las celdas PEM son los principales candidatos para vehículos ligeros, por ello las grandes compañías de automóviles (Chrysler, Daimler-Benz, Ford, GM, Honda, MAN, Renault, Toyota, Volvo, etc.), motivadas por considerar a las PEMFC como una alternativa para los sistemas de propulsión, se plantearon como objetivo obtener el soñado auto del futuro [1].

Las reacciones químicas fundamentales en una celda de combustible tipo PEMFC son:



A diferencia de una batería convencional, el combustible y el oxidante se suministran con el dispositivo de fuentes externas. El dispositivo puede operar hasta que el combustible u oxidante se haya agotado.

Las PEMFC básicamente están compuestas por un electrolito sólido y a cada lado del mismo, una capa catalizadora y una capa difusora figura 2.10. El electrolito es una membrana de tipo polimérico que permite el paso de protones. Al ser un polímero pueden simplificarse algunos aspectos de cierre y sellado de pila, comparado con otro tipo de celdas cuyo electrolito no es sólido.

El uso de una membrana polimérica simplifica el proceso de producción, reduce la corrosión y garantiza largo tiempo de vida de la celda, implica además alta densidad de potencia debido a su bajo peso y volumen. Estas características hacen que la PEMFC sea una de las celdas más atractivas y sobre ellas un especial interés por parte de la comunidad científica [15].

Una de las ventajas más importantes de la celda de combustible de tipo PEM es que trabaja en un rango de bajas temperaturas (25-80 °C) comparadas con otras celdas, tiene un arranque rápido, mayor vida útil, membranas más finas y alta densidad de potencia.

Del lado de combustible (ánodo), al llegar el gas al catalizador a través de la capa difusora, se produce la separación del hidrógeno en protones y electrones. Los protones atraviesan la membrana, mientras que los electrones circulan por un circuito externo [16].

En el cátodo, los protones que atraviesan la membrana se combinan con los electrones que llegan del circuito externo y reaccionan con el oxígeno en el catalizador, produciéndose agua y liberando energía calorífica. En la figura 2.4, se pueden observar las reacciones que ocurren durante el funcionamiento de la celda.

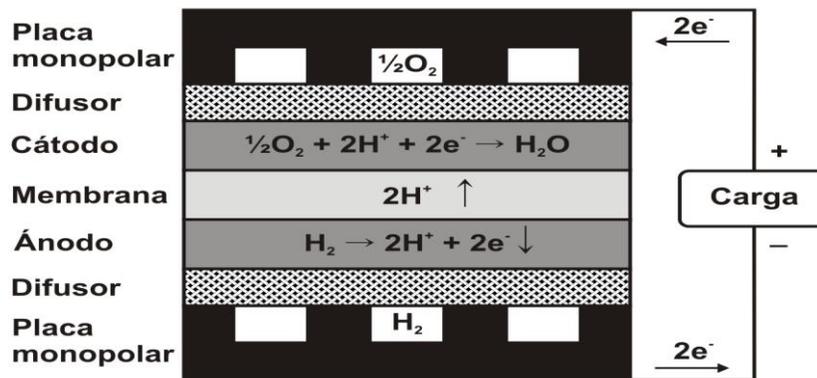


Figura 2.4. Representación esquemática de una celda de combustible PEM [17].

La celda es completada con los platos monopolares, este componente es el encargado de distribuir los gases por medio de canales y mantener la separación de los gases. El grafito de alta pureza es el material utilizado tradicionalmente en su construcción.

Las aplicaciones de las PEMFC en sistemas móviles y en la industria automotriz, es uno de los mayores atractivos, sin embargo, necesita un sistema generador de potencia económico, ligero y con alta densidad de potencia. En tal sentido los platos bipolares u monopolares actuales constituyen un impedimento, pues esto representa más del 80% del peso y volumen de este tipo de celda [18], además, de aproximadamente el 40% del costo total de sus componentes.

2.3.1.1. Desempeño

El principio de cómo una celda de combustible PEM genera electricidad es relativamente fácil de comprender. Sin embargo, la potencia de salida de la celda depende las propiedades de los materiales, el diseño y de la estructura de la celda, su funcionamiento y condiciones de operación, tales como el flujo de gas, la regulación de la presión, el calor y el manejo del agua. El funcionamiento de una celda requiere un mantenimiento óptimo de

la temperatura, la hidratación de la membrana, y la presión parcial de los reactivos a través de la membrana para evitar un bajo rendimiento [19].

2.3.1.2. Efectos de la presión

Estas celdas de combustible PEM, pueden operar a presión ambiente o una mayor presión, las celdas de combustible, por lo general obtienen mejores resultados cuando la presión se incrementa. Pero hay que tener en cuenta que para aumentar la presión, se necesita energía adicional para la compresión. Desde el punto de vista del sistema, la ganancia neta de operación es discutible cuando la energía de compresión se tiene en cuenta. Frecuentemente, el gas reactante es alimentado de un tanque a presión a la entrada de la celda de combustible. La presión, conocida como la compresión, es controlada por un regulador instalado en la salida y mantiene la presión deseada. Sin embargo, la presión de entrada, es superior a la presión de salida, ya que hay una caída de presión entre la entrada y salida a lo largo de los canales de flujo.

2.3.1.3. Efectos de la temperatura

En términos generales, las Celdas de Combustible a altas temperaturas de operación producen un mayor potencial o mejor rendimiento de la celda. Sin embargo, para cada diseño de las Celdas de combustible hay una temperatura de funcionamiento óptima.

La reacción de la celda de combustible es exotérmica, por lo que genera calor como subproducto. Para mantener la temperatura deseada, el calor debe ser eliminado del sistema, una parte del calor es disipada a través de la superficie externa de la Celda de combustible y el resto ser llevado con un sistema de refrigeración. El refrigerante puede ser aire, el agua, o un refrigerante especial [19].

2.4. Pila de celda de combustible

Una pila de celda de combustible está constituido básicamente de un apilamiento de placas bipolares, estas son placa con doble canalización entre cada una de las superficies activas como se muestra en la figura 2.5. Es importante reiterar que las placas bipolares deber ser fabricadas con materiales impermeables al gas, de otro modo los gases reactantes podrían mezclarse y reaccionar antes de tiempo, por lo que los electrones obtenidos no se podrían aprovechar.

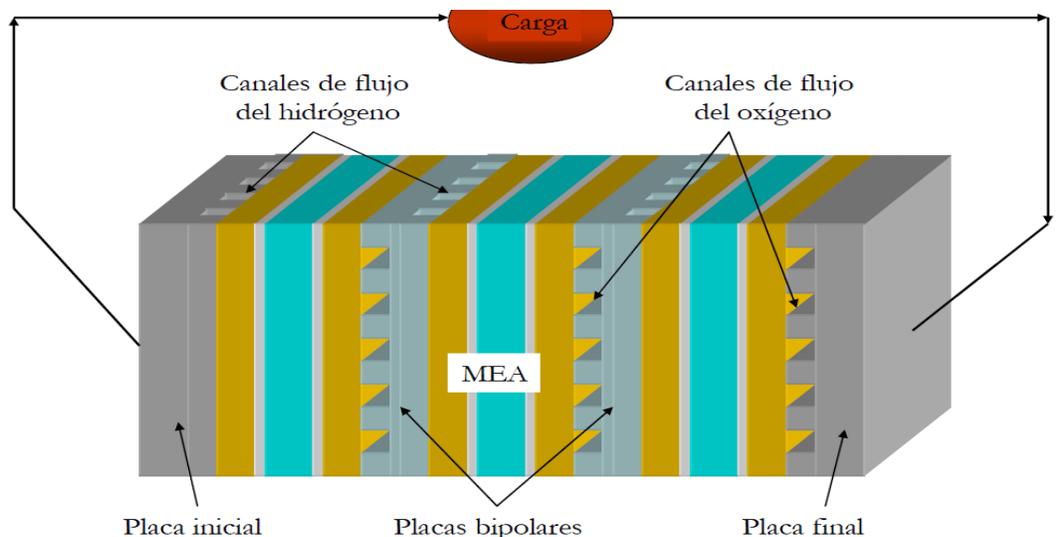


Figura 2.5. Esquema de una pila de celda de combustible tipo PEM [7].

Una pila de celda de combustible puede tener pocas celdas apiladas o cientos de ellas conectadas en serie mediante placas bipolares, esto en función de la aplicación o de la potencia requerida.

Los parámetros para diseñar una celda de combustible son muchos y uno de ellos la configuración del apilamiento, las interconexiones, para

aprovechar la energía generada durante la reacción electroquímica. En esta configuración, una sola placa bipolar conductora está en contacto con el ánodo de una celda y el cátodo de la adyacente, dejando de este modo ambas celdas conectadas en serie. Además esta configuración aporta pérdidas eléctricas mínimas al sistema figura 2.6.

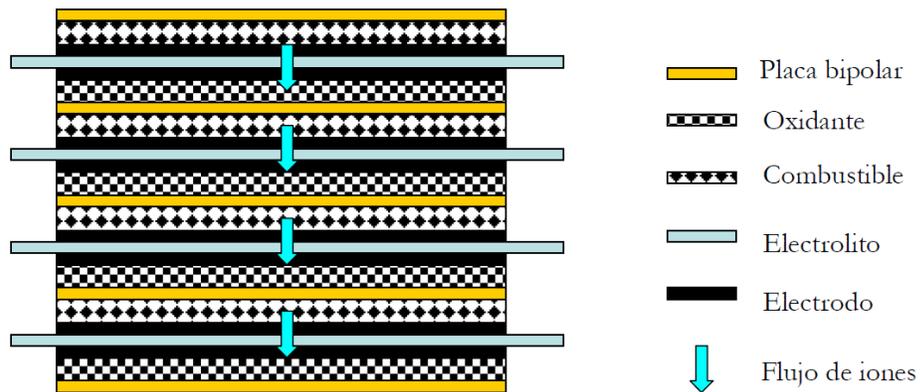


Figura 2.6. Interconexión vertical de celdas de combustible mediante el método de placas bipolares [7].

La construcción de una pila de celda PEM no es tarea fácil, ya que la manufactura o maquinado de las placas bipolares representa altos costos, además, como se desea minimizar el peso y las dimensiones de la pila, se busca que las placas sean lo más delgadas posibles (aumentando su resistencia electrónica), haciéndolas con esto frágiles y requiriendo un trato más cuidadoso. El ensamble de los componentes con una disposición física que asegure contacto eléctrico óptimo entre los electrodos y el área activa de los canales, además debe haber un aislamiento total entre las placas bipolares para evitar corto circuito.

Una vez logrando el ensamble óptimo se pueden generar una gran cantidad de potencia eléctrica dependiendo de las necesidades y aplicación que se requiera.

2.5. Componentes de una celda de combustible

Una celda de combustible tiene diferentes componentes para llevar a cabo su funcionamiento, como anteriormente se menciono que una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de las reacciones de oxidación de un combustible y de reducción de un oxidante en energía eléctrica y calor. Pero esto no sería posible si no se cuenta con los materiales adecuados para su construcción tales como una membrana de intercambio protónico, difusores de gas, catalizadores, colectores de corriente, etc.

2.5.1 Ensamble Membrana-Electrodo (MEA)

El ensamble membrana-electrodo (por sus siglas en ingles, (*membrana electrode assembly*) ha es la parte fundamental de una celda PEM, puede mencionarse que es el “corazón” de la celda, donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas que trasforma la energía química del combustible y el oxidante directamente en energía eléctrica. La estructura del a MEA ha evolucionado de una estructura de tres capas (difusor-membrana-difusor), a una de cinco capas como se muestra en la figura 2.7, ambos lados de la membrana tienen una capa catalítica porosa formada fundamentalmente por platino sobre carbón, además de difusores de gas.

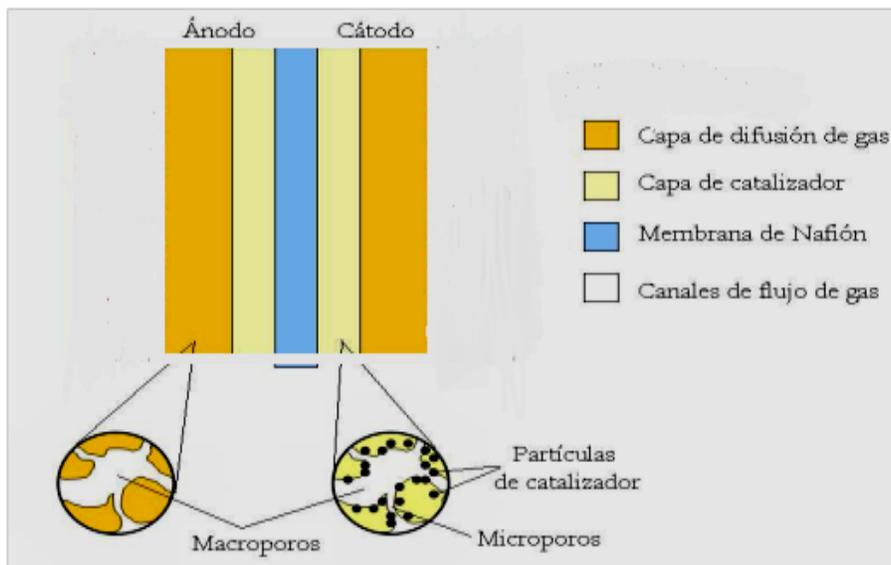


Figura 2.7. Representación esquemática del MEA.

2.5.1.1. Membrana

La membrana de electrolito polimérico es un polímero orgánico sólido compuesto por ácido perfluoro-sulfónico [20]. La membrana debe exhibir una alta conductividad protónica, ser impermeable al combustible y oxidante debe tener buena estabilidad química y mecánica en el ambiente de trabajo en las celdas de combustible y además el transporte de agua generada por las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo, se debe hidratar para funcionar y seguir siendo estable [21].

La membrana más comercial y utilizada es la membrana *Nafion*[®] la cual es fabricada por la compañía DuPont, esta se encuentra en diferentes espesores y conductividad iónica, como se muestra en la Tabla 2.2. La membrana más delgada garantiza mayor conductividad de iones.

Tabla 2.2. Diferentes tipos de membrana ofrecido por Dupont [22].

Tipo de <i>nafion</i> [®]	espesor
N 112	51 μm
N1135	89 μm
N 115	127 μm
N117	178 μm

2.5.1.2. Difusores de gas

Los difusores de gas están estrechamente vinculados al desempeño del ensamble membrana-electrodo, tiene la función de distribuir de forma homogénea los gases hacia los sitios de reacción, impedir el paso del agua líquida y vapor hacia la capa catalítica, así como, permitir la salida de corriente eléctrica hacia los colectores de corriente. La capa difusora típicamente fabricada de tela o papel carbón y tiene una porosidad entre 20 – 50 μm [23]

2.5.1.3. Catalizadores

Este componente del ensamble membrana-electrodo es una película delgada de material catalizador (platino, Pt, Pd, Ru) en donde suceden las reacción electroquímicas [23]; que dará lugar a la transformación de la energía química del combustible directamente en energía eléctrica conducida esta por los difusores hacia los colectores de corriente. La capa catalítica está compuesta por partículas de Pt de 2 nm de diámetro soportadas sobre partículas de carbón de aproximadamente 10 nm de diámetro mezclado en proporciones adecuadas con nafion liquido en la figura 2.8 se muestra un esquema.

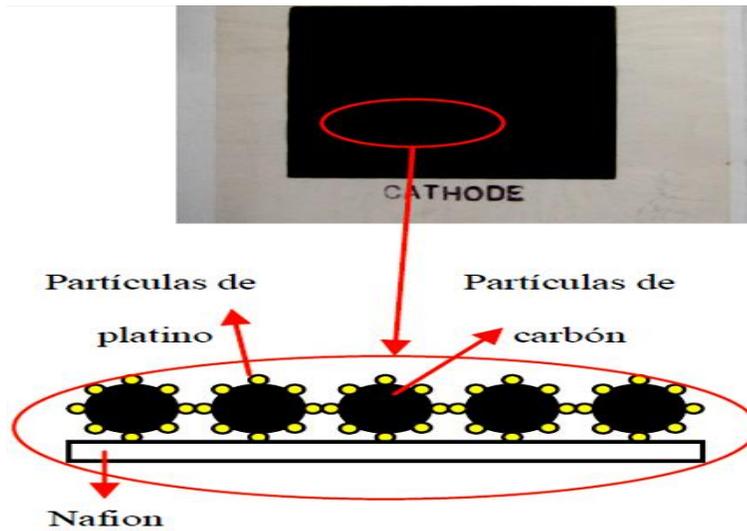


Figura 2.8. Ensamble membrana electrodo y composición de la capa catalizadora [24].

2.6. Placas bipolares

Las placas bipolares tiene la función de recoger y conducir la corriente eléctrica desde el ánodo de una celda hasta el cátodo de la siguiente, además de distribuir uniformemente el combustible y el oxidante por medio de los canales de flujo. A demás de esto tiene que llevar un fluido de refrigeración (solo para pilas de gran potencia). También tiene que contener los gases reactantes dentro de la celda y evitar la mezcla de estos. En una pila proporcionar las series de conexiones necesarias entre las celdas a través de la conducción de la corriente eléctrica entre cada celda y finalmente a las placas colectoras finales.

Para el ensamble de una pila de celda de combustible se utilizan placas bipolares, de manera que se utiliza una placa con doble canalización entre cada superficie activa para suministrar oxígeno y por el otro hidrógeno.

Aquí se presentan algunas propiedades que debe tener un material para ser usado en la construcción de placas bipolares para celdas de combustible tipo PEM y son [25]:

- ✓ Conductividad eléctrica $< 0.01 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$
- ✓ Conductividad térmica: tan alta como sea posible
- ✓ Permeabilidad a los gases: $< 10^{-7} \text{ mbar/s} \cdot \text{cm}^2$
- ✓ Debe ser resistente a la corrosión
- ✓ Rígida, resistente a la flexión $> 25 \text{ MPa}$, estabilidad mecánica a fuerzas de compresión.
- ✓ El costo del material debe ser lo más bajo posible
- ✓ Bajo peso y volumen
- ✓ Materiales reciclables

2.6.1. Materiales para placas bipolares

En los últimos años se han realizado numerosas investigaciones en la búsqueda de nuevos materiales para la construcción de placas bipolares para sustituir al grafito siendo este el material tradicional que se ha utilizado. Por ello se da a la tarea de buscar nuevos materiales, el uso de metales como el aluminio y aceros. Las placas bipolares constituyen más del 80% de la masa y el 45% de su costo. Para que un material pueda usarse como placa bipolar, debe cumplir con ciertas características como ser de bajo peso, un material ligero, fácil de manufacturar, buena resistencia mecánica, excelente conductor eléctrico. Pero el uso de aceros implica riesgos de corrosión y efectos negativos para el transporte de los gases hacia la MEA.

El aluminio (Al) como principal material que sean realizado experimentos; tienen la ventaja de ser muy buenos conductores del calor y la electricidad se pueden mecanizar fácilmente, y no son porosas, y por lo tanto pueden

reducirse los espesores y con ello el peso de la celda. Pero tienen algunos inconvenientes como ser propensos a la corrosión debido al ambiente que se genera dentro de una celda [26]. En literatura se encuentran trabajos donde se han realizado experimentos con aluminio utilizando algún recubrimiento especial de otro material, esto para mejorar las propiedades y obtener mejores resultados, pero con ello aumenta el costo de fabricación de la celda.

2.6.2. Canales de flujo

Los canales de flujo son por donde se distribuyen tanto el combustible como el oxidante. La configuración de estos es importante ya que tiene gran impacto en la distribución de los gases, ya que a mayor superficie de contacto entre los gases y MEA, mayor densidad de corriente generada. Por lo tanto, se requiere un diseño apropiado para los canales de flujo. El diseño utilizado difiere entre un fabricante y otro. En la literatura existen trabajos donde se han realizado análisis de diseños de canales, destacando el análisis dimensional sobre la configuración de los canales de flujo en serpentín, paralelo, interdigitado y espiral [27], como se observan en la figura 2.9. Estas son por lo regular la agrupación de las configuraciones básicas. Existen muchos diseños de canales, lo que se busca en estos es aprovechar eficientemente el combustible y oxidante.

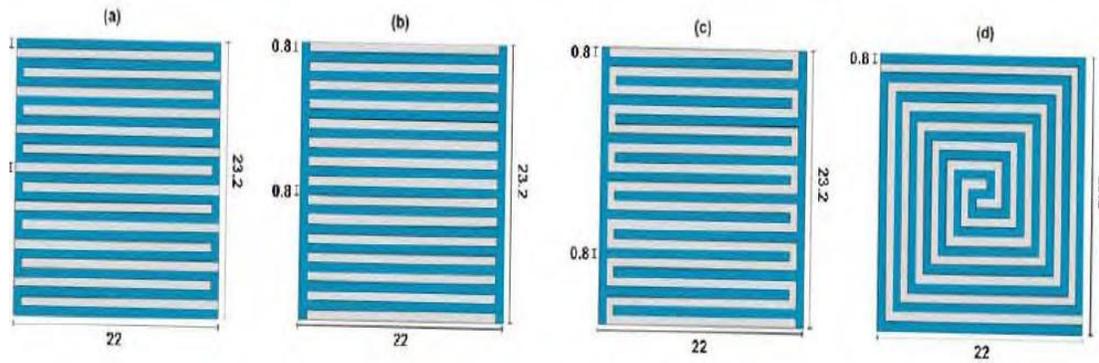


Figura 2.9. Configuraciones de canales a) serpentin, b) paralelo, c) interdigitados y d) espiral [27].

En el modelo a diseñar se utilizarán canales interdigitados, estos se han explorado para proporcionar la velocidad de convección normal a la superficie del electrodo para una mejor transferencia de masa, y el flujo de convección en la capa porosa y mejorar la capacidad de eliminación de agua. Estos canales transportan los gases como se muestra en la figura 2.10, los canales no están interconectados y tiene canales de entrada y de salida. Los gases son forzados a pasar a través de la capa porosa de los difusores para llegar a los canales de flujo de salida. Este diseño puede eliminar el agua eficazmente y proporcionar un mejor rendimiento en la operación de la celda [28].

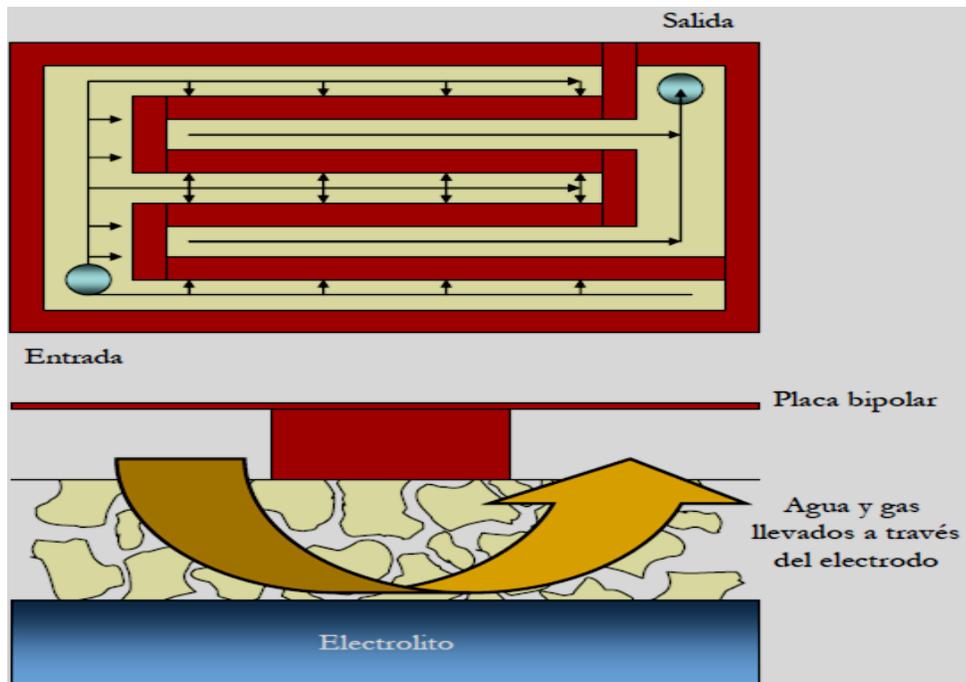


Figura 2.10. Distribución de los gases en canales interdigitados [9].

III. MODELO Y METODOLOGÍA DE DISEÑO DE UNA PILA DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

En este capítulo se aborda el modelado de la celda de combustible, que es muy importante para el diseño y construcción de una celda. Con la simulación se pretende entender el funcionamiento y comportamiento de la celda a distintos parámetros, con ello obtener una idea de los parámetros o condiciones de operación con los que una celda es más eficiente.

Se presentan las ecuaciones de dinámica de fluidos que se utilizó en trabajos anteriores como el de Sierra G.J.M. (2010), quien realizó un diseño y simulación de una monocelda de combustible tipo PEM mediante técnicas de dinámica de fluidos computacional (CFD). Se presenta la metodología para el modelado de una celda de combustible con las dimensiones de malla, espesor de sus componentes y las condiciones de operación. Se realizó el modelo para una celda con un área activa de 49 cm^2 .

A continuación se realiza el dimensionado para una celda de combustible PEM y los parámetros que se consideran para el modelado y el diseño.

3.1. Ecuaciones de dinámica de fluidos

Las reacciones electroquímicas que ocurren en una celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico pueden representarse por las ecuaciones de conservación de masa, momentum, energía, especies y transporte de carga que a continuación se describen.

3.1.1. Conservación de masa

La conservación de masa se expresa como: la transferencia neta de masa hacia o desde el volumen de control durante un intervalo de tiempo es igual al cambio neto (incremento o disminución) en la masa total dentro del volumen de control [29]. Se presenta la ecuación general de continuidad o conservación de masa y se aplica a todos los procesos que se llevan a cabo en el interior de la celda, como son el flujo de un fluido, difusión, cambio de fases y reacciones electroquímicas. La ecuación se presenta para un estado estacionario (ec. 3.1).

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (3.1)$$

Donde ρ es la densidad del fluido y \vec{v} el vector de velocidad. El producto de $\nabla \cdot (\rho \vec{v})$ corresponde a la velocidad espacial de un volumen de control. La ecuación establece que la rapidez de crecimiento de la masa contenida en un volumen de control es exactamente igual al flujo total de masa hacia el mismo volumen de control, para todos los fluidos [30].

3.1.2. Conservación de momentum

Se define como el momento lineal o cantidad de movimiento. El momento es una cantidad vectorial, lo que significa que tiene magnitud, dirección y sentido. En física es la cantidad fundamental que caracteriza el movimiento de cualquier objeto. Es una aplicación de la segunda ley de Newton a un elemento de fluido y establece que la rapidez a la cual el momentum de una masa de fluido está cambiando es igual a la fuerza total externa que actúa sobre la masa.

Por lo tanto la ecuación de conservación de momentum en estado estacionario y en un marco de referencia no acelerado es (ec. 3.2):

$$\nabla^* (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla^* (\mu^{eff} \nabla \vec{v}) + S_m \quad (3.2)$$

Donde p es la presión estática, μ^{eff} la velocidad promedio de la mezcla y S_m es un término que contiene las características del promedio poroso y se define como (ec. 3.3):

$$S_m = \frac{\mu}{\kappa} * \epsilon \vec{v} \quad (3.3)$$

Donde μ es la viscosidad del gas (Pa.s), κ es la permeabilidad, ϵ la porosidad (de los difusores y catalizadores) y \vec{v} es el vector superficial en el medio poroso (m/s).

3.1.3. Transporte de especies

Para determinar la fracción masa local de cada especie y_i se utiliza la siguiente ecuación (ec. 3.4).

$$\nabla^* (\rho \vec{v} y_i) = -\nabla^* \vec{J}_i + S_i \quad (3.4)$$

Donde S_i es la tasa de generación por la adición de una fase dispersa mas cualquier otra fuente que pueda ser definida y \vec{J}_i es la difusión de especies i , la cual es calculada (flujo laminar) con la siguiente ecuación (ec. 3.5).

$$\vec{J}_i = -\rho D_i \nabla y_i \quad (3.5)$$

Donde D_i es el coeficiente de difusión para las especies i .

3.1.4. Conservación de energía

La conservación de la energía regida por la primera ley de la termodinámica, también conocida como el principio de conservación de la energía. A partir de observaciones experimentales, la primera ley de la termodinámica establece que la energía no se puede crear ni destruir durante un proceso; solo puede cambiar de forma [29]. En este caso el cambio de energía en una partícula de fluido es igual a la suma del calor añadido a la partícula más el trabajo hecho por esta misma y se aprecia en la ecuación siguiente (ec. 3.6):

$$\nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot (\kappa_{eff} - \sum_j h_j \vec{J}_j) + S_h \quad (3.6)$$

Donde E es la energía total, κ_{eff} es la conductividad efectiva, \vec{J}_j es el flujo de difusión de las especies j y S_h es el termino que incluye los procesos irreversibles de generación de calor (ec. 3.7). Los dos términos del lado derecho de la ecuación representan la transferencia de energía debido a la conducción y difusión de especies, respectivamente [31].

$$S_h = h_{reac} - R_{an,ca} \eta_{an,ca} + I^2 R_{ohm} + h_L \quad (3.7)$$

Donde h_{reac} es el cambio de entalpia total debido a las reacciones electroquímicas, $R_{an,ca} \eta_{an,ca}$, es el producto de la transferencia de corriente y el sobrepotencial en el ánodo y catodo, R_{ohm} la resistividad óhmica del medio conductor y h_L es el cambio de entalpia debido a la condensación/vaporación de agua.

3.2. Modelo electroquímico

En el modelo PEM Fluent, los procesos electroquímicos son tratados como reacciones heterogéneas que tienen lugar en las superficies del catalizador dentro de las dos capas de catalizador en ambos lados de la membrana. A continuación se describen las ecuaciones para determinar los parámetros en la simulación de una celda de combustible PEM.

La fuerza impulsora detrás de estas reacciones es la superficie sobrepotencial: es la diferencia entre el potencial de la fase sólida y la fase potencial de la membrana, encargada del transporte de electrones en los colectores de corriente y medios porosos (ec. 3.8). La otra ecuación de potencial representa el transporte protónico, es decir, iónica de H⁺ (ec. 3.9):

$$\nabla^*(\sigma_{sol} \nabla \phi_{sol}) + R_{sol} = 0 \quad (3.8)$$

$$\nabla^*(\sigma_{mem} \nabla \phi_{mem}) + R_{mem} = 0 \quad (3.9)$$

Donde σ es la conductividad eléctrica (1/ohm-m), ϕ es el potencial eléctrico (volts), y R la transferencia de corriente volumétrica o corriente de intercambio (A/m³). En la figura 3.1 se muestran las condiciones de contorno que se utilizan para resolver ϕ_{sol} y ϕ_{mem} .

Hay dos tipos de límites externos. Aquellos a través de los cuales pasa una corriente eléctrica y aquellos donde no pasa ninguna. Como hay dos corrientes protónicas salen de la celda a través de cualquier extremo, hay una condición de frontera de flujo cero para el potencial de la fase membrana (ϕ_{mem}), en todos los límites externos.

Para el potencial de fase sólida (ϕ_{sol}) hay límites externos en el ánodo y en el cátodo que están en contacto con el circuito eléctrico externo y solo a través de estos límites pasa la corriente eléctrica generada en la celda de combustible. En todos los límites hay una condición de frontera de flujo cero para ϕ_{sol} .

En las fronteras externas de contacto, se recomienda prescribir valores fijos (potenciostáticas condiciones de contorno). Si el lado del cátodo se ajusta a cero, el valor positivo prescrito en el lado del ánodo es el voltaje de la celda.

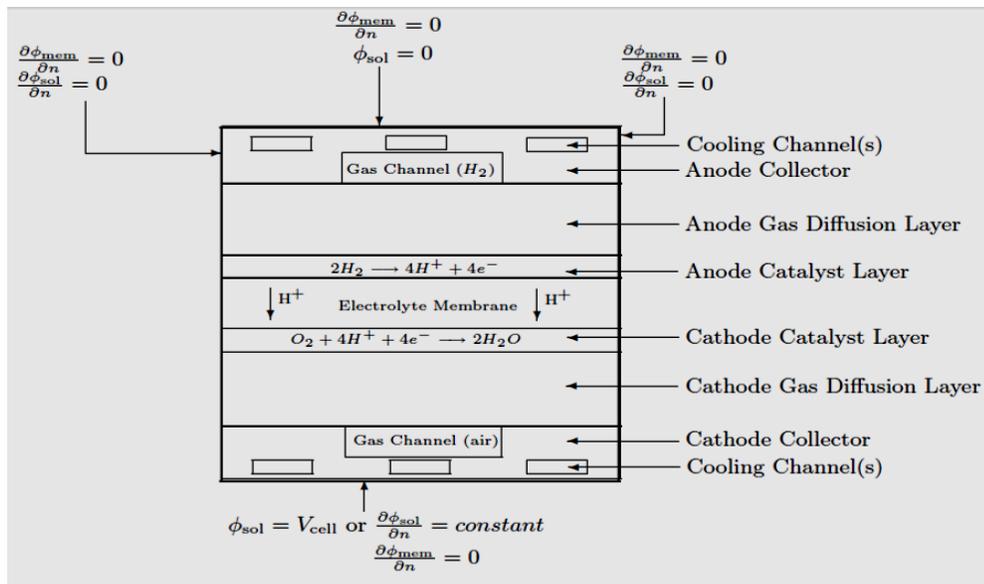


Figura 3.1. Condiciones de frontera para ϕ_{sol} y ϕ_{mem} [32].

Las corrientes de transferencia, o de los términos de origen en las ecuaciones 3.8 y 3.9, es distinto de cero solo dentro de las capas del catalizador y se calculan de la siguiente manera:

- Para la fase solida, $R_{sol} = -R_{an} (< 0)$ en el lado del ánodo y $R_{sol} = +R_{cat} (< 0)$ en el lado del cátodo.
- Para la fase membrana, $R_{mem} = +R_{an} (> 0)$ en el ánodo y $R_{mem} = -R_{cat} (< 0)$ en el cátodo.

Los términos de las ecuaciones 3.8 y 3.9 también son llamados densidad de corriente de intercambio (A/m^3) y tienen la siguiente definición:

$$R_{an} = j_{an}^{ref} \left(\frac{[H_2]}{[H_2]_{ref}} \right)^{\gamma_{an}} \left(e^{\alpha_{an} F \eta_{an}/RT} - e^{-\alpha_{cat} F \eta_{an}/RT} \right) \quad (3.10)$$

$$R_{cat} = j_{an}^{ref} \left(\frac{[O_2]}{[O_2]_{ref}} \right)^{\gamma_{cat}} \left(-e^{+\alpha_{an} F \eta_{an}/RT} + e^{-\alpha_{cat} F \eta_{an}/RT} \right) \quad (3.11)$$

Donde j^{ref} es la corriente de intercambio, referencia volumétrica (A/m^3), $[]$, $[]_{ref}$ es la concentración local de especies y valor de referencia ($kg\ mol/m^3$), γ dependencia de transferencia, α el coeficiente de transferencia y F la constante de Faraday ($9.65 \times 10^7\ C/kg\ mol$).

Las ecuaciones anteriores son una formulación general de la función de Butler-Volmer y se utilizan en el modelo PEM Fluent para calcular las corrientes de transferencia de las capas del catalizador.

El sobrepotencial de superficie local, η , también conocida como pérdida de activación. En general es la diferencia entre el potencial de la fase solida y el potencial de la fase membrana, ϕ_{sol} y ϕ_{mem} .

La ganancia de potencial eléctrico debido al cruce del ánodo al cátodo se toma en cuenta restando el voltaje a circuito abierto V_{oc} del cátodo como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$\eta_{an} = \phi_{sol} - \phi_{mem} \quad (3.12)$$

$$\eta_{cat} = \phi_{sol} - \phi_{mem} - V_{oc} \quad (3.13)$$

De las ecuaciones 3.8 y 3.9, se obtuvieron los dos campos de potenciales.

3.2.1. Conservación de masa y corriente

Los términos fuente volumétricos para las ecuaciones de especies ($\text{kg/m}^3 \text{ s}$) y la ecuación de energía (W/m^3) se muestran a continuación en las ecuaciones 3.14 – 3.17.

$$S_{H_2} = -\frac{M_{w,H_2}}{2F} R_{an} \quad (3.14)$$

$$S_{O_2} = -\frac{M_{w,O_2}}{4F} R_{cat} \quad (3.15)$$

$$S_{H_2O} = -\frac{M_{w,H_2O}}{2F} R_{cat} \quad (3.16)$$

Donde M_w es el peso molecular de las especies en (kg/kgmol), R_{an} y R_{cat} son las densidades de corriente volumétrica dadas en las ecuaciones 3.10 y 3.11 y F la constante de Faraday.

Fuentes volumétricas adicionales a la ecuación de energía implementada en el modelo PEM Fluent incluyen calentamiento óhmico, calor de formación del agua, trabajo eléctrico y el calor latente del agua.

$$S_h = I^2 R_{ohm} + h_{reac} + \eta R_{an,cat} h_{fase} \quad (3.17)$$

Las reacciones electroquímicas que tienen lugar dentro de las capas de los catalizadores se consideran reacciones heterogéneas que tienen lugar en la superficie del catalizador en los medios porosos. Por lo tanto, las concentraciones de las especies de hidrógeno y oxígeno aparecen en las ecuaciones 3.8 y 3.9, son los valores de superficie. Se supone que el flujo difusivo de cualquiera de las especies que reacciona se equilibra con su tasa de producción.

$$\frac{\rho D_i}{\delta} (y_{i,surp} - y_{i,cent}) r = \frac{M_{w,i}}{nF} R_{an,cat} \quad (3.18)$$

Donde D_i es la difusividad de especies i (m^2/s), r el área específica de la superficie reactante o relación superficie-volumen ($1/m$), $y_{i,surp}$ fracción masa de especies i en la superficie reactante, $y_{i,cent}$ fracción de masa de especies i en el centro de la celda, y δ la distancia promedio entre la superficie reactante y el centro de la celda (m).

La distancia promedio del centro de las celda a la superficie de reacción se estima como $\delta = 1/r$. la ecuación 3.20 se utiliza para obtener los valores de superficie de H_2 y O_2 , es la aplicación de un procedimiento de solución newtoniana.

3.2.2. Formación de agua líquida, transporte y sus efectos

Dado que las PEMFC operan relativamente a bajas temperaturas ($< 100^\circ C$), el vapor de agua puede condensarse en agua líquida,

especialmente a altas densidades de corriente. Mientras que la existencia de agua líquida mantiene la membrana hidratada, si esto no ocurre se presentan problemas como bloqueo de los gases al difusor, reduce la velocidad de difusión, el área de superficie reactante efectiva y por lo tanto el desempeño de la celda. En este enfoque, la formación de agua líquida y el transporte se rige por la siguiente ecuación de conservación, s , o la saturación de agua.

$$\frac{\partial(\epsilon\rho_I s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_I \vec{v}_I s) = r_w \quad (3.19)$$

Donde el subíndice I representa el agua líquida, r_w es la tasa de condensación que es modelada como,

$$r_w = C_r \max \left[(1 - s) \frac{P_{WV} - P_{sat}}{RT} M_{w,H_2O} - s\rho_I \right] \quad (3.20)$$

Donde r_w es un término que se agrega a la ecuación de vapor de agua, así como el factor de corrección de presión.

La constante de velocidad de condensación está relacionada con $Cr = 100 \text{ s}^{-1}$. Suponiendo que la velocidad del líquido, v_I , es equivalente a la velocidad del gas en el interior del canal de las placas. Dentro de las zonas porosas altamente resistentes, el uso del término de difusión capilar nos permite reemplazar el término convectivo en la ecuación 3.21.

$$\frac{\partial(\epsilon\rho_I s)}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\rho_I \frac{Ks^3}{\mu_I} \frac{dp_c}{ds} \nabla s \right] = r_w \quad (3.21)$$

Dependiendo de la fase húmeda, la presión capilar se calcula como una función de s (la función de Leverett),

$$p_c = \begin{cases} \frac{\sigma \cos \theta_c}{\left(\frac{K}{\varepsilon}\right)^{0.5}} (1.417(1-s) - 2.12(1-s)^2 + 1.263(1-s)^3) & \theta_c < 90^\circ \\ \frac{\sigma \cos \theta_c}{\left(\frac{K}{\varepsilon}\right)^{0.5}} (1.47s - 2.12s^2 + 1.263s^3) & \theta_c > 90^\circ \end{cases} \quad (3.22)$$

Donde ε es la porosidad, σ es la tensión superficial (N/m²), θ_c es el ángulo de contacto y K la permeabilidad absoluta.

La ecuación 3.21 modela varios procesos físicos tales como la condensación, vaporización, difusión capilar y tensión superficial. La obstrucción del medio poroso y la inundación de la superficie de reacción son modeladas por multiplicación de la porosidad y el área de superficie activa por (1-s), respectivamente [30, 32].

3.2.3. Solución numérica de las ecuaciones

En los últimos años se ha impulsado a la investigación de programas para hacer modelados, análisis y desarrollo de celdas, en todo el mundo existen organizaciones e instituciones interesadas en esta tecnología de generación de energía, tal el caso del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM). El modelado es de vital importancia para su estudio, análisis y comprensión. Los modelos reportados en literatura pueden dividirse en dos grandes categorías: semi-analíticos y empíricos. Los modelos semi-analíticos (que a su vez se clasifican en simples y complejos) se fundamentan con las ecuaciones antes presentadas describen en gran parte todos los procesos involucrados en el funcionamiento de la celda y se complementan con el uso de datos experimentales o soluciones numéricas que emplean **métodos de discretización**, este método aproxima las ecuaciones parciales a ecuaciones algebraicas. En este trabajo se describe el modelo semi-analítico complejo que determinan el voltaje de operación,

la difusión de reactivos en los electrodos, los fenómenos de transporte, el manejo del agua y la distribución de temperatura en diversas secciones del volumen de la celda. Estos aspectos incorporan diversas secciones en el desempeño local de las celdas y conducen a ecuaciones complejas. Algunos programas de simulación útiles en la resolución de estas ecuaciones son: CFD-ACE, FAVENT, **FLUENT**, STEDI y TRNSYS [31].

Para la simulación utilizaremos FLUENT, donde se trabaja con dos métodos numéricos de discretización: el segregado y el acoplado. El método segregado consiste en especificar un flujo de masa y una solución inicial para el inicio de las iteraciones. El método acoplado trabaja en condiciones periódicas para resolver las ecuaciones en un sistema más simétrico.

Algunos trabajos de investigación orientados al modelado de celdas de combustible, por ejemplo al manejo y transporte de agua: el modelo de Springer *et al.* [33] Permite predecir la cantidad de moléculas de agua producidas por flujos de protones, a diferentes condiciones de operación. En el transporte de especies el trabajo de Bernardi [34], desarrolla un modelo a partir del análisis del mecanismo de transporte de las especies en sus distintas fases. Además examina las limitaciones que surgen cuando la membrana electrolítica se encuentra deshidratada. En los trabajos que estudian la transferencia de calor, y determinan la distribución y variación de la temperatura el de Thirumalai y White [35], quienes desarrollan un modelo de campos de flujo para describir las variaciones del flujo de gases reactantes a través de los canales de la celda, escalando el modelo para un stack de celda. Este modelo permite estimar el desempeño de una celda ante variaciones en la presión, temperatura de operación y velocidad de flujo de reactivos de entrada. En el trabajo de Sierra G.J.M. [27], desarrolla un modelo de un canal, una monocelda completa y una

tubular y utiliza Fluent el método segregado. Este método resuelve secuencialmente las ecuaciones de flujo de fluidos. Debido a que las ecuaciones no son lineales se tiene que efectuar algunas iteraciones de la solución enlazada antes de que se obtenga la solución corregida. A continuación se muestra el diagrama de la figura 3.4, para la solución del método segregado.

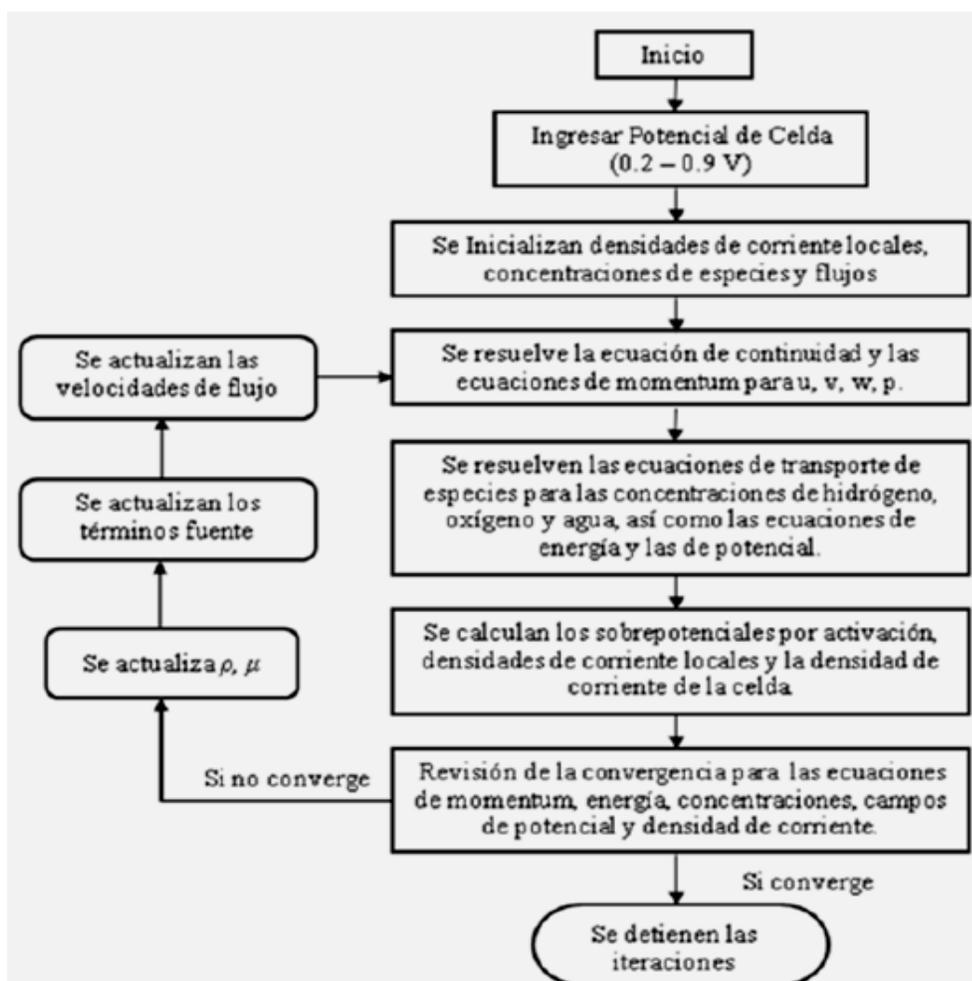


Figura 3.2. Diagrama de simulación del método segregado [27].

3.3. Metodología

Para modelar una celda de combustible se realiza el estudio de las ecuaciones que intervienen en la operación de la celda como las dimensiones de sus componentes como son: la altura de los canales, espesores de difusores, catalizadores y la membrana que son indispensables para obtener una idea de los resultados del comportamiento de la celda antes de su construcción.

Aquí se presenta el diseño de una monocelda que fue elaborada con el programa de diseño Gambit 2.4.6. Aquí se realizó el diseño de la monocelda con canales interdigitados y con un área de contacto de 49 cm².

La metodología que se siguió para realizar el modelo de la celda, fue elegir la configuración de los canales y el material para las placas, se tomaron las dimensiones de una pila de celda de combustible comercial de la marca ELECTROCHEM para las placas bipolares, pero con canales y materiales nuevos a evaluar. Posteriormente se dimensionaron los difusores, catalizadores y la membrana.

Se tomaron referencias de la configuración de los canales y del tamaño de malla para el modelo del trabajo de tesis doctoral de Sierra G.J.M. [27], donde realizó estudios de independencia de malla en cada componente de un canal posteriormente para aplicarlo a una monocelda, además determinó el espesor óptimo de cada componente, a partir de esa investigación, se tomaron valores de espesores para el modelo de la celda de aluminio 6061.

3.3.1. Modelo de una celda PEMFC

A continuación menciono las variables más importantes reportadas en la literatura, como son, el tamaño óptimo de la malla, la sensibilidad de los parámetros y el espesor óptimo de sus componentes. El modelo de una celda de combustible que presento a continuación, se diseño tomando en consideración placas de aluminio y canales interdigitados.

El diseño fue basado en el stack comercial de ELECTROCHEM con canales en paralelo figura 3.3.



Figura 3.3. Stack de celda de combustible comercial con canales en paralelo [IER-UNAM].

En el modelo se incluyen placas monopolares, difusores de gas (CDG), catalizadores (CC) y membrana (MEM). A continuación se muestran en la Tabla 3.1 las dimensiones utilizadas para la simulación del modelo de la celda.

Tabla 3.1. Dimensiones de la monocelda.

Parámetro	Valor	Unidad
Altura del canal	2	mm
Ancho del canal	2	mm
Ancho de la pared	2	mm
Espesor de los difusores de gas	0.3	mm
Espesor de las capas catalizadoras	0.1	mm
Espesor de la membrana	0.18	mm

Se presentan las siguientes condiciones del diseño de la monocelda diseñada en Gambit [versión 2.4 (30)]. El número de elemento hexaedrales que formaron la malla fue de 644, 832 elementos de volumen, tamaño de la malla para los canales fue de 0.5 mm, las placas de 1mm, difusores de 0.05 mm, catalizadores de 0.025 mm y para la membrana fue de 0.045 mm, como se muestra en la figura 3.4 de la distribución de malla en cada elemento de la monocelda.

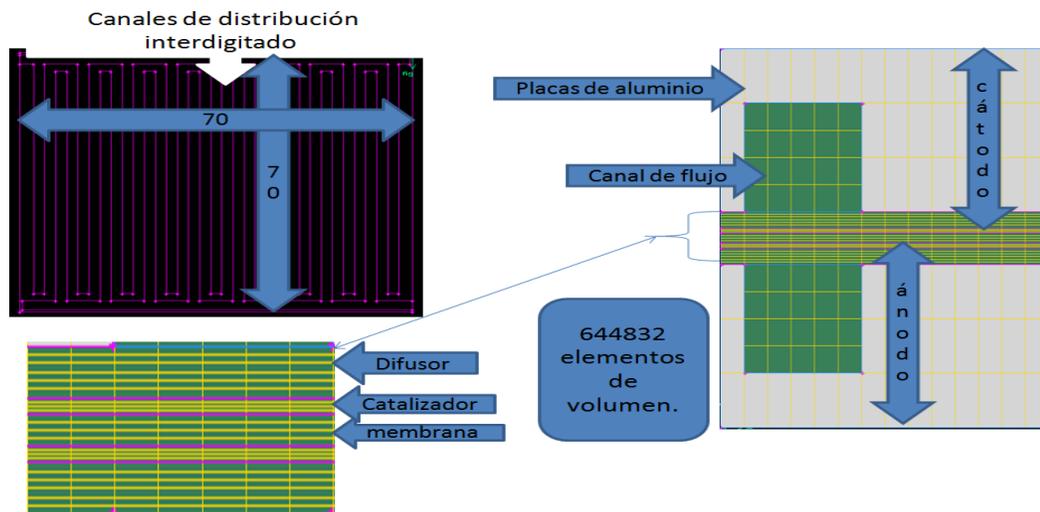


Figura 3.4. Visualización de la malla en los componentes de la monocelda.

IV. RESULTADOS NUMÉRICOS

En este capítulo se presentan los resultados del modelo de la monocelda. Donde se realizaron estudios de la configuración de los canales de flujo, la alimentación de los flujos fueron iguales. Las condiciones de operación fue de 1 atm de presión y 298.15 K de temperatura (25 °C). Además se muestra la distribución de los gases en los canales, temperatura y presión.

4.1. Modelo de una monocelda PEMFC

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la simulación de la monocelda, que opera con las especificaciones antes mencionadas. El objetivo del estudio de la simulación es la evaluación de la celda utilizando el aluminio 6061 en las placas monopolares y ver el comportamiento de la misma con este nuevo material que se pretende utilizar en la construcción de las placas bipolares para una pila de celda de combustible tipo PEM, así mismo obtener los contornos de canales, difusores, catalizadores y membrana.

4.1.1. Membrana

En la figura 4.1 se presentan los resultados de los contornos de la membrana del modelo de la celda, se puede observar la concentración molar de agua (a) es uniforme casi en toda el área con algunas bajas concentraciones en los costados. La concentración molar de oxígeno (b) es muy baja en toda el área. En la concentración molar de hidrógeno (c) es mayor que la de oxígeno con valores aun bajos pero con mas concentración que oxígeno. La entalpía de las especies agua, oxígeno e hidrógeno (d), (e) y (f) respectivamente se observa variaciones en toda el área y con algunos puntos muy significativos de bajos y

altos valores. La fracción de masa de agua (g) es uniforme con valores altos. La fracción de masa de oxígeno (h) tuvo algunas regiones con menor concentración, mayor en la parte donde termina el canal de alimentación y el centro. La fracción de masa de hidrógeno (i) presentó las mismas condiciones que las del oxígeno en las mismas regiones pero con mayor concentración.

En la figura 4.2 continúan los contornos de la membrana, la humidificación relativa (a) está en función de la concentración molar de agua presenta las mismas características con unas áreas con menor concentración. La temperatura en la pared (b) tuvo un incremento uniforme en las orillas con valores de 2.98×10^2 K, la temperatura especificada fue de 25°C , pero en el área de contacto se mantuvo constante sin ninguna variación.

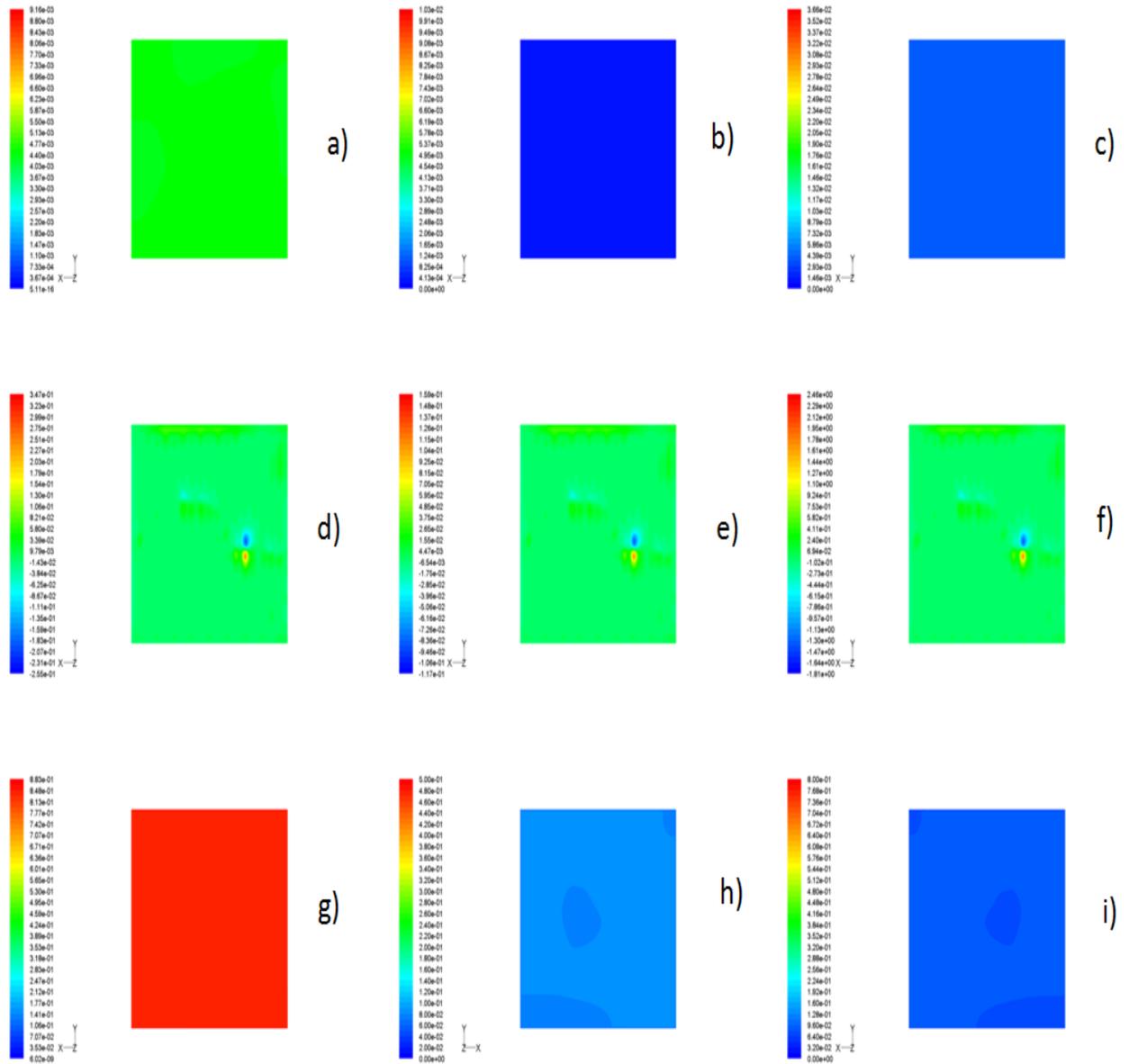


Figura 4.1. Contornos de distribución. Membrana: a) concentración molar de H_2O ($kmol/m^3$), b) concentración molar de O_2 ($kmol/m^3$), c) concentración molar de H_2 ($kmol/m^3$), d) entalpia de H_2O (J/kg), e) entalpia de O_2 (J/kg), f) entalpia de H_2 (J/kg), g) fracción de masa de H_2O , h) fracción de masa de O_2 , i) fracción de masa de H_2 .

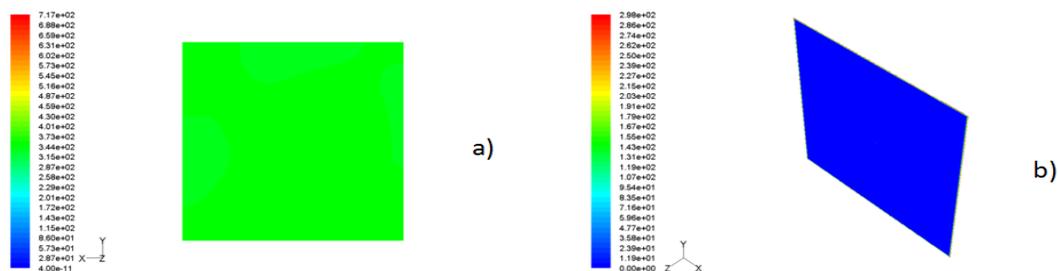


Figura 4.2. Contornos de distribución en la membrana a) humidificación relativa (%), b) temperatura en la pared (K).

4.1.2. Canales de flujo ánodo

A continuación se presentan los contornos de distribución del modelo de la monocelda en la parte del ánodo donde se obtuvieron dichos contornos como presión, temperatura y especies figura 4.3. La fracción de masa de hidrogeno (a) muestra una distribución homogénea tanto en los canales de entrada como los de salida. La concentración molar de hidrogeno (b) fue mayor casi una unidad en los canales de entrada a los de salida. La presión dinámica (c) tuvo un incremento en la entrada del canal de alimentación pero fue disminuyendo a lo largo del canal hasta mantenerse uniforme. La presión estática (d) fue mayor en los canales de entrada y disminuyendo drásticamente en los de salida esto se debe a que el gas es forzado a pasar por la capa porosa del difusor hacia los canales de salida. La temperatura interior de la pared de los canales (e) es baja en el centro pero se incremento en las orillas de todos los canales, mayor en los de salida. La temperatura estática (f) los valores no cambiaron ya que la temperatura de operación fue de 25°C. La entalpia (g) tuvo valores altos hasta de 3.53e+06 uniformes en ambos canales. Mientras que la entropía (h) se obtuvieron valores bajos de hasta -5.72e+02.

En la figura 4.4 continúan los contornos de los canales del ánodo con La velocidad radial (a) con un ligero incremento en la entrada. La velocidad

tangencia (b) fue uniforme. El mismo comportamiento se vio en la velocidad axial (c) en cuanto a las velocidades fueron uniformes tanto en los canales de entrada como los de salida. En el ángulo de velocidad relativa (d) se ve un incremento en la parte superior de la entrada, en los ángulos de los primeros canales esto debido al choque con la pared, también se incremento en los extremos de cada canal, pero mayor en el ultimo canal. El numero de Reynolds (e) tuvo un incremento en el canal de entrada de hidrogeno de casi 2 unidades pero normalizándose a lo largo del canal, el flujo se especifico laminar. La presión estática en las entradas de los canales (f) se ve la variación muy significativa con una mayor en el cátodo. La temperatura del interior de los canales (g) es mayor en las paredes y disminuyendo en el centro como se ve en la escala de colores.

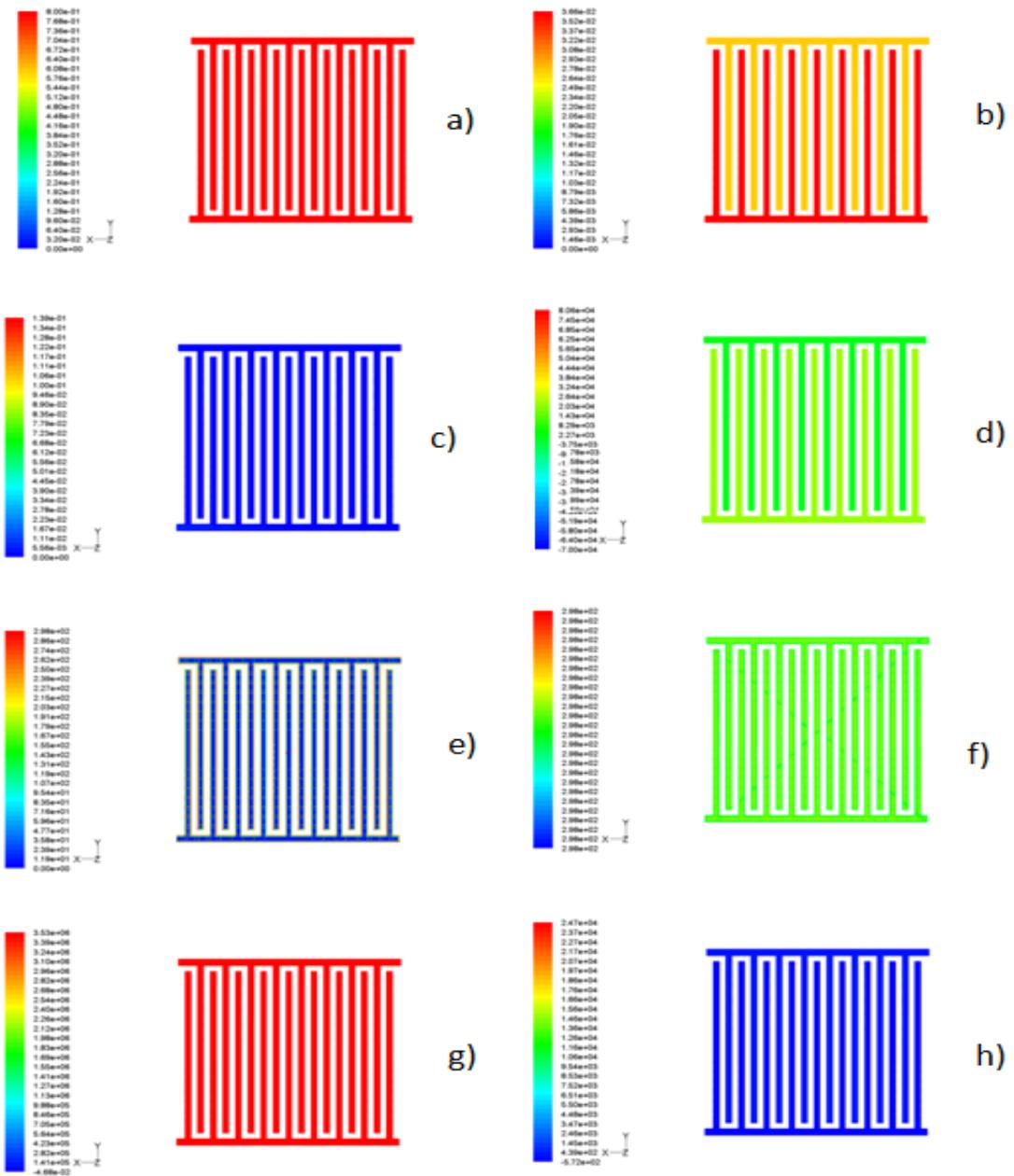


Figura 4.3. Contornos de distribución en los canales del ánodo interdigitado a) fracción de masa de H_2 , b) concentración molar de H_2 (kmol/m^3), c) presión dinámica (Pa), d) presión estática (Pa), e) temperatura de pared de canales (K), f) temperatura estática de H_2 (K), g) entalpía (j/kg), h) entropía.

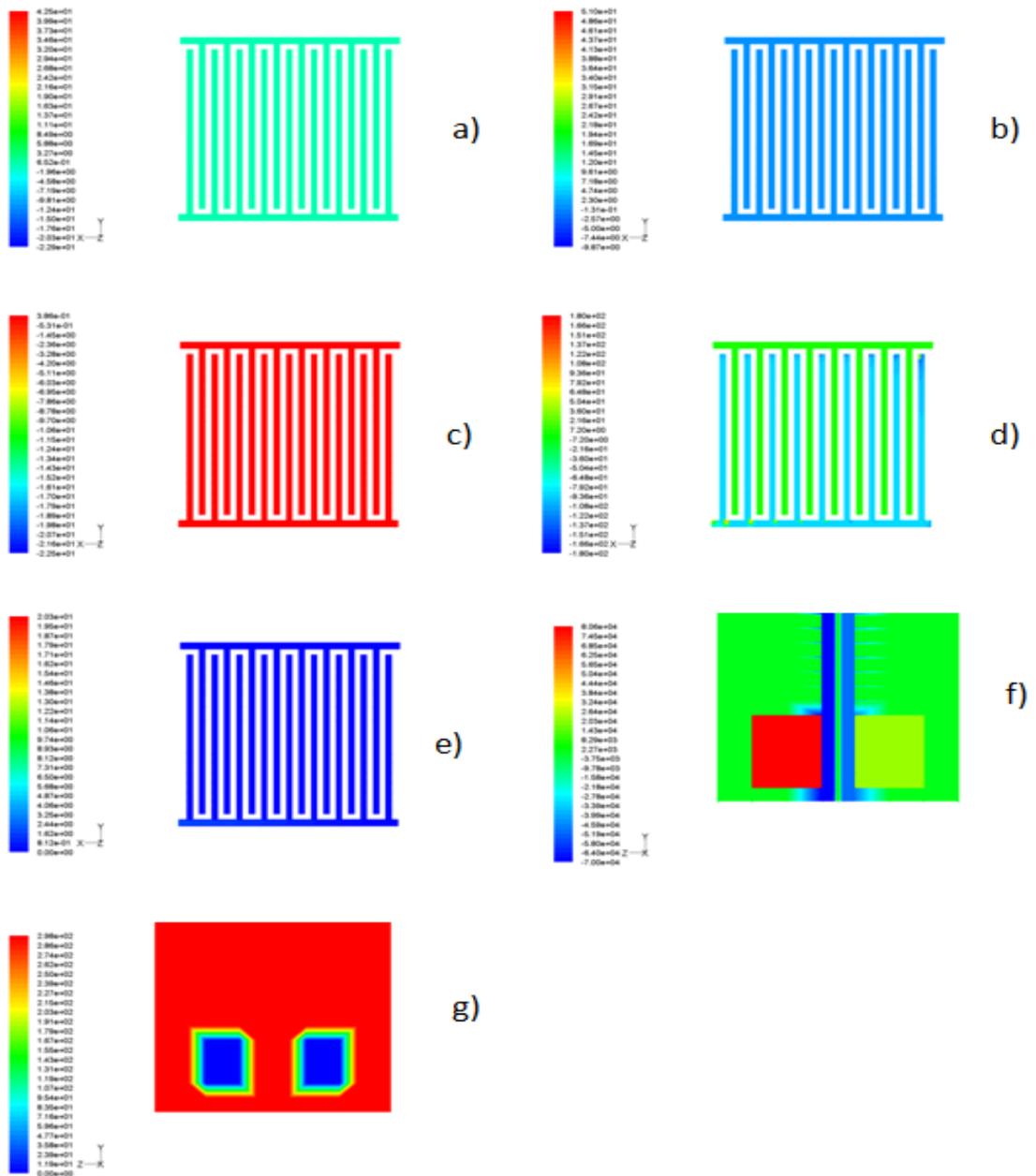


Figura 4.4. Contornos de distribución. canales ánodo interdigitado: a) velocidad radial (m/s), b) velocidad tangencial (m/s), c) velocidad axial (m/s), d) velocidad relativa (m/s), e) número de Reynolds, f) presión estática entrada de H_2 y O_2 (Pa), g) temperatura interior entrada H_2 y O_2 (K).

4.1.3. Difusor y catalizador ánodo

La figura 4.5 muestra los resultados del difusor y catalizador de la parte del ánodo a continuación se describe cada figura. Difusor: fracción de masa de hidrogeno (a) la distribución es casi uniforme con unas regiones disminuye como en el centro del are y en un área al principio de los canales de entrada y salida como en la figura se ven unas manchas. La concentración molar de hidrogeno (b) fue uniforme en toda el área. La entalpia (c) se mantuvo entre los rangos de $1.13e+06$ y $9.88e+05$ constantes en toda el área. La entropía (d) de igual forma constante en toda el área. Catalizador: la fracción de masa de hidrogeno (d) en esta capa fue menor que el catalizador pero uniforme. La entalpia (e) fue mayor debido a que está en contacto con la membrana y es donde se genera más calor por las reacciones electroquímicas. La entropía (f) hay un cambio en la parte superior del área. Se obtuvo el contorno de sobrepotencial (g) el valor podría ser insignificante para esta celda pero se tiene que ajustar para la construcción de la pila ya que el sobrepotencial seria significativo en la caída del voltaje de la pila.

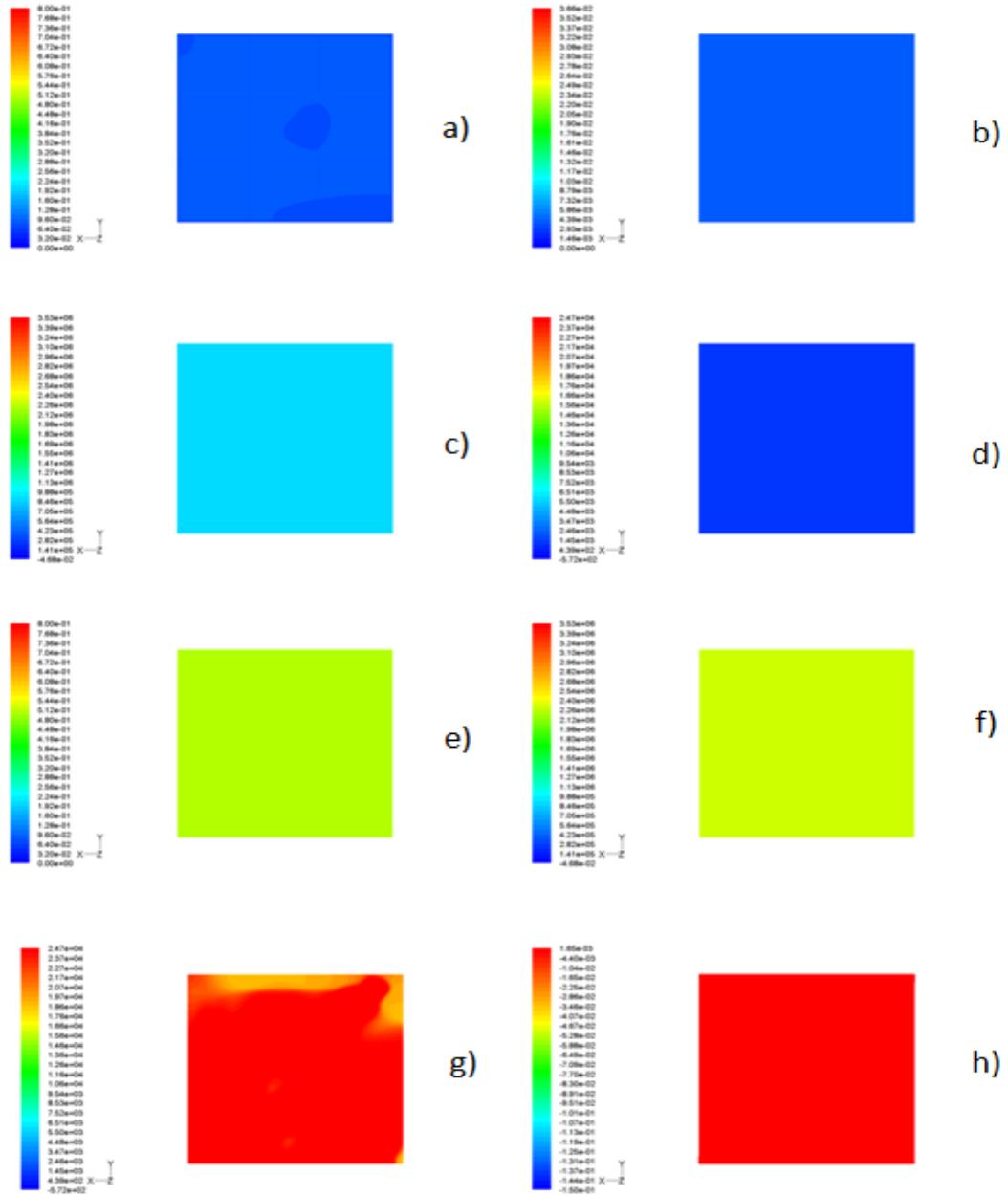


Figura 4.5. Contornos de distribución. Difusor: a) fracción de masa H_2 , b) concentración molar de H_2 , c) entalpía (j/kg), d) entropía. Catalizador: e) fracción de masa de H_2 , f) entalpía (j/kg), g) entropía, h) sobrepotencial (V).

4.1.4. Canales de flujo cátodo

En la figura 4.6 se muestran los contornos de los canales interdigitado del cátodo. La fracción de masa de oxígeno (a) fue uniforme en ambos canales de entrada como salida. La fracción de masa de agua (b) fue opuesta a la concentración de oxígeno. La concentración molar de agua (c) se ve con una diferencia significativa debido a la configuración de los canales que no están interconectados entre si y presenta mayor concentración en los canales de salida, a si como la concentración de agua (d) presentan el mismo comportamiento. La presión dinámica (e) sola es alta en el canal de entrada de gas y disminuyo en los canales de distribución tanto de entrada como salida. Presión estática (f) alta en todos los canes de entrada y distribución de gas y baja en los canales de salida. La temperatura interior de los canales (g) con un incremento en las paredes y baja en el centro, el mismo comportamiento se ve con la temperatura del exterior de los canales (h).

En la figura 4.7 continúan los contornos de los canales con la entalpia (a) que se mantuvo uniforme. En la entropía (b) no genero ningún cambio. La velocidad axial (c) presenta como el valor más alto de $3.86e-01\text{m/s}$ en todos los canales. La velocidad radial (d) se mantuvo constante al igual que la velocidad tangencial (e). En el ángulo de velocidad relativa (f) a diferencia del ánodo se presentaron casi todas las variaciones en el canal de distribución en los canales de entrada y solo un incremento en el extremo superior del primer canal. El número de Reynolds (g) en la entrada de los primeros tres canales de distribución es alta pero conservando el flujo laminar, a diferencia del flujo de hidrogeno que presento cambios más pequeños que el oxígeno. En la temperatura (h) los valores permanecen constantes a la especificada de 25°C

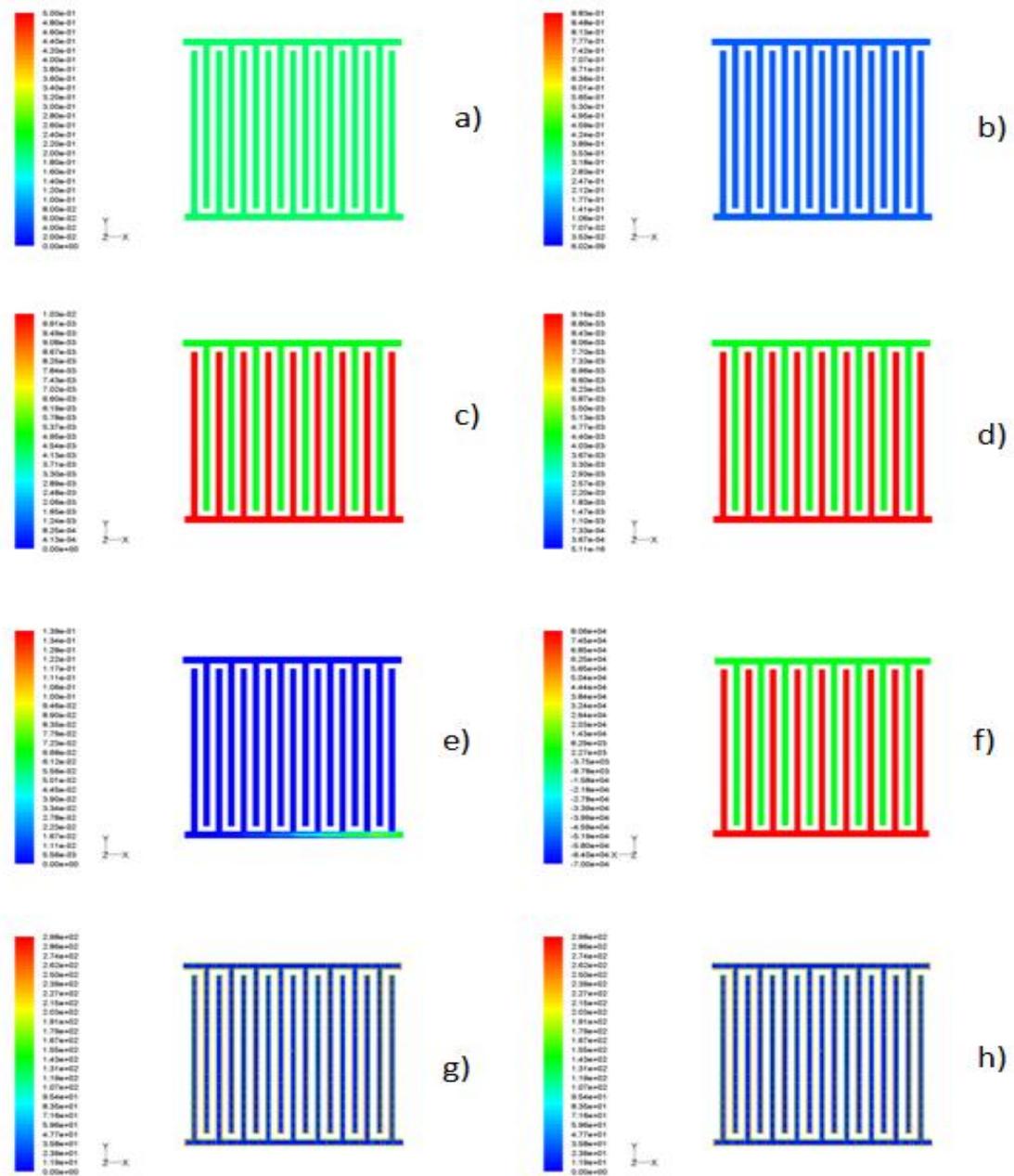


Figura 4.6. Contornos de distribución en canales cátodo: a) fracción de masa O_2 , b) fracción de masa H_2O , c) concentración molar O_2 ($kmol/m^3$), d) concentración molar H_2O ($kmol/m^3$), e) presión dinámica (Pa), f) presión estática (Pa), g) temperatura interior (K), h) temperatura exterior (K).

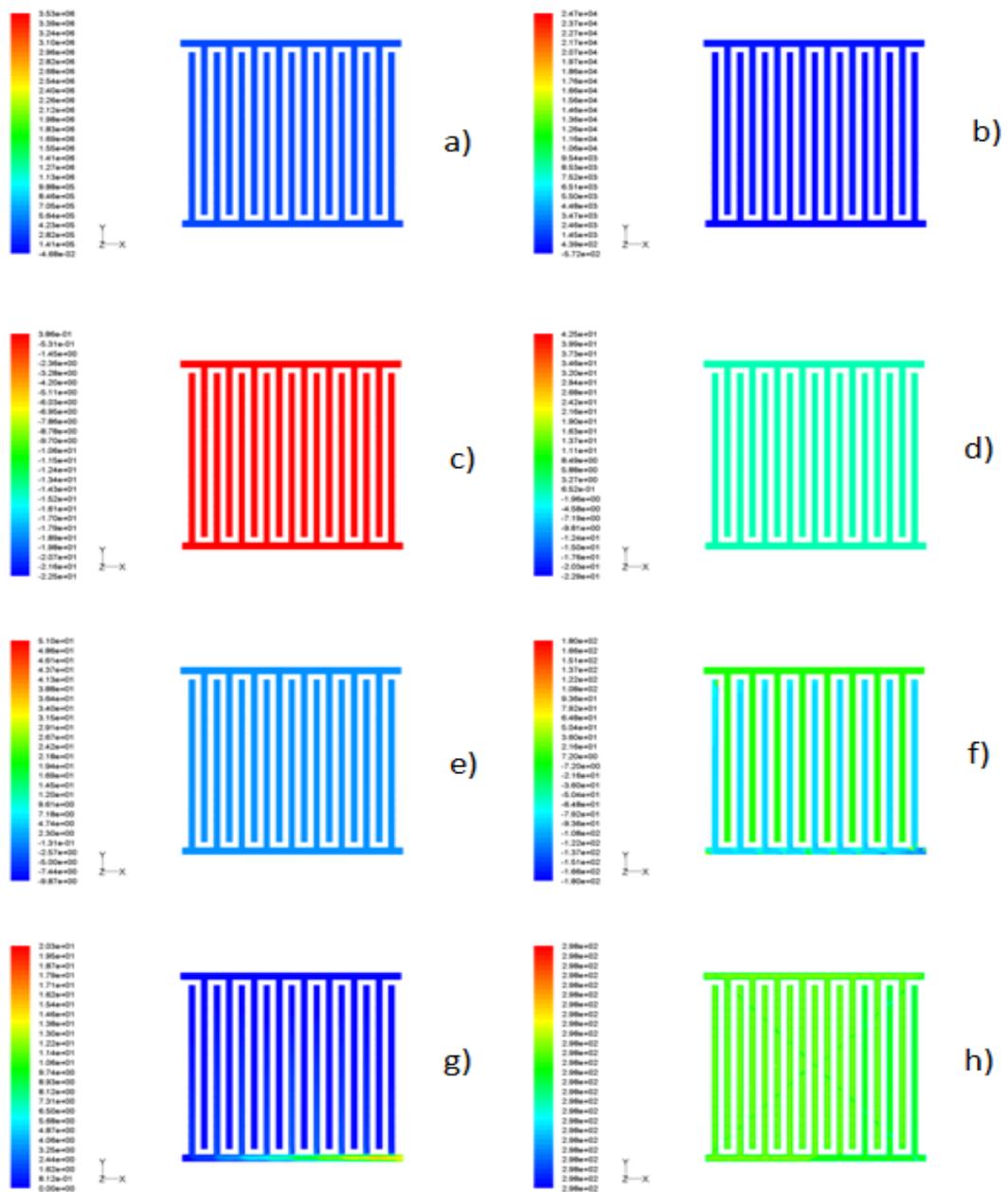


Figura 4.7. Contornos de distribución en canales cátodo: a) entalpia (j/kg), b) entropía, c) velocidad axial (m/s), d) velocidad radial (m/s), e) velocidad tangencial (m/s), f) Angulo de velocidad relativa (deg), g) numero de Reynolds, h) temperatura estática (K).

4.1.5. Difusor y catalizador cátodo

En la figura 4.8 se presentan los resultados de los contornos del difusor y catalizador en el cátodo. Difusor: fracción de masa de oxígeno (a) la distribución estuvo en un rango de dos valores con ligeras variaciones. La fracción de masa de agua (b) fue homogénea en toda la capa porosa y la remoción de la misma hacia los canales muy buena. En la concentración molar de oxígeno (c) fue uniforme en toda el área. La concentración molar de agua (d) en la capa porosa tuvo algunas variaciones por ello en la membrana se tuvieron áreas de baja humidificación, esto sería un problema al aumentar la temperatura en la construcción de la pila. Catalizador: fracción de masa de oxígeno (e) la distribución fue uniforme al igual que la fracción de masa de agua (f) se formó una pequeña cantidad de agua debido a la reacción que ocurre en el cátodo. La entalpía del oxígeno (g) se observan dos puntos bien marcados en uno el valor baja y en el otro sube esto se presentó en el ánodo como el cátodo un problema de calor en una región, así como la entalpía del agua (h) pero esta con valores más grandes.

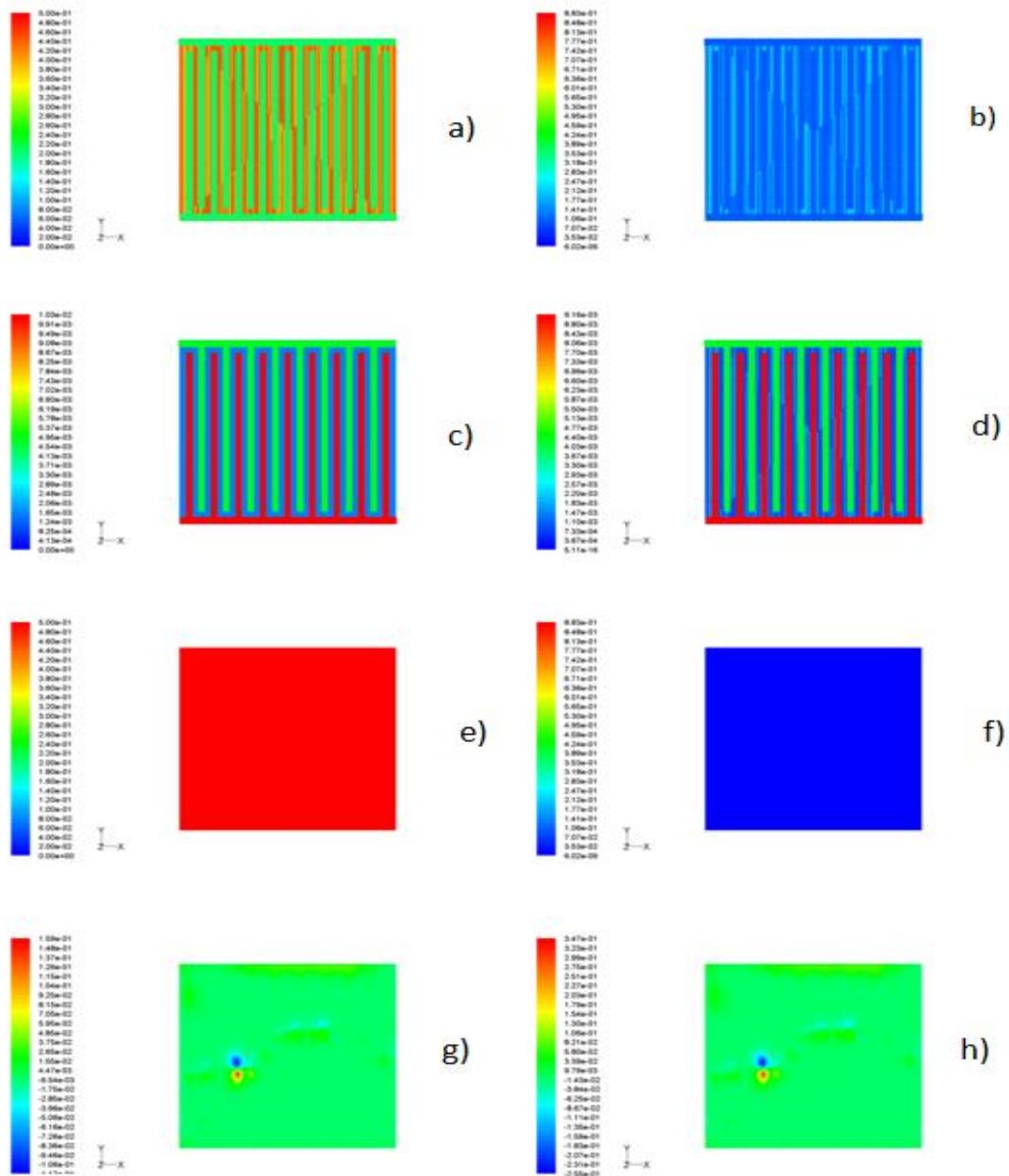


Figura 4.8. Contornos de distribución. Difusor: a) fracción masa O_2 , b) fracción de masa H_2O , c) concentración molar H_2 (kg/m^3), d) concentración molar H_2O (kg/m^3). Catalizador: e) fracción de masa O_2 , f) fracción de masa H_2O , g) entalpia O_2 (j/kg), h) entalpia H_2O (j/kg).

V. DISEÑO DE UNA PILA DE CELDA DE COMBUSTIBLE

En este capítulo se presenta el diseño de los componentes de un stack de celda de combustible tipo PEM, se muestra el diseño de las placas bipolares con los canales de distribución de gases interdigitado, placas monopolares de inicio y final del ensamble del stack, colectores y placas de sujeción de la misma. Los componentes restantes como tuercas, tornillos, MEA, conexiones de entrada y salida de gases se tomaran los ya existentes en el mercado.

5.1. Diseño de componentes para la pila

Los platos bipolares como se describió en el capítulo 2 en la sección 2.5.4 Colectores de corriente, se mencionan los parámetros y función que tienen en las celdas de combustible. A continuación se muestran las dimensiones del diseño de las placas bipolares con los canales de distribución de gases interdigitado como se ve en la figura 5.1. En la tabla 5.1 se mencionan las dimensiones y número de elementos de cada componente para la pila. En la figura 5.2 se presenta la pila ensamblada y como quedara en la construcción.

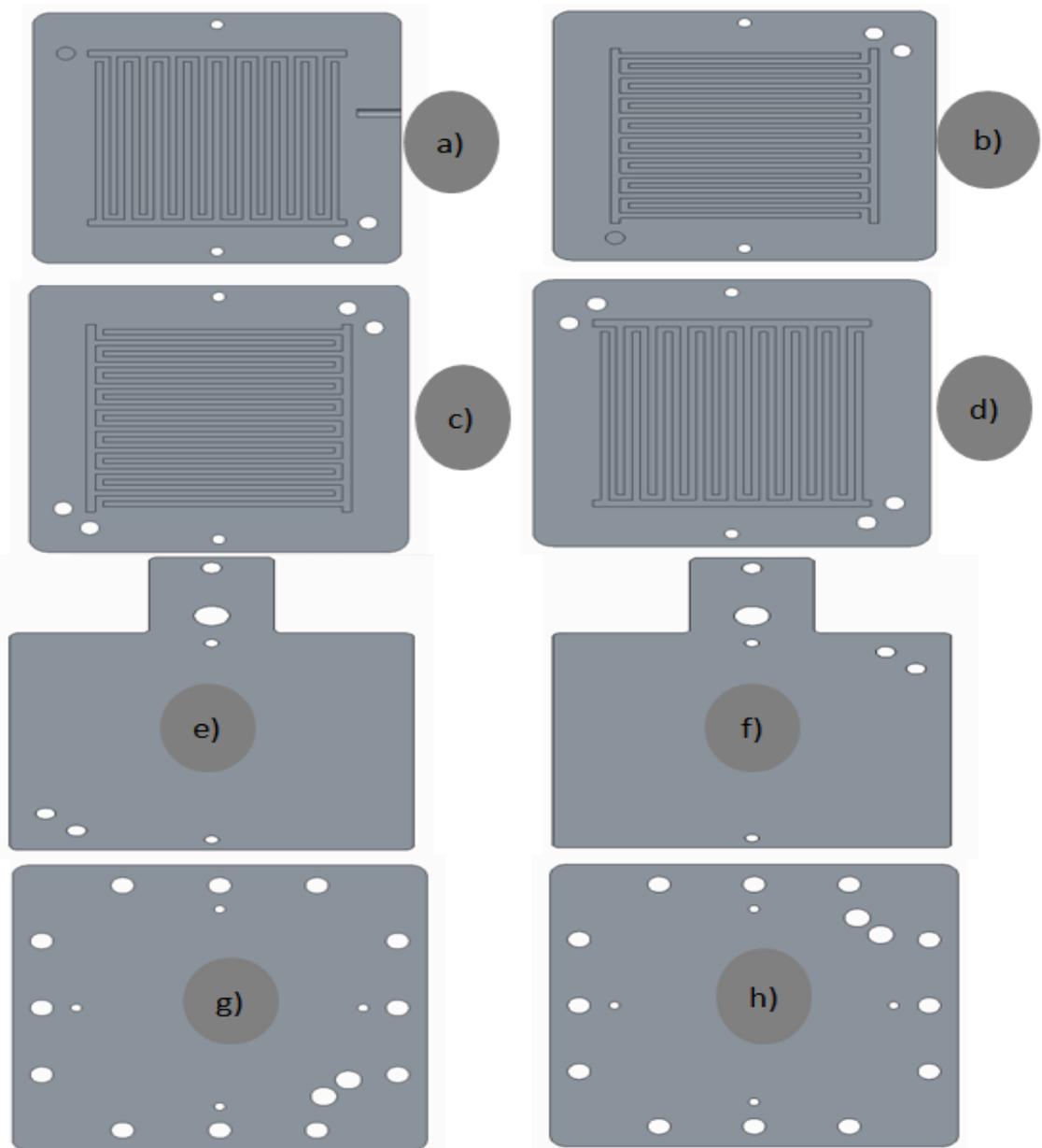


Figura 5.1. *componentes para el ensamble de la pila a) plato monopolar entrada de H_2 y O_2 , b) plato monopolar salida de residuos de H_2 , O_2 y contenido de agua, C) plato bipolar canales de catodo, d) plato bipolar canales anodo, e) placa colectora de corriente anodo, f) placa colectora de corriente catodo, g) placa de sujecion de la pila entrada H_2 y O_2 , h) placa de sujecion final de la pila salida de agua e H_2 y O_2 sobrantes.*

Tabla 5.1 Dimensiones de componentes de la pila.

Componente de la pila	Alto (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	# de elementos
Placas de sujeción	134.5	134.5	6	2
Colectores de corriente	100	100	6	2
Platos monopolares	100	100	6	2
Platos bipolares	100	100	6	9
Ensamble membrana-electrodo	50	50	Se usaran existentes en el mercado	10

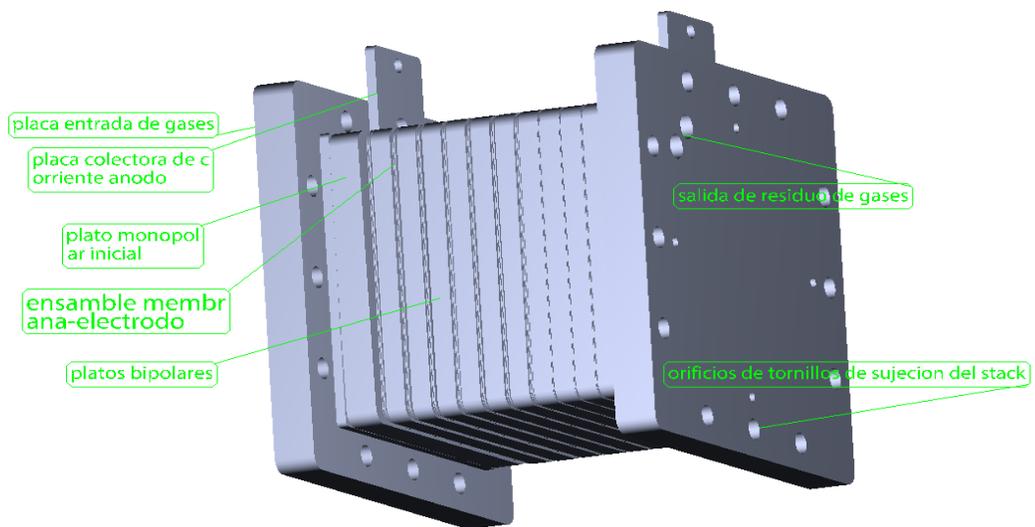


Figura 5.2. Esquema del diseño de la pila de celda de combustible tipo PEM.

Conclusiones:

Se presenta un modelo de una celda de combustible tipo PEM, al cual se le realizó un estudio de dinámica de fluidos computacional y con el cual nos proporcionó una idea para el diseño de la pila de combustible con canales interdigitados. En el modelo se utilizó la configuración de canales de flujo interdigitados, donde se obtuvieron como resultado los contornos de distribución de gases en el ánodo y en el cátodo como especies, temperatura, presión, con lo cual se pudo determinar que la presión en el cátodo, temperatura, concentraciones de oxígeno y agua afectaron el funcionamiento de la celda. Además de las bajas concentraciones de agua obtenidas en la membrana que afectan de igual forma a la celda. En cuanto a las presiones en los canales interdigitados, tal como se esperaba es alta en los canales de entrada y baja en los de salida por la configuración de estos.

En este modelo no fue posible obtener la curva de polarización de voltaje de corriente de la celda, aun cuando los parámetros para la simulación fueron verificados correctamente, se observó que en las primeras iteraciones nos arrojaba pequeños voltajes de corriente pero conforme avanzaba el valor tendía a cero y manteniéndose este. Uno de los problemas planteados para que el voltaje de corriente se perdiera, fue la porosidad del difusor y que la concentración de gases no fuera suficiente para llevar a cabo las reacciones electroquímicas, por la configuración de los canales interdigitados, debido a que los gases son forzados a pasar a través de la capa porosa del difusor, como se muestran en los contornos de distribución de los gases, las concentraciones eran bajas tanto en los difusores y catalizadores y por lo tanto esto afecta las reacciones electroquímicas para la producción de voltaje.

A partir de los resultados de simulación de la celda se tomaron decisiones para el diseño de la pila de combustible con placas bipolares con canales interdigitados, como se describe en el capítulo V, el diseño fue comparado con una pila comercial de la marca ELECTROCHEM, donde se cambió la configuración de los canales de

paralelos a interdigitados. Un diseño más ligero fue propuesto con la fabricación de las placas bipolares de aluminio 6061 y más compacto. El resto de los componentes se tomaron de los existentes en el mercado como ensamble membrana-electrodo, empaques, guías de centrado, tuercas, tornillos para la sujeción de la pila, conexiones de entrada y salida de gases.

Trabajo a futuro

- Construir los platos bipolares con canales interdigitados.
- Ensamblar, evaluar y validar resultados numéricos de la simulación.
- Determinar las condiciones óptimas de operación para la configuración de canales interdigitados y obtener la curva de polarización de la monocelda.
- Diseñar y simular placas bipolares.

Literatura citada

- [1]. **J. Moreira A.** 2003 (optimización y desarrollo de una celda de combustible del tipo membrana intercambiadora de protones). Tesis para obtener grado de Doctor en Ingeniería. Centro de Investigación en Energía, ahora IER.
- [2]. **W. R. Grove Philos.** Mag. S.3 **21** 140 (1842Dec.), P.417
- [3]. **G.J.K. Acres.** (2001). Recent advances in fuel cell technology and its applications
- [4]. **A. Mayandia A.** 2009. (Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico), Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universidad Carlos III de Madrid Escuela Politécnica Superior.
- [5]. **Sierra G. Juan .M.** Diseño y simulación de una celda de combustible tipo PEM mediante técnicas de CFD. Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Investigación en Energía, 2010.
- [6]. **Fuel Cell Handbook**, e-book, Sixth Edition, 2000
- [7]. **Mayandia A. A.** (2009). Descripción y modelado de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico. Proyecto fin de curso, universidad Carlos III de Madrid.
- [8]. **Del V. S. B. Alejandro, P. J. Sebastian, A. N. Gabriel, G. S. Sergio, G. M. Miriam, A. C. Ana, R. A. Carlos, P.G. Aníbal, Z. O. E. Ray** (Noviembre, 2009). Fabricación de una celda de combustible tipo PEM por control numérico, para el sector automotriz (8° congreso nacional de mecatronica).
- [9]. **J. Larminé, A. Diccks**, Fuel Cell Systems Explained, Ed. John Wiley & Sons, New York (2003).

- [10]. **Kreuer K-D, Van Nguyen Trung & Zhao T. S.** (2007). Advances in fuel cell. Vol. 1.
- [11]. **Domenec E.I.S.E., S.A.** El hidrogeno y las pilas de combustible (2007).
- [12]. **L. Felipe A.** seminario de diseño (celdas de combustible), 2004, departamento de energía eléctrica, universidad de chile.
- [13]. **U. Cano C.** Boletín iie, (las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica), (1999).
- [14]. **Escobedo H.E. y Zamora C. L.A.,** Modelado dinámico de celdas de combustible. Tesis para obtener grado de maestro en ciencias en energía mecatronica. Cenidet. 2006.
- [15]. **G. Sasikumar, M. Raja y S. Parthasarathy.** Electrochem. Act. 40, 285. 1995.
- [16]. **Gittleman C, DM, Jorgensen S, Waldecker J, Hirano S, Mehall M.** Automotive fuel cell R&D needs. In: DOE fuel cell pre-solicitation workshop. Department of Energy, Lakewood, Colorado; 2010.
- [17]. **Alanís N. José A.** (2013). diseño, simulación, fabricación y caracterización de una celda de combustible de intercambio protónico para aplicaciones móviles. Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Investigación en Energía, 2013.
- [18]. **S. Gottesfeld, T. Zawodzinski,** PEFC Capter in “Advances in Electrochemical science and Engineering, Volume 5, edited by R. Alkire, H. Gerischer, D. Kolb, C. Tobias, pp. 197-301, 1998.
- [19]. **Zhang Jiujun** (2008). PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers.
- [20]. **Jurado, J. R. Colomer, M. T.** “Protonic conductors for proton exchange membrane fuel cells: An overview”. Hemijska Industrija. Savez Hemicara Tehnooga Juyoslavije. 2002, vol 56; part 6, pages 264-272.

- [21]. **Sammes N.** Fuel Cell Technology: reaching toward commercialization. Springer-Verlag, 2006.
- [22]. **S. Colleen.** (2008). PEM Fuel Cell. Modeling and Simulation Using Matlab.
- [23]. **Kreuer K-D, Van Nguyen Trung & Zhao T. S.** (2007). Advances in fuel cell. Vol. 1.
- [24]. **Tibaquira J. E. G., J. D. Posner.** (2009). Diseño y construcción de una celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico.
- [25]. **I. G. Currie,** fundamental Mechanics of Fluid, McGraw-Hill, Second Edition. (1993).
- [26]. **Borrell T. Maria A.** (2010). Nuevos materiales ultrafuncionales ceramic/nanofibras de carbon, universidad de Oviedo,dept. de ciencias de los materiales e ingeniería metalurgia. Cap.6 pp. 218-228.
- [27]. **Sierra G. Juan .M.** Diseño y simulación de una celda de combustible tipo PEM mediante técnicas de CFD. Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Investigación en Energía, 2010.
- [28]. **Xianguo Li, Imran Sabir** (2004). Review bipolar plates in PEM fuel cells: flow-field designs.
- [29]. **Y. A. Cengel and M. A. Boles,** Termodinámica, Séptima edición. Ed. McGraw-Hill, 2012, pp. 222-224.
- [30]. **Fluent & Gambit,** tutorial. (2006).
- [31]. **H. Ju, H. Meng, Y. Wang,** A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cell. (2004).
- [32]. **Fluent 6.3,** (2006). Fuel Cell Modules Manual.
- [33]. **Springer, T.E., Zawodzinski, T.A., Gottesfeld, S.,** polimer Electrolyte Fuel Cell Model, Journal of the electrochemical society, 138, 8, pp. 2334-2342, 1991.
- [34]. **Bernardi, D. and Mark W.,** A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell, journal of the electrochemical society, 139, 9, pp.2477-2491, 1992.

[35]. **Thirumalai, D., White, R.**, Mathematical modeling of proton-exchange-membrane fuel cell stack, journal of the electrochemical society, pp. 2337-2345, 1998.

Páginas web:

http://146.83.6.25/literatura/seminarios_charlas/Celdas.pdf

<http://ecst.ecsdl.org/content/17/1/315.abstract>

<http://jes.ecsdl.org/content/150/12/A1589.full>

<http://www.iie.org.mx/reno99/apli.pdf>

<https://sites.google.com/site/timesolar/momentum>

APÉNDICE 1

A1. Parámetros para la simulación de la monocelda

En este apartado se presentan los parámetros utilizados en la simulación del modelo de la celda.

El área activa de la celda fue de 49 cm^2 .

El voltaje de circuito abierto de 0.9 V , a 1 atmósfera de presión, con una referencia de densidad de corriente de $5\text{e}+04 \text{ A/m}^3$ (ec. 3.10 y 3.11) tanto en el ánodo como en el cátodo.

Flujos másico de oxígeno e hidrógeno de $2.38\text{e}-06 \text{ kg/s}$ y $1.5\text{e}-07 \text{ kg/s}$ respectivamente. La temperatura de operación fue de 298.15 K (25°C).