



# **ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL**

## **Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción**

“Estudio del Comportamiento y Estabilidad de las Propiedades  
Termodinámicas y Electro-Químicas de la Membrana de  
Intercambio Protónico Nafion 112, Mediante el Uso del Equipo  
Fuel Cell Test System”

### **TESINA DE SEMINARIO**

Previo a la obtención del título de:

### **INGENIEROS MECÁNICOS**

Presentada por:

Kevin Alejandro Calle Pauta.  
Jeese Enrique Parrales Herrera.

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2013

## AGRADECIMIENTO

Al Ing. Marco Pazmiño B., por su invaluable ayuda y enseñanzas brindada, que permitieron el desarrollo y culminación de este trabajo, muy agradecidos con el Ing. Pablo Bejarano quien nos apporto con sus conocimientos y experiencias obtenidas en Grecia, y todo el personal de Laboratorio Fuentes renovables de energías de Espol.

A nuestras madres Narcisa y Ketty, por ser las personas a quienes les debemos todo.

## DEDICATORIA

A Dios, a nuestras madres:  
Narcisa Pauta y Ketty  
Herrera. A Ermitaño Salazar  
que descanse en paz.

# TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

---

Dr. Kleber Barcia V., Ph.D.  
DECANO DE LA FIMCP  
PRESIDENTE

---

Ing. Marco Pazmiño B.  
DIRECTOR

---

Ing. Gonzalo Zabala O.  
VOCAL

## **DECLARACIÓN EXPRESA**

“La responsabilidad del contenido de esta Tesina de Seminario, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

---

Kevin Alejandro Calle Pauta

---

Jeese Enrique Parrales Herrera

## RESUMEN

El consumo de los combustibles fósiles tales como el petróleo (con sus derivados) y el gas, es sin duda una fuerte fuente energética para el desarrollo del hombre, pero también es el causante del impacto negativo sobre el medio ambiente.

La combustión de estos tipos de combustibles emite gases como el dióxido de carbono, monóxido de carbono y otros gases que son los causantes de las amenazas medioambientales, efecto invernadero, las lluvias ácidas, la contaminación del aire, suelo y agua.

Para cubrir toda la demanda energética en la sociedad moderna es importante ser más eficientes energéticamente. El sobreconsumo de energía es uno de los más grandes problemas actuales, sobre todo, porque la mayor cantidad de la energía que se usa proviene de los combustibles fósiles.

Con el desarrollo de más investigación sobre energías renovables (el viento, las olas, la energía solar y energías poco desarrolladas como las celdas de combustibles) se podría dar a las personas más posibilidades para la sostenibilidad energética y disminuir la huella ecológica.

Una celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico (PEMFC's) es un dispositivo que produce electricidad, calor y agua usando hidrógeno y aire.

La tecnología de las celdas de combustible da la oportunidad de obtener energía de manera eficiente, limpia y abundante, ya que el hidrógeno que utiliza para el funcionamiento, se lo puede obtener de numerosas fuentes. Aunque existen numerosos tipos distintos de celdas, las de hidrógeno son las que ofrecen mejores características para su utilización.

Esta tesis se concentra principalmente en llegar a obtener los parámetros de funcionamiento óptimo de una celda de combustible, es importante que los ingenieros estén interesados en entender los principios fundamentales de su funcionamiento y los principios básicos científicos y de ingeniería. Como sistema, consta de varios principios que funcionan de manera conjunta, estos principios se basan en electroquímica, termodinámica y la cinética de los fenómenos de transporte.

Mediante una serie de experimentos de laboratorio sobre el funcionamiento de la celda de combustible se refuerzan estos fundamentos de ingeniería, y al mismo tiempo proporcionar a los estudiantes una base para investigaciones posteriores en este campo tan amplio como lo es las celdas de combustible.

Los objetivos al realizar estos experimentos sobre las celdas de combustible son demostrar las técnicas básicas experimentales de diagnóstico y los métodos de análisis para las propiedades de celdas de combustible tales como:

Actividad catalítica y utilización.

Resistencia óhmica del electrolito (membrana).

Curvas de desempeño (polarización) – Voltaje vs. Densidad de corriente, potencia vs densidad de corriente.

Para ello se contó con la ayuda y respaldo del Laboratorio de Fuentes Renovables de Energía Espol (Lab. FREE) el mismo que cuenta con equipos de alta tecnología tal es el caso del equipo “Fuel Cell Test System 850e”.

Este equipo cuenta con la más alta tecnología la cual permitió analizar el rendimiento, obtener datos y graficas fiables sobre el funcionamiento del sistema y su comportamiento ante variaciones de la corriente demandada por la carga, bajo diferentes condiciones de temperatura ambiental, temperatura de trabajo y presión de suministro de los gases reactantes.



1.6 Principios básicos de operación de membrana de intercambio de protones.....	21
1.7 Compuesto polimérico para PEMFC's trabajando a altas temperaturas.....	26

## **CAPÍTULO 2**

2. ELECTRICIDAD DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE.....	28
2.1 Introducción.....	28
2.2 Cinética electroquímica.....	32
2.3 Polarizaciones.....	39
2.3.1 Polarización de activación.....	40
2.3.2 Pérdidas por efecto crossover.....	48
2.3.3 Pérdidas resistivas.....	54
2.3.3.1 Dependencia del contenido de agua.....	59
2.4 Pérdidas por concentración.....	66
2.5 Sumatoria de polarizaciones.....	77

## **CAPÍTULO 3**

3. TERMODINAMICA DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE Y CONTROL DEL AGUA EN LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE PEMFC's.....	.81
3.1 Entalpia de reacción, entalpia de combustión y valores caloríficos. .....	82

3.2	Funciones de Gibbs de formación reactiva.....	85
3.3	Potencial de una celda de combustible.....	87
3.4	Efectos de presión, temperatura y concentración.....	87
3.5	Importancia y problemas asociados al suministro de agua en las celdas de combustible.....	91
3.5.1	Aire seco.....	93
3.5.2	Aire húmedo.....	94
3.6	Humidificación de las celdas de combustibles.....	105
3.7	Eficiencia de la celda.....	109

## **CAPÍTULO 4**

4.	DESCRIPCION DEL EQUIPO “FUEL CELL TEST SYSTEM“.....	119
4.1	Requerimientos del sistema.....	121
4.2	Especificaciones del sistema.....	122
4.2.1	Requerimientos de poder.....	123
4.2.2	Características físicas.....	123
4.3	Descripción de controles y conexiones.....	123
4.3.1	Panel frontal.....	123
4.3.2	Panel trasero.....	129
4.3.3	Conexiones eléctricas y de interface.....	133
4.4	Puesta a punto y operación.....	134
4.4.1	Operación manual.....	134

4.4.2 Preparación del combustible, oxidante.....	137
4.4.3 Suministro de energía.....	137
4.4.4 Almacenamiento del equipo.....	138

## **CAPÍTULO 5**

5. PRUEBAS ELECTRO-QUIMICAS CON EL EQUIPO “FUELL CELL TEST SYSTEM “A LA MEMBRANA NAFION 112.....	139
5.1 Control de flujo de los gases reactantes y de purga (nitrógeno) para las celdas de combustible y control de la temperatura de humidificación en los reactantes.....	139
5.2 Escala de parámetros de la celda de combustible para área, corriente, potencia y numero de celdas.....	148
5.3 Control de corriente-voltaje, voltaje y carga de la celda de combustible bajo prueba.....	150
5.3.1 Background apply fuel.....	151
5.3.2 Background apply load.....	152
5.3.3 Background apply all temp.....	152
5.4 Monitoreo de desempeño en un amplio intervalo de tiempo.....	154
5.5 Menú de gráficas.....	158
5.5.1 Graph   AutoScale All.....	159
5.5.2 Graph   Option.....	159
5.5.3 Graph   setup.....	159

5.5.4 Graph   Option   AutoScroll.....	160
5.6 Archivo de datos y configuración de parámetros experimentales.....	161

## CAPÍTULO 6

### 6. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS TERMODINAMICAS Y

#### ELECTROQUIMICAS PARA LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE.....165

##### 6.1 Pruebas termodinámicas y electroquímicas con la membrana NAFION 112-A.....165

##### 6.1.1 Obtención de las Graficas a una Presión de 45, 55 y 65 PSIg y temperaturas de 25,25,25 ; 50,50,50 ; 73,80,73 ; 30,60,30 ; 80,80,80..... 166

##### 6.1.1.1 Gráfica Voltaje Avg. (voltios) vs densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>)..... .166

##### 6.1.1.2 Gráfica Densidad de Corriente (mA/cm<sup>2</sup>). vs Tiempo (s)..... .170

##### 6.1.1.3 Gráfica Potencia (Watts) vs Tiempo (s)..... 171

##### 6.1.1.4 Gráfica Corriente (A). vs Tiempo (s)..... 171

##### 6.1.1.5 Gráfica Potencia (Watts) vs Corriente (A)..... 172

##### 6.1.1.6 Gráfica flujo del reactante en el ánodo (l/min) vs corriente (A.)..... ..173

6.1.1.7	Gráfica Temperatura del humidificador (°C) vs corriente.....	174
6.2	Pruebas termodinámicas y electroquímicas con la membrana NAFION 112-B .....	175
6.2.1	Obtención de las Gráficas a una Presión de 45, 55 y 65 PSig y temperaturas de 25,25,25 ; 50,50,50 ; 73,8073 ; 30,60,30 ; 80,80,80.....	176
6.2.1.1	Gráfica Voltaje Avg. (voltios) vs densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> ).....	176
6.2.1.2	Gráfica Densidad de Corriente (mA/cm <sup>2</sup> ). vs Tiempo (s).....	179
6.2.1.3	Gráfica Potencia (Watts) vs Tiempo (s).....	180
6.2.1.4	Gráfica Corriente (A). vs Tiempo (s) .....	180
6.2.1.5	Gráfica Potencia (Watts) vs Corriente (A).....	181
6.2.1.6	Gráfica flujo del reactante en el ánodo (l/min) vs corriente (A).....	182
6.2.1.7	Gráfica Temperatura del humidificador del Anodo (°C) vs corriente.....	182
6.3	Gráficas generales de rendimiento de las celdas analizadas.....	184

**CAPÍTULO 7**

7. ANALISIS DE RESULTADOS.....	187
7.1 Análisis de resultados.....	187
7.2 Aplicaciones de las celdas de combustible.....	191

**CAPÍTULO 8**

8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	193
8.1 Conclusiones.....	193
8.2 Recomendaciones.....	196

## ABREVIATURAS

A	Amperio
e-	Electrón
H <sub>2</sub>	Hidrógeno
H <sup>+</sup>	Protón de hidrógeno
O <sub>2</sub>	Oxígeno
W	Trabajo
MW	Mega watts
AFC	Celdas de combustible alcalinas-(Alkaline fuel cell)
PAFC	Celdas de combustible con electrolito de ácido fosfórico-(Phosphoric Acid fuel cell)
PEMFC	Celdas de combustible con membrana de intercambio protónico-(Protón Exchange membrane fuel cell)
SPEFC	Celdas de combustible con electrolito de polímero sólido-(Solid Polymer Electrolyte Fuel cell)
MEA	Membrana ensamblada con electrodos
OC	Grados Celsius
μm	Micrómetros
DSC	calorimetría diferencial de barrido
TGA	Análisis termo gravimétrico
DMTA	Análisis térmico mecánico dinámico
ASTM	(American Society for Testing Materials)
E	Módulo de elasticidad
Atm.	Atmosfera

Psi	Libra por pulgada cuadrada
Hz	Hertzios
E_Avg	Voltaje promedio
cm	Centímetro
T	Temperatura
V	Voltios
kPa	Kilo pascales
°K	Grados Kelvin
T <sub>ref.</sub>	Temperatura de referencia
mA	Mili amperios
cm <sup>2</sup>	Centímetro cuadrado
cm <sup>3</sup>	Centímetro cubico
mL	Mili litros
I	Corriente
h	Entalpia
RH	Humedad relativa
Cp.	Calor especifico
F	Constante de Faraday
L:	Longitud total de la probeta
L1:	Longitud de sección calibrada de la probeta
L0:	Longitud a deformar de la probeta
W0:	Espesor de la sección estrecha de la probeta
W:	Espesor total de la probeta

## SIMBOLOGÍA

$\text{mA/cm}^2$	Intensidad de corriente.
Watts	Potencia.
L/min	Flujo.
$\Delta P$	Caída de presión.
$\rho$	Densidad del fluido.
A	Área de la sección transversal.
g	Aceleración de la gravedad.
M	Flujo másico de la mezcla
m	Flujo de masa.
P	Presión
Q	Calor entregado al flujo de masa
$Q_{\text{lost}}$	Calor perdido
$T_{\text{amb.}}$	Temperatura ambiente.
$T_s$	Temperatura del sistema
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
$T_m$	Temperatura de fusión de los cristales
$\sigma_y$	Esfuerzo de fluencia
$\sigma_b$	Deformación
$\epsilon_y$	Esfuerzo de ruptura
$\xi$	Numero de moléculas de agua
$\Omega$	Ohmios
$\epsilon_{\text{máx.}}$	Máxima eficiencia
$\sigma_b$	Esfuerzo de ruptura
$D_i$	Coeficiente de Difusión Binaria

# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 Definición de Celdas de Combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de sus reactantes (combustible-hidrógeno y el oxidante-oxígeno) directamente en energía eléctrica, sin la necesidad de pasar por una combustión previa.

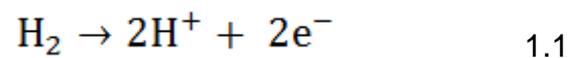
Las celdas de combustible a diferencia de las baterías convencionales pueden suministrar energía eléctrica constante siempre que exista aporte de combustible, mientras que en las baterías convencionales la máxima energía útil es determinada por la cantidad de reactante químico almacenado.

## 1.2 Generalidades de las Celdas de Combustible.

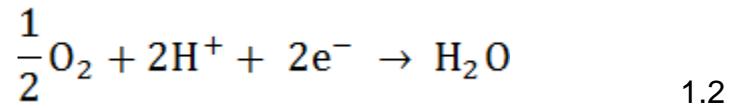
### 1.2.1 ¿Cómo trabajan las Celdas de Combustible?

El concepto de funcionamiento de una celda de combustible es bastante simple, la celda de combustible está compuesta por 3 componentes principales: electrodo de combustible (ánodo), un agente oxidante (cátodo), y un electrolito entre los dos.

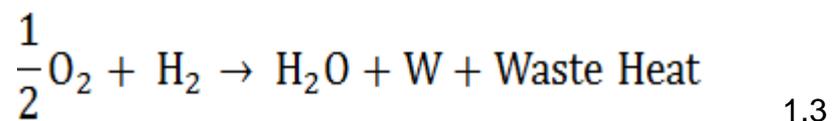
El flujo de hidrógeno es inyectado a un electrodo el cual será el ánodo, reaccionando de la siguiente forma:



Entre la superficie del ánodo y el electrolito los electrones y protones se desprenden, causando que un protón  $\text{H}^+$  traspase por la membrana o electrolito mientras el electrón es obligado a pasar por un circuito externo, ambos el electrón y el protón llegan a un electrodo el cual es llamado cátodo o electrodo oxidante, el mismo que esta abastecido por oxígeno, reaccionan al encontrarse los protones y electrones con el oxígeno formando moléculas de agua:



Ahora ambos la corriente eléctrica y la masa transferida forman un circuito completo. Los electrones que se desviaron por el circuito externo son la carga eléctrica, constituyendo la energía eléctrica generada a partir del combustible. Como toda transformación de la energía en las celdas de combustible también existe pérdida, estas pérdidas son en forma de calor al producirse la reacción entre el ánodo y el cátodo, pérdida en formas de calor cuando se produce el movimiento de electrones, entonces nuestra ecuación de los subproductos obtenidos de la reacción electroquímica quedaría de la siguiente forma:



### 1.2.2 Ventajas de las Celdas de Combustible.

Las celdas de combustible tienen numerosas características y ventajas, la primera y principal es de un sistema de celda de combustible posee una alta eficiencia de conversión de energía. La eficiencia de las celdas de combustible es más

alta que la eficiencia de los motores de combustión interna bajo condiciones de operación práctica.

Uno de los puntos más importantes es el concerniente a la eficiencia de energía, por ejemplo, para una carga parcial la eficiencia en los motores de combustión interna decrece debido al incremento mecánico y pérdidas de calor mientras que la eficiencia de la celda de combustible podría normalmente incrementar desde una plena a parcial carga porque la eficiencia de conversión de energía de una celda de combustible es directamente proporcional al voltaje de la celda.

Otra importante ventaja en una celda de combustible es la baja contaminación, desde que la celda de combustible entró en operación no se han visto envueltas en altas temperaturas ni procesos de combustión contaminantes.

Además de la alta eficiencia de energía, una celda de combustible produce sobre una base de unidad de energía, menos químicos, dióxido de carbono y emisiones térmicas (o la eliminación del calor residual) por ejemplo el dispositivo comercial de celda de combustible, "celda de combustible

(fuel cells) PC 25” tiene una eficiencia eléctrica del 40%, una eficiencia de energía térmica del 50% para cogeneración y una insignificante emisión de gases químicos ,también con un porcentaje superior al 50% en la reducción de gases contaminantes en comparación con los combustibles fósiles que necesitan las plantas de poder para generar el mismo monto de energía eléctrica. Su desperdicio de calor rechazado al medio ambiente (alrededor del 10%) es solo una fracción de todo lo que es rechazado por las plantas de poder convencionales, el excesivo desperdicio de calor rechazado en los ríos y lagos a través del agua de refrigeración podría afectar negativamente la vida acuática y todo el ecosistema.

La ventaja de un sistema de celda de combustible es su excelente y rápida respuesta transitoria de carga, ya que las reacciones de la celda de combustible para la generación de poder involucra el transporte de iones, electrones, y moléculas de gas y el subsistema auxiliar opera a presión y temperatura constante, el tiempo de respuesta de la celda de combustible ante un cambio, solo depende de la

respuesta de reacción de flujo que es rápido para una planta de celda de combustible adecuadamente diseñado.

El sistema de celda de combustible opera suavemente, sin vibración o ruido porque está libre de componentes mecánicos (excepto tal vez en el flujo de reactantes realizado por los equipos auxiliares). Considerando su baja emisión y bajo desperdicio de calor residual, un sistema estacionario de celda de combustible puede ser instalado y ubicado donde la electricidad sea necesitada.

Por su funcionamiento silencioso es aplicable al transporte urbano. Los subproductos de la reacción electroquímica de calor y agua son fácilmente recuperables haciendo que las celdas de combustible funcione sin necesidad de un suministro externo de agua y la cogeneración es fácilmente implementada. La alta eficiencia es lograda sin la dependencia del tamaño de una planta de poder convencional desde poco watts hasta MW o viceversa.

La operación electroquímica de una celda de combustible sin el movimiento de partes también hace que el sistema

sea altamente estable y seguro con un modo desatendido de operación.

También un bajo costo de mantenimiento y programación hacen a las celdas de combustible una muy adecuada aplicación económica de generación de energía.

Las celdas de combustible principalmente operan con gas hidrógeno como combustible, el cual puede ser obtenido de recursos renovables o combustible fósil convencional, entonces las múltiples celdas o el sistema de celda de combustible es adecuado para el desarrollo de una futura sustentable fuente de energía

### **1.2.3 Clasificación de las Celdas de Combustible**

Las celas de combustible puede ser clasificado en diferentes maneras, todo depende del criterio usado, el cual esta típicamente relacionado con los parámetros de operación o construcción de las celdas de combustible.

El sistema de celdas de combustible está constituido por un amplio rango de variables, tales como el tipo de electrolito

utilizado, el tipo de ion transferido a través del electrolito utilizado, el tipo de reactantes (el combustible primario y el oxidante), temperatura y presión de operación usado directa o indirectamente en el reactante primario y también se puede clasificar por el sistema primario o de regeneración. Es costumbre ahora que las fuel cell sean nombrada por su reactante primario o por el electrolito usado.

#### **1.2.3.1 Clasificación por el Electrolito Usado.**

- Una solución alcalina (normalmente hidróxido de potasio) en agua, por su siglas en ingles (AFC) (Alkaline fuel cell).
- Acido fosfórico, por su siglas en ingles (PAFC) (Phosphoric Acid fuel cell).
- Membrana de intercambio protónico, por sus siglas en ingles (PEMFC). A menudo nombrado como (Solid Polymer Fuel Cell-SPFC), (Solid Polymer Electrolyte Fuel cell-SPEFC), (Polymer Electrolyte Fuel Cell-PEFC), (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell-PEMFC), etc.
- Una sal de carbonato fundido, por sus siglas en inglés (MCFC);

- Un óxido sólido conductor de iones de cerámica, (SOFC).

### **1.2.3.2 Clasificación de Acuerdo al Tipo de Ion Transferido**

Como se había comentado anteriormente, las celdas de combustible se han clasificado por otros criterios, tales como el tipo de ion transferido a través el electrolito. Esto se debe porque en la mitad de la reacción, en una celda de combustible, está directamente relacionado al tipo de ion que lleva la corriente eléctrica en el electrolito. Por ejemplo si el ion está positivamente cargado, este podría ser referido como celda de combustible de transferencia de catión (Cation Transfer Fuel Cell), tal como PAFC y PEMFC, donde el ion hidrógeno es el ion transferido a través del electrolito, esta celda podría también ser llamada celda de combustible electrolito ácido (Acid Electrolyte Fuel Cell) y estas siguen las siguientes características importantes:

- La cinética de reducción del oxígeno o la reacción catódica es lenta, dando lugar a la alta activación

de polarización lo que exige la necesidad de metales nobles como catalizadores con el fin de aumentar la velocidad de reducción del oxígeno para la operación de la celda de combustible.

- El subproducto agua de la reacción electromecánica, es formado en el cátodo, en el lado del oxidante. El gas oxígeno tiene un coeficiente de difusión mucho menor comparado con el hidrógeno, la tasa de transferencia es limitada, cediendo a una baja concentración a los lados de la reacción. La presencia de agua en el cátodo requiere un cuidadoso método de remoción para balancear el agua contenida allí el cual va a lograr operaciones bajo condiciones de diseño pero no va a lograr mejorar sobre otros rangos de condición de una celda que puedan encontrarse durante situaciones de variación de carga. Entonces el cátodo es susceptible a la inundación de agua el cual a menudo ocurre en una celda real

de combustible. Inundación por agua, reduce significativamente la tasa de transferencia de hidrógeno y a su vez una baja concentración de oxígeno disponible para la reducción de la reacción causando severas concentraciones de polarización.

### **1.2.3.3 Clasificación de Acuerdo al Tipo del Reactante.**

Las celdas de combustibles normalmente son aludidas por el reactante primario y el oxidante usado para su operación. Las celdas de combustible de  $H_2-O_2$  dan a entender que el reactante usado es el hidrógeno y el hidrógeno puro, y las celdas de  $H_2$ -aire denota que el aire en lugar de oxígeno es usado como el oxidante. Algunos otros ejemplos son las celdas de Amoniacó-aire, hidrocarburo-aire, hidrógeno-cloro, hidrógeno-bromo, etc. El más importante de estos tipos de celdas de combustible es el metanol, el cual puede ser usado indirectamente por el vapor reformado, que produce el combustible secundario de hidrógeno-primer gas rico en mezcla.

#### **1.2.3.4 Clasificación de Acuerdo a la Temperatura de Operación**

Las celdas de combustible operando a altas temperaturas están siendo referidas como celdas de altas temperatura, las celdas de fundición-carbonato (650°C) y sólido-óxido (1000°C) también pertenecen a esta categoría. Las celdas de baja temperatura incluyen las alcalinas (60°C-80°C) y las membranas de intercambio de protones (80°C). Las celdas de combustible de ácido fosfórico (200°C) son en ocasiones también consideradas como celdas de baja temperatura, sin embargo, podría ser más apropiadamente celdas de temperatura intermedia.

### **1.3 Líneas de Investigación de Membranas Poliméricas de Intercambio Protónico.**

El centro de la celda de combustible es la membrana polimérica, es ésta la que define las propiedades necesarias para otros componentes de las celdas de combustible. Sin embargo, la eficiencia y la densidad de poder de las celdas de combustible son

fuertemente dependientes de la conductividad del electrolito. El desempeño de las celdas de combustible de electrolito polimérico está íntimamente relacionado con el desempeño del ensamble membrana-electrodo (MEA).

Históricamente el progreso en el desempeño de las la celdas de combustible de membrana de intercambio de protones PEMFC por sus siglas en ingles, en términos de eficiencia y tiempo de vida estaba relacionado en el desarrollo de membranas de conducción de protones. Los esfuerzos están concentrados en el desarrollo de nuevas membranas de intercambio de protones, aunque un gran número de contribuciones científicas aún dan con la membrana Nafion.

Las propiedades deseadas de una membrana usada para intercambio de protones en una celda de combustible son las siguientes:

- Debe ser química y electroquímicamente estable en las condiciones de operación de las celdas de combustible.
- Conductividad protónica elevada para soportar altas corrientes con un mínimo de pérdidas de resistencia y conductividad electrónica cero.

- Buena absorción de agua a altas temperaturas de aproximadamente 100°C.
- Estabilidad térmica.
- Propiedades químicas compatibles con los lazos requeridos de la MEA.
- Extremadamente baja permeabilidad de los reactantes para obtener su máxima eficiencia.
- Esfuerzo mecánico y estabilidad en sus condiciones de operación (la membrana debe ser resistente al medio reductor en el ánodo y al medio oxidante en el cátodo).
- Resistencia del transporte del combustible a través de la misma.
- Alta durabilidad
- Flexibilidad de operación con un amplio rango de combustibles.
- Costos de producción compatibles con los requerimientos comerciales de la celda de combustible.

En adición con las propiedades mencionadas, la hidratación de la membrana (administración del agua) y el espesor también juegan un rol importante en el desempeño de la celda de combustible.

El progreso hecho en el desempeño de la celda de combustible ha estado íntimamente asociado con el avance tecnológico del electrolito polimérico. Hasta ahora, ionómero perfluorados (Perfluorinated ionomer) (PFI), Nafion (DuPont de Nemours and Dow membrane (Dow Chemical Co.) han sido utilizados en la práctica para sistemas de celdas de combustible, y en la actualidad ha sido comercialmente usada. El desempeño de esta celda es superior que el NAFION 117 pero es mucho más caro. La degradación de la membrana Nafion trabajando a altas temperaturas es un serio inconveniente. La conductividad operando a 80°C es reducida en 10 veces en comparación que si opera a 60°C.

Se ha comenzado la búsqueda para una alternativa de bajo costo en materiales poliméricos. El desafío es mejorar las propiedades de la membrana en términos de estabilidad térmica y conductibilidad de protones mientras se reduce el crossover de metanol.

#### **1.4 Membrana NAFION**

La membrana de intercambio protónico es fabricada de un fluoropolímero sulfonado (fluoropolímero sulfonado) conocido como NAFION desarrollado por Dupont. Existen diferentes tipos de

NAFION, como se muestra en la Tabla 1, de acuerdo a su espesor. Las membranas más delgadas garantizan mayor conductividad de iones.

**TABLA 1**  
**DIFERENTES TIPOS DE NAFION OFRECIDOS POR**  
**DUPONT.12**

Tipo de NAFION®	Espesor
N 112	51 $\mu\text{m}$
N 1135	89 $\mu\text{m}$
N 115	127 $\mu\text{m}$
N 117	178 $\mu\text{m}$

El conjunto comprendido entre membrana, capa catalizadora y capa de difusión del gas es conocido como ensamble membrana electrodo o MEA por sus siglas en inglés, (membrane electrode assembly). En el mercado pueden encontrarse dos tipos diferentes de ensamble de membrana y electrodo, como se indica a continuación:

- De 3 capas: capa catalizadora del ánodo –membrana de intercambio de protones– capa catalizadora del cátodo. Las capas de difusión del gas deben adquirirse por separado.

- De 5 capas: capa de difusión el gas del ánodo –capa catalizadora del ánodo– membrana de intercambio de protones –capa catalizadora del cátodo– capa de difusión del cátodo.

### **1.5 Propiedades Térmicas y Mecánicas de Membranas Poliméricas para Celdas de Combustible.**

El análisis térmico representa un grupo de métodos para determinar cambios en propiedades físicas y químicas de un material con variaciones de temperatura en un control atmosférico.

El análisis térmico es principalmente usado para medir lo siguiente:

- Descomposición térmica en los sólidos y líquidos.
- Identificación de impurezas en los materiales.

Usando este método, se puede caracterizar polímeros, orgánicos o inorgánicos, metal y otros tipos de materiales. La principal técnica para el análisis térmico son calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termo gravimétrico (TGA).

Otra herramienta importante es el análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) por el cual las propiedades viscoelásticas del polímero pueden ser estudiadas a diferentes temperaturas por

debajo del punto de fusión del material. En esta técnica, una fuerza oscilatoria es aplicada a la muestra y el desplazamiento de la muestra es medida.

El espesor y el modulo del material pueden ser determinados. El tiempo de retraso en el desplazamiento y la fuerza aplicada pueden ser usados para determinar las propiedades de amortiguamiento del material. A temperaturas bajo la transición vítrea, todos los polímeros se comportan como vidrio (alto modulo de elasticidad y fragilidad). Por otra parte, a altas temperaturas (arriba  $T_g$  o  $T_m$ ) el modulo decrece a diferentes rangos dependiendo el tipo de estructura. Por lo tanto por el cambio de temperatura durante la prueba DMTA la transición vítrea y la transición  $\alpha$  tan buena como otras relajaciones pueden ser observadas. El DSC puede también medir estas transiciones y relajaciones, pero la señal DMTA es más fuerte.

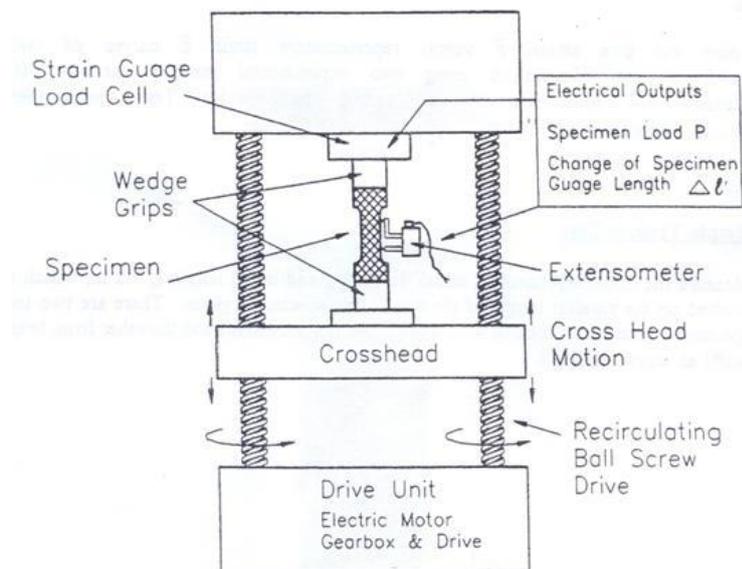
La resistencia a la tracción uniaxial puede ser medida en un máquina de prueba Instron equipado con una celda de carga estática adecuadamente capacitada (ver figura 1.1). Para medir las propiedades de tensión de la membrana mientras es inmersa en un fluido, un ensamble que consiste en una cámara de pruebas y las

agarraderas de tensión son ajustados para la máquina Instron. La técnica DMTA tiene la opción de una prueba de desempeño mecánico en líquido sumergido.

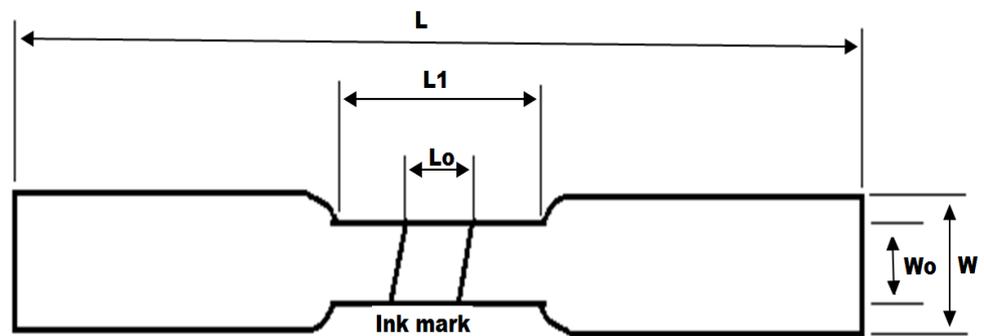
La cámara de prueba permite la recirculación de líquido cuando se combina con un baño circular. Los experimentos pueden realizarse bajo varias condiciones de temperatura constante. La extensión de la muestra podría ser seguida opcionalmente por extensómetro. Los valores de L, L0, L1, W y W0 (ver figura 2) dependen de la normas ASTM. La longitud entre las dos marcas de la probeta es aproximadamente de campo visto.

Antes de cada prueba, cada probeta debería ser dejado en el entorno de prueba una vez que se ha fijado a la empuñadura, pero hay una excepción para esto, es debido a que las membranas se hinchan notablemente cuando estas entran en contacto con agua caliente lo cual causa cambios dimensionales alrededor de toda la probeta, causando que colapsen muy temprano. Entonces, las probetas deben ser sumergidas en agua para la prueba de temperatura por un tiempo específico en contenedores separados y luego fijados y probados en el contenedor de prueba por pocos minutos. Cuando se haya cumplido con este requerimiento se

puede medir rapidez de absorción de agua de la membrana, el modulo de elasticidad,  $E$ , el esfuerzo de fluencia,  $\sigma_y$ , deformación  $\epsilon_y$ , esfuerzo de ruptura  $\sigma_b$ , etc. Las curvas de elongación obtenidas pueden ser convertidas a curvas de esfuerzo-tensión. El modulo de tensión aparente es usualmente calculado como la relación de tensión a deformación de la pendiente inicial. De velocidad de elongación puede ser usada para estimar la velocidad de deformación.



**FIGURA1.1 INSTRON TENSILE ANALIZE**



**FIGURA1.2 PROBETA PARA LA PRUEBA DE TENSION  
DIMENSIONES EN (MM)**

Donde:

$L$ : longitud total de la probeta

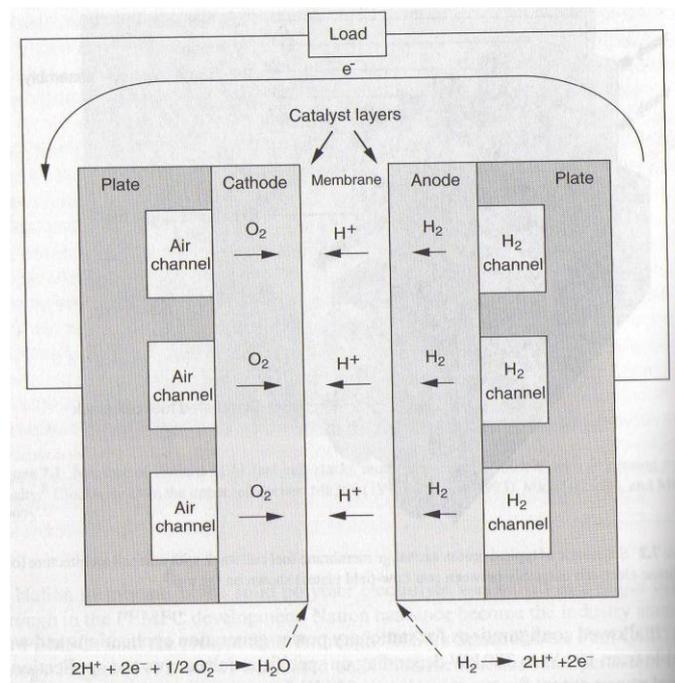
$L_1$ : longitud de sección calibrada de la probeta

$L_0$ : longitud a deformar de la probeta

$W_0$ : espesor de la sección estrecha de la probeta

$W$ : espesor total de la probeta

## 1.6 Principios Básicos de Operación de Membrana de Intercambio de Protones



**FIGURA1.3 GRÁFICO ESQUEMÁTICO DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE UNA MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO DENTRO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE**

La celda, mostrada en la figura 1.3. está compuesta de una membrana polimérica sólida actuando como electrolito, la cual está entre dos catalizadores de platino sobre electrodos de carbón.

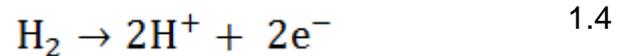
Los dos electrodos y la membrana electrolítica son a menudo comprimidos mecánicamente por pernos o por presión neumática para formar una sola pieza comúnmente denominada como MEA. La membrana polimérica requiere una completa hidratación para su apropiado funcionamiento como un electrolito en la operación de la celda de combustible y para prevenir una deshidratación en la membrana debido a la evaporación del agua, ambos combustible y oxidante son totalmente humidificados con un 100% de humedad relativa.

La humidificación del ánodo y cátodo son suministrados a cada electrodo a través de los canales de distribución producidos en las placas bipolares ubicadas entre cada MEA. La transferencia de masa por convección ocurre entre el flujo de gases en los canales y la superficie del electrodo de respaldo. El transporte de la mezcla de gases a través de los poros es básicamente difusión molecular en la dirección del espesor de la celda (dirección transversal) a pesar de que el flujo es transversal también hay flujo longitudinal por la dirección de los canales en las placas bipolares.

Debido a que el electrolito es esencialmente de ácido sulfúrico fijado en una estructura de matriz polimérica sólida, las

reacciones electromecánicas que ocurren en las capas catalizadoras del ánodo y el cátodo son idénticas a las celdas de combustible de ácido fosfórico. Para la capa catalizadora del ánodo, electro-oxidación de hidrógeno ocurre con la producción de protones y electrones

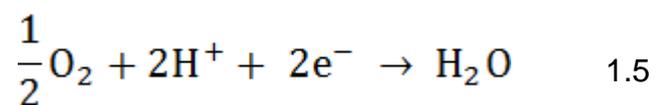
En el ánodo:



Los protones son transportados desde el ánodo al cátodo a través del electrolito de la membrana hidratada, bajo el efecto eléctrico de doble capa cerca de los dos electrodos; entonces la migración del protón es influenciada por el efecto del campo eléctrico, el gradiente de concentración de protón el cual podría existir si la membrana no estuviese totalmente hidratada o parcialmente seca, y un movimiento conectivo si existiese diferencial de presión en la alimentación de gas entre ánodo y cátodo. El protón migra desde el ánodo hasta el cátodo a través del electrolito en forma de iones de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}$ )  $\xi$   $\text{H}^+$  que tomando o arrastrando  $\xi$  número de moléculas de agua por protón, este fenómeno es llamado efecto de arrastre electro óhmico. Este a menudo resulta en menores moléculas de agua en el lado del ánodo de la membrana especialmente en operaciones de alta densidad de corriente e

incremento de concentración de agua en el lado del cátodo de la membrana. Este mecanismo es responsable del secado de la membrana en el lado del ánodo y la acumulación del exceso de agua en el lado del cátodo, conduciendo al fenómeno de inundación de agua junto con el hecho que el producto agua es también formado en el lado de la capa catalizadora del cátodo.

En el cátodo la reacción es:



Sin embargo algo de agua regresa al lado del ánodo debido al gradiente de concentración de agua. La baja concentración de agua en el lado del ánodo causa formación de espacios secos en la membrana produciendo elevada polarización de activación, alta resistencia eléctrica interna, y formación de grietas en la membrana, por lo tanto el desempeño y el tiempo de vida útil de las PEMFC son reducidas simultáneamente.

En otras palabras los electrones son forzados para ser transportados a través de un circuito externo y desempeñar su trabajo como carga eléctrica al mismo tiempo, porque el electrolito

o membrana tiene una extrema resistencia para el movimiento de electrones, sin embargo esto tiene muy baja resistencia para el movimiento del protón a través de ella. Para la capa catalizadora del cátodo, las moléculas de oxígeno, suministradas desde los canales de corriente de flujo, al final se combinan los protones y electrones originados desde la capa catalizadora del ánodo para producir agua.

### **1.7 Compuesto Polimérico para PEMFC's Trabajando a Altas Temperaturas**

Aunque la síntesis de nuevos polímeros de alto rendimiento conductora de protones para aplicaciones de PEMFC es prometedora, muchos parámetros moleculares y estructurales son difíciles de manipular y obtener un alto rendimiento de celdas de combustible.

Una alternativa para lograr una alta conductividad de protones en PEMFC's para una humedad relativa reducida es una membrana polimérica. Las membranas compuestas pueden ser divididas en dos categorías orgánicas e inorgánicas con el polímero como matriz de acogida. El primer método se asocia con la mezcla de ácido sulfónico que contienen los polímeros y los polímeros

básicos, tales como polímeros que contienen amina. A veces, ácido sulfónico que contienen polímeros también están impregnados con imidazol o PBI con ácido fosfórico, donde imidazol y ácido fosfórico se utilizan para reemplazar el agua como conductores de protones. Incorporación de materiales higroscópicos inorgánicos tales como sílice en las membranas PEM pueden retener agua en las membranas, y por lo tanto mantener la conductividad de protones a alta temperatura. Más recientemente, los enfoques se han centrado en la incorporación de inorgánico hidrófilo conductor de protones dopantes en las membranas de PEM, como heteropoliácidos (HPAs) e isopolyácidos (HPAs). HPA son la forma ácida de heteropoliácido y tienen una conductividad de protones extremadamente alta desde  $0,2 \text{ S cm}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

# CAPÍTULO 2

## 2. ELECTRICIDAD DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE

### 2.1 Introducción.

El valor teórico de una celda de combustible a circuito abierto viene determinado por el cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) para la reacción a la unidad de todos los reactantes y productos.

$$E_{teorica}^0 = -\frac{\Delta G^0}{n \times F}$$

2.1

Donde  $n$  es el número de electrones requerido para completar la reacción ( $n=2$  equivalente/mole  $H_2$ ) y  $F$  es la constante de Faraday (96,485 C/equival.)

$$E = \frac{\Delta G}{2F}$$

2.2

El cambio en la energía libre de Gibbs a 25°C para una reacción  $H_2/O_2$  -237.3 kJ/mole asumiendo un producto de agua líquida, y -228.1 kJ/mol asumiendo como producto vapor de agua. Aplicando la ecuación antes mencionada  $E$  teórica, los valores son de 1.23V y 1.18V, respectivamente.

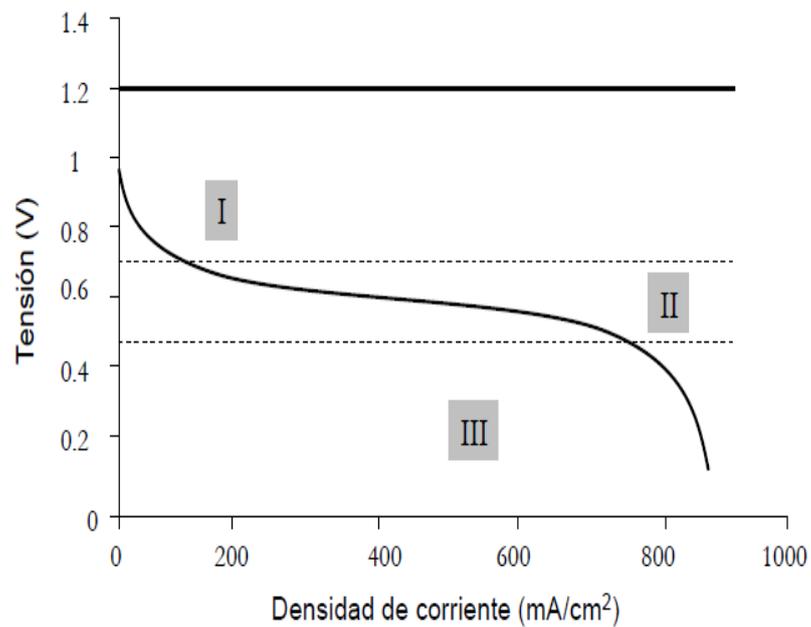
La variación de la energía libre de Gibbs para la reacción  $H_2/O_2$  es una función de la temperatura. El cálculo del potencial teórico de la celda a cualquier temperatura debe ser calculado a esa misma temperatura.

El cambio estándar de la energía libre de Gibbs para esta reacción, asumiendo vapor de agua como un producto de la reacción, esta publicado en "International Critical Tables Numerical Data, Physics, Chemistry and technology "(Washburn 2003)

$$\Delta G^{\circ} = -240,203 + 3.933 \cdot T \cdot \ln(T) + 0.0069 \cdot T^2 - 1.54808 \times 10^{-6} \cdot T^3 + 16.40 \cdot T$$

## 2.3

Donde el cambio de la energía de Gibbs se encuentra en Joule/mol y la temperatura esta en Kelvin.



**FIGURA 2.1 CURVA DE POLARIZACIÓN DE UNA PEMFC.**

La figura 2.1 muestra el comportamiento de una celda PEM operando a 40°C a presión atmosférica este tipo de grafica recibe el nombre de curva de polarización.

Los puntos claves que

Región I: El describen este comportamiento son los siguientes:

- A circuito abierto el voltaje es menor que la esperada teóricamente
- Se produce una rápida caída de tensión al inicio de la operación.
- Una vez estabilizada el voltaje cae lentamente pero de forma lineal.
- Cuando se demanda mucha corriente, el voltaje cae abruptamente

La curva de polarización tiene tres regiones bien diferenciadas:

Región I: Voltaje a circuito abierto es menor que el ideal y se produce además una caída de tensión en el instante que se empieza a suministrar corriente. Los aspectos que determinan la forma de esta región son las pérdidas por activación y un fenómeno denominado crossover.

Región II: La caída de voltaje se considera lineal en la cual predominan las pérdidas resistivas u óhmicas.

Región III: En esta región se produce nuevamente un descenso brusco del voltaje debido a pérdidas por transporte de masa.

En condiciones reales intervienen factores que no se han tenido en cuenta como pérdida que suelen denominarse polarizaciones o sobre voltajes y son:

- Polarización de activación
- Polarización óhmica o resistiva
- Polarización de concentración o transporte de masa.

## 2.2 Cinética Electroquímica

En toda reacción electroquímica está envuelta la transferencia de carga entre un electrodo y una especie química; este es el fenómeno que diferencia las reacciones electroquímicas de las químicas ordinarias, en esta última solo se producen transferencia de carga directamente entre dos especies químicas sin liberación de electrones así por ejemplo, como lo muestra la ecuación 2.3 de disociación del hidrógeno solo puede producirse entre un electrodo y un electrolito la cual es:



Como se sabe, la corriente es medida en amperios, y el amperio se define como un coulomb/segundo. De acuerdo a la ley de Faraday:

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad 2.4$$

Dónde

Q: es la carga del electro (C)

T: es tiempo (s.)

En la reacción electroquímica se implica la “n” transferencia de electrones por unidad de tiempo entonces se verifica la siguiente ecuación:

$$i = nF \frac{dN}{dt} \quad 2.5$$

Dónde

DN/dt: Es velocidad de la reacción electroquímica (mol/s)

F : Es la constante de Faraday (96400 coulomb/mol) necesaria para transformar un mol de electrones en carga, en coulomb.

Por otra parte y debido que los procesos electroquímicos se producen en la superficie de un electrodo es mejor utilizar

densidades de corriente en lugar de simples corrientes para el mejor estudio de la celda de combustible entonces la ecuación de corriente de Faraday quedaría así:

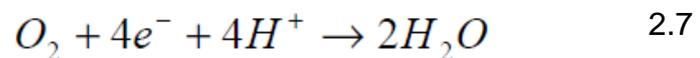
$$i = nFj \quad 2.6$$

Dónde

$nF$ : es la carga eléctrica transferida (C/mol)

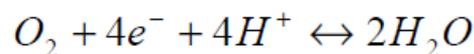
$j$ : es el flujo de reactante por unidad de área (mol/s.  $\text{cm}^2$ )

Los procesos de oxidación y reducción tienen lugar en la celda de combustible y en la PEM. Si se considera una reacción que tiene lugar en el cátodo de una PEM se puede observar lo siguiente:



Con una densidad de corriente límite ( $I_0$ ) se puede pensar que no se está produciendo actividad en el electrodo, pero esto no es del todo cierto ya que la reacción si se está produciendo.

Lo que ocurre es que la reacción inversa a la mostrada también se está efectuando al mismo tiempo y velocidad, pero en sentido inverso. Este equilibrio se expresa así.



Por lo tanto existe una corriente de intercambio la cual es un ir y venir continuo de electrones desde y hasta el electrodo. El consumo de reactante es proporcional a su concentración en la superficie del electrodo. Para la reacción catódica se obtiene que el flujo directo sea:

$$j_d = k_d C_{ox} \quad 2.8$$

Dónde

Kd: es el coeficiente de reacción directa (reducción)

Cox: es la concentración superficial de la especie reactante.

Del mismo modo para la reacción de reducción se obtiene la expresión de flujo para la reacción anódica:

$$j_i = k_i C_{Rd} \quad 2.9$$

Dónde

Ki: coeficiente de reacción inversa (oxidación)

CRd: es la concentración superficial de la especie reactante.

Ambas reacciones consumen o generan electrones, por lo tanto la corriente generada será la diferencia entre ambas.

$$i = nF(k_d C_{Ox} - k_i C_{Rd})$$

## 2.10

Entonces la corriente total neta es igual a cero debido a que las dos reacciones se producen simultáneamente a la misma velocidad.

Para llevarse a cabo una reacción completa se debe superar una barrera energética, dicha barrera será la dada por la diferencia de energía libre de Gibbs de las dos especies que intervengan.

Esta barrera está relacionada directamente con los coeficientes de reacción de los electrodos, el cual es el coeficiente de relación directa y el coeficiente de relación inversa  $K_d$  y  $K_i$  respectivamente.

Cada uno de ellos se los calcula en función de la energía libre de Gibbs así:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad 2.11$$

Dónde:

$k_B$ : es la constante de Boltzman ( $1.38049 \times 10^{-23}$  J/K)

$h$ : es la constante de Plank ( $6.621 \times 10^{-34}$  Js)

$\Delta G$ : Energía libre de activación (kJ/mol)

La deducción de las ecuaciones que rigen a esta energía libre es muy compleja, pero si se puede mencionar que existe la relación entre la densidad de corriente y el potencial de la celda de combustible, expresada con la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{-\alpha_{rd} F (E - E_r)}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{\alpha_{ox} F (E - E_r)}{RT} \right] \right\} \quad 2.12$$

Esta ecuación es prácticamente la fundamental en la cinética electroquímica e interpreta que la corriente eléctrica producida en la reacción electroquímica aumenta de forma exponencial con el voltaje de activación.

En la ecuación de Butler-Volmer intervienen factores como  $E_r$  que por definición es 0V en el ánodo y 1.229V en el cátodo, esta diferencia de voltaje es la responsable de la generación de electricidad, el coeficiente de transferencia de carga  $\alpha$  que representa la proporción de energía eléctrica que es necesaria para el cambio de velocidad en una reacción electroquímica.

La relación entre los coeficientes de transferencia de carga del ánodo y cátodo  $\alpha_{ox}$   $\alpha_{rd}$  respectivamente, se expresa como:

$$\alpha_{rd} - \alpha_{ox} = \frac{n}{\nu}$$

## 2.13

Dónde:

n: es el número de electrones que intervienen en la reacción.

V: el numero estequiométrico para que se produzca la reacción.

Es importante la interpretación de la densidad de corriente de intercambio, es decir las velocidades de la reacción en oxidación y reducción.

A partir de la ecuación de Butler-Volmer, se obtiene también una ecuación en función de temperatura y presión de los reactantes, también en función de cantidad de catalizador.

$$i_0 = i_0^{ref} a_c L_c \left( \frac{P_r}{P_r^{ref}} \right)^{\gamma} \exp \left[ -\frac{E_c}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right]$$

## 2.14

Dónde:

$i_{0ref}$ : Densidad de corriente de referencia (presión y temperatura de referencia), por unidad superficial de catalizador, (A/cm<sup>2</sup> de Pt)

$A_c$ : es la superficie específica del catalizador (cm<sup>2</sup>).

$L_c$ : es la cantidad total de catalizador, (mg Pt/cm<sup>2</sup>).

$P_r$ : es la presión parcial de los reactantes, (kPa).

$P_{rref}$ : es la presión de referencia, (kPa).

$\gamma$ : es el coeficiente de presión (de 0.5 a 1).

$E_c$ : es la energía de activación (66 kJ/mol para la reducción del hidrógeno en Platino).

R: es la constante de gases (8.314 j mol/k).

T: es la temperatura, (K).

$T_{ref.}$ : es la temperatura de referencia (298.15 K).

En definitiva se dice que la densidad de corriente es la disponibilidad de un electrodo para que se produzca la reacción electroquímica, la superficie es más activa si la corriente es elevada.

En cuanto mayor sea la densidad de corriente de intercambio mayor será la potencia que se podría generaren una celda de combustible.

### 2.3 Polarizaciones

- a) Al alimentar una celda de combustible con gases reactantes, y el circuito eléctrico externo está abierto, no se observará la circulación de corriente eléctrica. Se puede pensar que el voltaje en los bordes del dispositivo es igual a la teórica esperada, pero lo que en verdad se tiene es un voltaje mucho menor lo cual hace pensar que existen ciertas pérdidas que afectan el funcionamiento de la celda de combustible.

Aun cuando el circuito eléctrico se encuentre abierto, o no existe ninguna carga eléctrica conectada, se puede observar un consumo muy ligero de gases reactantes que, aunque sea casi despreciable, sigue siendo un consumo.

Este fenómeno recibe el nombre de crossover que se lo podría comparar como el ralentí del motor de un vehículo, aunque consuma combustible no se aprovecha para realizar algún tipo de trabajo.

### **2.3.1 Polarización de Activación**

Anteriormente en la ecuación de Butler-Volmer para que se dé una reacción electroquímica, es necesario que exista una cierta diferencia de voltaje desde el equilibrio. Esta diferencia es la polarización de activación que se relaciona directamente con la lentitud de las reacciones electroquímicas que tiene lugar en los electrodos, relacionada con la barrera de potencial que tienen que superar todas las reacciones químicas para iniciarse (energía libre de Gibbs), cuanto mayor sea la densidad de corriente, menores serán las pérdidas por activación.

Estas pérdidas se producen tanto en el ánodo como en el cátodo de las celdas de combustible, pero la reducción del oxígeno requiere superar barreras energéticas más elevadas y, por consiguiente una reacción mucho más lenta que la oxidación del hidrógeno. De acuerdo con lo dicho en el ánodo existirá una densidad de corriente mucho más elevada que en el cátodo, lo que implica que la reacción de reducción del oxígeno sea la única a considerarse para calcular la polarización de activación.

Por definición electroquímica, el potencial reversible para la reacción de oxidación del hidrógeno es cero para cualquier temperatura, es por eso que se utiliza a este elemento como electrodo de referencia.

El voltaje de polarización de activación para el cátodo queda como sigue:

$$\Delta V_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad 2.15$$

Dónde

$\alpha_c$ : Es el coeficiente de transferencia que básicamente determina la cantidad de electricidad empleada en cambiar la velocidad de una reacción.

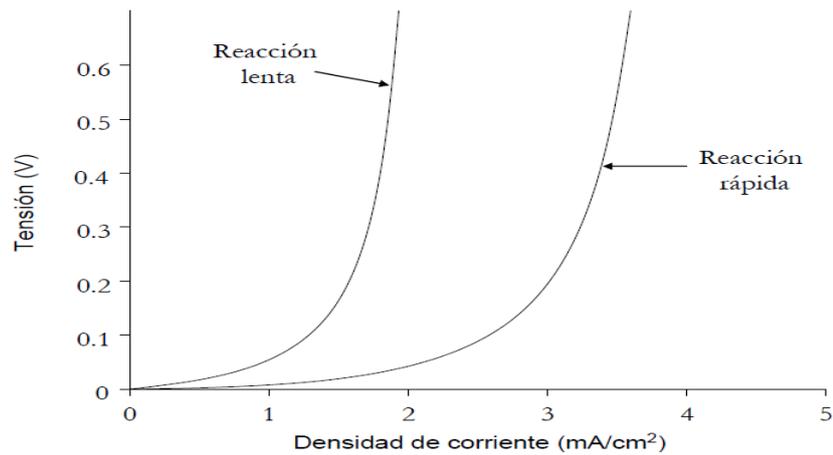
$i_{0,c}$ : Es la densidad de corriente de intercambio, la máxima cantidad de corriente que se puede extraer de la celda sin apreciar caída de voltaje y es la densidad de corriente demandada por la carga.

De acuerdo con lo dicho anteriormente entre la relación del voltaje teórico y el de la celda, y considerando solo la polarización en el cátodo, se obtiene la siguiente expresión para la polarización de activación.

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) \quad 2.16$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Tafel, la misma que tras una serie de experimentos llegó a la conclusión de que todos los voltajes en la superficie de un electrodo siguen un patrón en general.

Representando el logaritmo de la densidad de corriente frente a la caída de voltaje se obtendrá el llamado diagrama de Tafel en la cual se puede hallar los valores de  $i_0$  y de  $\alpha$ .

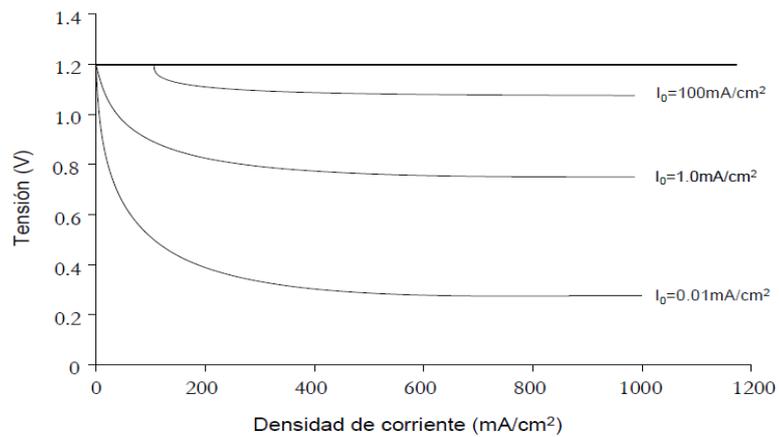


**FIGURA. 2.2 .DIAGRAMA DE TAFEL PARA UNA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA LENTA Y OTRA RÁPIDA**

Resulta claro que para minimizar las caídas de tensión en las celdas de combustible es necesario disponer de un valor  $i_0$  lo más alto posible, el aumento de la densidad de corriente demanda hace que disminuya la tensión de la celda. Cuanto menor sea el valor de  $i_0$  mayor será esta caída de tensión.

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

- Aumentar la temperatura de operación de la celda, de este modo se aumenta la energía total disponible del sistema. Sin embargo esto podría favorecer a la disminución de la concentración de agua en la membrana de intercambio de protones, lo que provocaría que la conductividad iónica de este material caiga bruscamente.
- Utilizar catalizadores más eficiente y finamente distribuidos.
- Aumentar el área efectiva de contacto en los electrodos.
- Aumentar la presión de operación para aprovechar de una mejor manera las posiciones catalíticas disponibles
- Aumentar la concentración de los reactivos



**FIGURA. 2.3. GRÁFICA DE LA TENSIÓN DE CELDA FRENTE A LA DENSIDAD DE CORRIENTE, ASUMIENDO SOLO PÉRDIDAS POR ACTIVACIÓN EN LOS ELECTRODOS PARA TRES VALORES DISTINTOS DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE**

Para varios valores de densidad de corriente de intercambio, se observa este fenómeno, es interesante destacar que cuando  $i_0$  toma el valor de 100 el voltaje no comienza a caer hasta que la densidad de corriente demandada  $i_0$  alcance este valor.

Existe adicionalmente otro fenómeno denominado doble capa de carga el cual afecta al comportamiento dinámico de las PEM.

Este fenómeno se produce entre la interface electrodo–electrolito, y es a causa de dos efectos: La difusión, y a las reacciones entre los electrones y los iones del electrolito, produciendo acumulación de cargas que conllevan a una diferencia de voltaje, contribuyendo a las pérdidas de activación.

Este fenómeno es parecido a la estructura básica de un condensador, este efecto es el responsable del carácter capacitivo de la celda de combustible. Se trata de algo positivo ya que supone la amortiguación de las variaciones de voltaje ante cambios bruscos de la cantidad de corriente demandada por lo tanto para modelar eléctricamente este hecho se puede colocar un condensador en paralelo con una resistencia, la capacidad de almacenamiento de un condensador es:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad 2.17$$

Donde

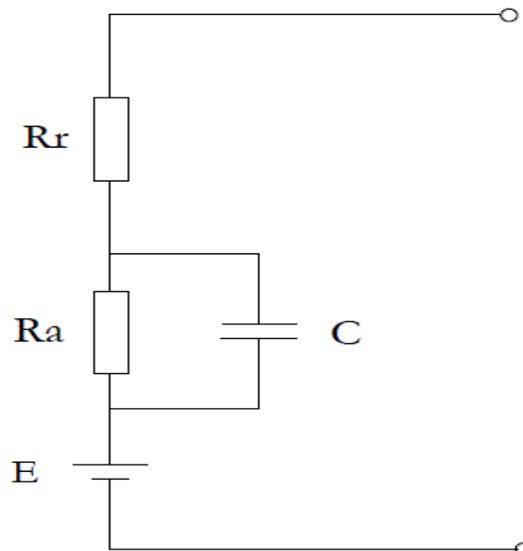
$\varepsilon$ : es la permisividad eléctrica

A: es la superficie

d: es la distancia de separación entre las placas

En los casos de las celdas de combustibles la superficie “A” es la de los electrodos, debido a su rugosidad el área es mucho mayor que la indicada en sus dimensiones, la separación “d” es muy pequeña en el orden de los nanómetros, con lo que la capacidad de la celda puede ser elevada en términos de circuitos eléctricos.

La conexión entre el condensador, la carga almacenada en el mismo y la tensión de activación resultante se lo puede representar como un circuito equivalente así:



**FIG. 2.4. ESQUEMA DEL CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE DE UNA CELDA PEM.**

La resistencia  $R_r$  modela las pérdidas resistivas, un cambio de corriente provoca una caída de voltaje inmediata en esta resistencia. La resistencia  $R_a$  modela la tensión de activación y el condensador suaviza los picos que se producen

### 2.3.2 Pérdidas por efecto crossover

Aunque la polimérica sea prácticamente impermeable ante los gases reactantes y no conductora de la electricidad, resulta que siempre llega parte del hidrógeno al cátodo a travesando en Nafion, también los electrones pueden desplazarse a través de esta membrana.

Dado que cada molécula de hidrógeno contienen 2 electrones, las corrientes internas de las celdas de combustible y este efecto crossover son fenómenos equivalentes para cada molécula de hidrógeno que atraviesa la membrana y que reacciona con el oxígeno en el cátodo, supone dos electrones menos en la generación de corriente eléctrica que atraviesa el circuito externo.

Se podría considerar en un principio estas pérdidas de electrones insignificantes mientras la celda de combustible está generando potencia ya que la cantidad de hidrógeno que atraviesa la membrana polimérica es mucho menor al consumo como tal, sin embargo cuando se abre el circuito o la demanda de corriente es muy pequeña estas pérdidas resultan bastantes perjudiciales.

La corriente total eléctrica es la suma de la corriente externa (útil) y de la corriente interna debido al efecto crossover (pérdida).

$$I = I_{ext} + I_{loss} \quad 2.18$$

Si se divide la corriente total entre el área efectiva del electrodo, se obtiene la densidad de corriente ( $A/cm^2$ )

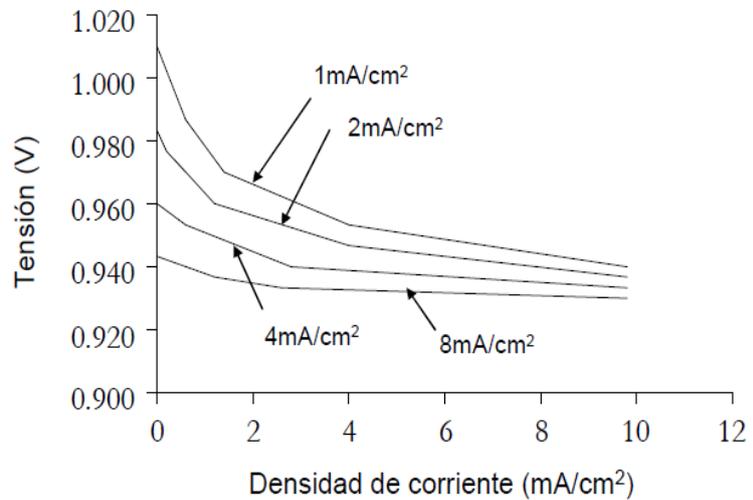
$$i = \frac{I}{A} = i_{ext} + i_{loss} \quad 2.19$$

Si se añade estas pérdidas a la ecuación de voltaje de salida de la celda de combustible, incluyendo las pérdidas por activación se obtienen la siguiente ecuación.

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i_{ext} + i_{loss}}{i_0} \right) \quad 2.20$$

Aunque el efecto crossover y la corriente interna se los considera fenómenos equivalentes tienen un significado físico muy distinto en las celdas de combustible. La pérdida de electrones se produce después de haber tenido lugar la reacción electroquímica y por lo tanto, los efectos del ánodo y el cátodo van a ser los descritos en la ecuación anterior.

Las moléculas de hidrógeno que atraviesan la membrana no participan en la reacción que se produce en el ánodo, la corriente que circula en el circuito externo será la misma, por lo consiguiente las moléculas de hidrógeno que atraviesan la membrana y reaccionan con el oxígeno en el cátodo y forman agua, se producen un efecto de disminución de potencial en el cátodo, y al mismo tiempo en la celda de combustible.



**FIDURA 2.5. EFECTO DE LAS PÉRDIDAS POR CORRIENTE INTERNA Y EFECTO CROSSOVER**

Las posibilidades de que las moléculas de oxígeno atraviesen la membrana polimérica llegando hacia el ánodo y causando el mismo efecto crossover inverso son infinitamente menores debido a que las moléculas de oxígeno son de mayor tamaño que las de hidrógeno.

Este efecto crossover del hidrógeno está en función de:

- Permeabilidad de la membrana polimérica
- Grosor de la membrana
- Presión parcial del hidrógeno

La permeabilidad se define como el producto de la difusividad ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) por la solubilidad  $S$  ( $\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ Pa}$ ), se mide esta magnitud en Barrer.

$$P_m = D \times S \quad 2.21$$

$$1\text{Barrer} = 10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cmHg}^{-1} \quad 2.22$$

Dónde:

- $S_{\text{H}_2}$  es a  $2.2 \times 10^{-3}$  ( $\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ Pa}$ )
- $D_{\text{H}_2}$  es  $0.0041 \exp(-2602/T)$  la difusividad depende mucho de la temperatura.

En cambio para el oxígeno se la pueden calcular mediante las siguientes ecuaciones:

$$S_{\text{O}_2} = 7.43 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{666}{T}\right) \quad 2.23$$

$$D_{\text{O}_2} = 0.0031 \exp\left(-\frac{2768}{T}\right) \quad 2.24$$

La permeabilidad del hidrógeno con la membrana seca es de un orden de magnitud mayor que la del oxígeno, mientras que con la membrana húmeda este orden es mayor.

La velocidad de propagación de los gases reactantes a través de la membrana es un factor muy importante de tener en cuenta, que va a depender directamente de la permeabilidad del gas correspondiente, del área del electrodo, de la presión y del grosor del Nafion:

$$N_{gas} = P_m \frac{AP}{d} \quad 2.25$$

Donde:

$N_{gas}$ : es la velocidad de propagación a través de la membrana (mol/s.)

$P_m$ : Permeabilidad del gas (Barrer).

A: es la superficie del electrodo (cm<sup>2</sup>).

P: Presión (Pa).

d: Grosor de la membrana polimérica (cm).

También se puede expresar a la permeabilidad de un gas en términos de la densidad de corriente (A/cm<sup>2</sup>):

$$N_{gas} = \frac{I}{nF} \Rightarrow i = \frac{nFN_{gas}}{A} \quad 2.26$$

### 2.3.3 Pérdidas Resistivas

Al transportar una carga a través de una celda de combustible, implica pérdidas de transporte debido a que todos los materiales conductores tienen imperfecciones, asociadas con ciertas resistencias intrínsecas al flujo de las cargas.

Los electrones y los iones de hidrógeno son participes en este proceso cuyo movimiento a través de la celda está directamente relacionado a lo que se conoce como polarización resistiva. Estas pérdidas se pueden minimizar si utilizamos una membrana electrolítica fina, así como materiales de elevada conductividad y conexiones de baja resistencia.

Estas pérdidas se la denominan como polarizaciones óhmicas debido a que están directamente relacionadas a las resistencias eléctricas en general, tanto la parte iónica como la parte eléctrica la contribuye.

$$\Delta V_{ohmic} = IR_{ohmic} = I(R_{elec} + R_{ionic}) \quad 2.27$$

El termino  $R_{ionic}$  es el transporte de carga a través de la membrana de intercambio de protones la cual es más complicada que la circulación de electrones a través del resto de la celda de combustible, la cual domina en la ecuación (electrodos catalizados, capa de difusión, conexionado externo y unión entre celdas).

Para evaluar correctamente las pérdidas resistivas hay que tener en cuenta la conductividad de los materiales y, para el caso de las PEM el contenido en humedad de sus membranas.

La conductividad se puede definir como la “habilidad” de un material para conducir la corriente eléctrica y se expresa así:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad 2.28$$

Dónde:

$\sigma$ : es la conductividad del material ( $\Omega^{-1}cm^{-1}$ )

$\rho$ : es la resistividad del material ( $\Omega\text{cm}$ )

La resistencia depende del tamaño la pieza conductora, de su geometría y de sus propiedades físicas.

$$R = \frac{L_{cond}}{\sigma A_{cond}} = \frac{L_{cond} \rho}{A_{cond}} \quad 2.29$$

Donde:

$L_{cond}$ : es la longitud de la pieza conductora (cm).

$A_{cond}$ : es el área de la sección de la pieza conductora ( $\text{cm}^2$ ).

Queda claro que las pérdidas resistivas disminuyen el voltaje total de la celda a medida que aumenta la densidad de corriente, si se reducen estas pérdidas, el voltaje a la salida mejorara como la resistencia total depende de la sección de los conductores eléctricos, se utiliza un parámetro denominado ASR (Area specific resistance) con el cual se puede comparar las propiedades conductores de varios generadores electroquímicos en función de su área y de la densidad de corriente.

$$\Delta V_{ohmic} = i(ASR_{ohmic}) = i(A_{cell}R_{ohmic}) \quad 2.30$$

Por otra parte las diferencias entre la conducción iónica y eléctrica son bastante notables, la conducción eléctrica los electrones tienen la total libertad de moverse en todo lo ancho y largo del conductor, mientras que los iones se mueven entre los distintos espacios que quedan vacantes en la estructura cristalográfica aprovechando así los defectos estructurales del material. Por lo tanto la conductividad iónica será menor que la conductividad eléctrica.

Cuando una celda de combustible está correctamente diseñada, el fenómeno de polarización resistiva está dominado en su mayoría por la conductividad iónica, que a su vez depende de la temperatura, y del contenido de agua en el material conductor.

Uno de los métodos más efectivos para reducir pérdidas óhmicas es reducir el espesor de la membrana polimérica en lo posible, esto resulta beneficioso porque se asegura que el ánodo está saturado en humedad, con lo que el

agua de la celda tiene dificultades para desplazarse desde el cátodo hasta el ánodo atravesando a la membrana polimérica.

Este fenómeno como ya se menciono es denominado difusión inversa, y se complementan con otro proceso llamado arrastre electro osmótico, el transporte de cargas iónicas depende de estos dos procesos a través del electrolito.

Estas pérdidas se pueden expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta V_{ohmic} = IR_{ohmic} = iA_{cell} \left( \frac{\delta_{Naf}}{\sigma A_{cell}} \right) = \frac{i\delta_{Naf}}{\sigma} \quad 2.31$$

Donde

$A_{cell}$ : es la superficie activa de la celda ( $\text{cm}^2$ )

$\delta_{Naf}$ : es el espesor de la membrana polimérica Nafion (cm)

### **2.3.3.1 Dependencia del Contenido de Agua.**

Para tener una buena conducción de iones en un material polimérico se debe disponer de un número fijo de cargas y de vacantes libres. Las vacantes proporcionan el espacio necesario para que los iones se puedan mover, las partículas cargadas tienen una polaridad opuesta a los iones de hidrógeno que se desplazan a través del electrolito.

El hecho de aumentar la cantidad de vacantes provoca una mayor conductividad iónica en el material ya que los iones disponen de mayor espacio para desplazarse, pero si no existe cierto equilibrio entre estas y las cargas, la estabilidad física de este material podría verse comprometida.

Los iones pueden moverse más fácilmente en presencia de la humedad a través de la membrana, ya que estos se amarran a la molécula de agua y se desplazan junto con ellas, por lo tanto la cantidad de agua en una PEM es fundamental lograr para que funcionen correctamente.

La membrana polimérica Nafion, posee una estructura porosa capaz de absorber grandes cantidades de agua pudiendo incluso llegar a aumentar su volumen en un 22%, la hidratación de la membrana Nafion de una celda se logra mediante la humidificación externa de los gases reactantes tanto en el ánodo como para el cátodo y debido a sus propiedades tan particulares, llegan incluso a exhibir una conductividad iónica comparable a los electrolitos líquidos.

Es muy importante determinar la cantidad de agua necesaria para mejorar la conductividad iónica del Nafion. El contenido de agua en el Nafion se define como la relación del número de moléculas de agua y el número de cargas  $\text{SO}_3\text{H}^+$  y se puede determinar mediante la humedad relativa del vapor de agua en condiciones de equilibrio ( $a_w$ ).

$$a_w = \frac{P_w}{P_{Sat}} \quad 2.32$$

Donde

$P_w$ : es la presión parcial real del vapor de agua en el sistema.

$P_{sat}$ : es la presión de saturación del vapor de agua a la temperatura de operación.

Y la presión de saturación representa la máxima cantidad de vapor de agua que puede estar presente en un gas para una condición determinada.

Cuando la presión parcial del vapor de agua dentro de un flujo de gas se acerca a su presión de saturación, el vapor comenzara a condensarse en forma de agua líquida. Se puede decir entonces que la humedad relativa es de un 100%  $P_w=P_{sat}$ , para relacionar estas presiones para cualquier temperatura entre 0 y 100, se obtiene:

$$P_{vs} = e^{aT^{-1}+b+cT+dT^2+eT^3+f \ln(T)} \quad 2.33$$

Donde

$$a = -5800.2206$$

$$b = 1.3914993$$

$$c = -0.048640239$$

$$d = 0.41764768 \times 10^{-4}$$

$$e = -0.14952093 \times 10^{-5}$$

$$f = 6.6479673$$

Se han realizados experimentos que pueden tomar valores que oscilan entre 0 (Nafion completamente deshidratado), y 22 (Saturación de humedad de la membrana), dependiendo fundamentalmente de la temperatura de saturación. En cualquier caso, la relación de la humedad relativa y el contenido de agua en la membrana polimérica se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda = \left\{ \begin{array}{l} 0.0043 + 17.81a_w - 39.85a_w^2 + 36.0a_w^3 \rightarrow a_w \leq 1 \\ \lambda = 14 + 1.4(a_w - 1) \rightarrow a_w \leq 3 \end{array} \right\}$$

2.34

Aunque en la ecuación anterior no interviene la temperatura, los resultados que se pueden obtener de ella se consideran lo suficientemente exactos para las celdas de membranas polimérica que operan a temperaturas cercanas a los 80°C. Sin embargo, la conductividad iónica y la temperatura están fuertemente relacionadas, de manera que la conductividad en general aumenta linealmente cuando lo hace el contenido en agua del Nafion, y exponencialmente cuando lo hace la temperatura:

$$\sigma(T, \lambda) = \sigma_{303K}(\lambda) \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad 2.35$$

Donde:

$$\sigma_{303K}(\lambda) = 0.005193\lambda - 0.00326.$$

$\sigma$  = es la conductividad iónica de la membrana (S/cm).

T = es la temperatura (K).

El principal motivo por el que la conductividad del Nafion varía en función de su contenido de agua, es porque los protones suelen llevar asociados consigo

uno o varias moléculas de agua. Este fenómeno se conoce como arrastre electro osmótico, y básicamente consiste en que cada protón “arrastra” una o más moléculas de agua en su movimiento a través de la membrana polimérica.

El grado en que este proceso se lleva a cabo se cuantifica mediante el coeficiente de arrastre electro osmótico ( $n_{arst}$ ), y se define como el número de moléculas de agua que acompañan a los protones en su movimiento ( $n_{arst} = n_{H_2O}/H^+$ ):

$$n_{arst} = n_{arst}^{sat} \lambda / 22 \quad 2.36$$

Donde

$n_{arst}^{sat}$  = es el arrastre electro osmótico.

$\lambda$  = es el contenido de agua.

Lógicamente, la cantidad de agua que se puede arrastrar depende de cuánto agua haya en la Nafion.

El arrastre electro osmótico puede tomar el valor 2.5, pero experimentalmente se ha encontrado que

puede variar entre 2.3 y 2.7 para una membrana con un contenido de agua  $\lambda$  que varía entre 0 y 22, con agua líquida a una temperatura de entre 30°C y 50°C.

El flujo de agua arrastrada junto con los protones para una corriente neta demandada, se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$J_{H_2O, arrst} = 2n_{arrst} \frac{i}{2F} \quad 2.37$$

El arrastre electrodo osmótico mueve el agua desde el ánodo hasta el cátodo; pero cuando este está saturado, una cierta cantidad de agua se puede desplazar hacia el ánodo a través de la propia membrana. Esto se conoce como Difusión Inversa, y se debe a que la concentración de agua en el cátodo es generalmente mayor que en el ánodo, sobre todo debido a que esta se forma químicamente a este lado de la celda de combustible.

La difusión inversa de agua se puede determinare con la siguiente expresión:

$$J_{dif} = \frac{\rho_s}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad 2.38$$

Donde

$\rho_s$ = es la densidad en seco del NAFION (0.00197 kg/cm<sup>3</sup>)

$M_m$ = es el peso equivalente del NAFION (1kg/mol).

$d_\lambda$ = es la difusividad del agua

$z$ = es la dirección en la que se desplazan las moléculas de agua.

## 2.4 Pérdidas por Concentración

De acuerdo con lo visto hasta ahora, para poder producir potencia, la celda de combustible PEM tiene que alimentarse continuamente de reactantes. Del mismo modo, los productos resultantes de las reacciones químicas que ocurren en su interior tienen que eliminarse para evitar el colapso de todo el sistema. Este proceso de suministro de reactantes y eliminación de productos se conoce con el nombre de transporte de masa.

Como tal, este proceso lleva asociado una pérdida que denominadas Pérdidas por Transporte de Masa, aunque también son conocidas como Pérdidas por Concentración.

Básicamente, cuando se conecta una carga a una celda de combustible y esta demanda mucha potencia, es necesario suministrar más cantidad de reactantes al generador para satisfacer las necesidades de la carga. Si en algún momento se produjera un fallo en la alimentación, el sistema se volverá inestable hasta detenerse.

Por lo tanto, las pérdidas por transporte de masa o pérdidas por concentración se pueden definir como aquellas que están asociadas a la incapacidad de la celda de combustible para suministrar la potencia necesaria a una carga, todo ello relacionado con posibles fallos en los sistemas de suministro de combustible y oxidación.

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

resultantes, pueden resultar perjudiciales para el funcionamiento del generador electroquímico.

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

Para comprender bien el funcionamiento de las pérdidas por concentración, es conveniente señalar que el transporte de masa de las diferentes especies se efectúa de distinta manera en los electrodos y en los canales de flujo. Dicha diferencia se basa en la escala de tamaño de las superficies que intervienen en las distintas reacciones electroquímicas.

El tamaño de los canales de distribución en las capas de difusión de gases se mide en milímetros o en centímetros, mientras que la porosidad de los electrodos catalizados se mide en micras. Por tanto, el flujo de gases reactantes a escala macroscópica se basa en el transporte por convección, mientras que a escala microscópica domina la difusión.

La diferencia entre convección y difusión es la siguiente:

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

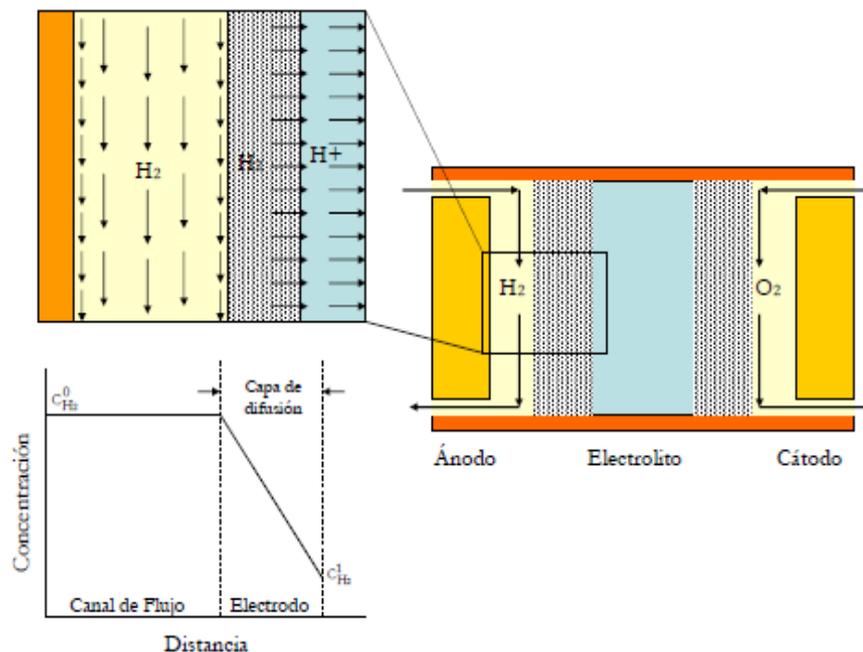
Las fuerzas mecánicas responsables del transporte por convección son aquellas impuestas por el usuario, que fuerza al combustible y al oxidante a desplazarse a través de las placas de difusión mediante aumento de presión. En general, un aumento en la presión de los reactantes favorece la distribución del combustible, oxidante y la eliminación de los productos, pero puede disminuir el rendimiento general del sistema o comprometer la integridad física de los materiales.

Por otra parte, el transporte de difusión se debe al propio consumo de ambos reactantes (Hidrógeno y Oxígeno, para el caso de las celdas PEM). Las variaciones en los gradientes de concentración del combustible y del oxidante provocan cambios en las fuerzas de difusión responsable del transporte en los electrodos.

En la figura 2.6 puede observarse como el consumo de hidrógeno en la unidad entre el ánodo y el electrolito resulta en una caída en la concentración de este gas a medida que se desplaza a través del electrodo. Dicha concentración cae desde un valor inicial en el canal de flujo, hasta un valor mucho menor en la capa de catalizador. La velocidad a la que se desplaza el hidrógeno se representa mediante el tamaño de las flechas. La velocidad va disminuyendo a medida que el gas reactante se aproxima a las inmediaciones de la unión entre el canal y el electrolito.

Llegados hasta aquí, el lógico pensar que el transporte por difusión depende también de las propiedades físicas y químicas de las especies que intervienen en las reacciones.

Si se considera que los reactantes son "i" y "j", la difusión de la primera especie a través de la segunda va a depender de las propiedades de ambas. Por este motivo se considera un término conocido como Coeficiente de Difusión Binaria  $D_{i,j}$ , donde "i" es la especie que se difunde a través de "j".



**FIGURA 2.6.ESQUEMA DEL SUMINISTRO DE REACTANTES A TRAVÉS DE DIFUSIÓN EN UNA CELDA PEM**

Para un sistema binario de dos gases reactantes, el coeficiente de difusión binaria tiene fuerte dependencia de la temperatura, de la presión y del peso molecular de cada uno de los gases reactantes. La difusividad nominal se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$p \cdot D_{ij} = a \cdot \left( \frac{T}{\sqrt{T_a T_{ej}}} \right)^b (p_a p_{ej})^{1/3} (T_a T_{ej})^{5/12} \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \quad 2.39$$

Dónde

P: es la presión total (atm)

$D_{i,j}$ : es el coeficiente de difusión binaria ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

T: temperatura (K)

$M_i$  y  $M_j$ : son los pesos moleculares de las distintas especies (g/mol).

$T_{ci}$  y  $T_{cj}$ ,  $p_{ci}$  y  $p_{cj}$ : son las temperaturas (K) y presiones críticas (Pa) para distintas especies.

a:  $2.745 \times 10^{-4}$  (constante)

b: 1.823 (constante)

Normalmente, los electrodos de una celda de combustible tienen una porosidad que ronda el 40%.

Se puede dar el caso de incluir un término conocido como tortuosidad en la ecuación anterior sustituyendo al exponente 1.5 de la porosidad. La tortuosidad es un escalar representado por  $t$ , y su valor puede variar entre 1.5 y 10. Esta variación va a depender del material con el que se fabrican los electrodos, así como de lo intrincado de los canales de flujo que haya en su interior.

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

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_B}{C_S} \right) \quad 2.40$$

Donde

$C_B$ : es la concentración total del reactante ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).

$C_S$ : es la concentración del reactante en la superficie del electrodo catalizado ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).

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

$$N = \frac{D \cdot (C_B - C_S)}{\delta} A \quad 2.41$$

Donde:

$N$ : es el flujo total de reactantes ( $\text{mol}/\text{s}$ ).

$D$ : es el coeficiente de difusión de las especies reactantes ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

$A$ : es el área activa del electrodo ( $\text{cm}$ ).

$\delta$ : es la distancia de difusión (cm).

De acuerdo con la ley de Faraday vista al principio de este capítulo, el consumo de los reactantes viene dado por:

$$N = \frac{i}{nF} \quad 2.42$$

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

$$i = \frac{nF \cdot D \cdot (C_B - C_S)}{\delta} \quad 2.43$$

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

La densidad de corriente a la que se produce este fenómeno de tendencia a cero se denomina densidad de corriente límite, de manera que cuando se alcanza este valor, una celda de

combustible no puede producir más corriente simplemente porque no hay reactantes en la superficie catalizada.

Por lo tanto, si  $C_S=0$ ,  $i=i_L$ , y la corriente límite queda como:

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad 2.44$$

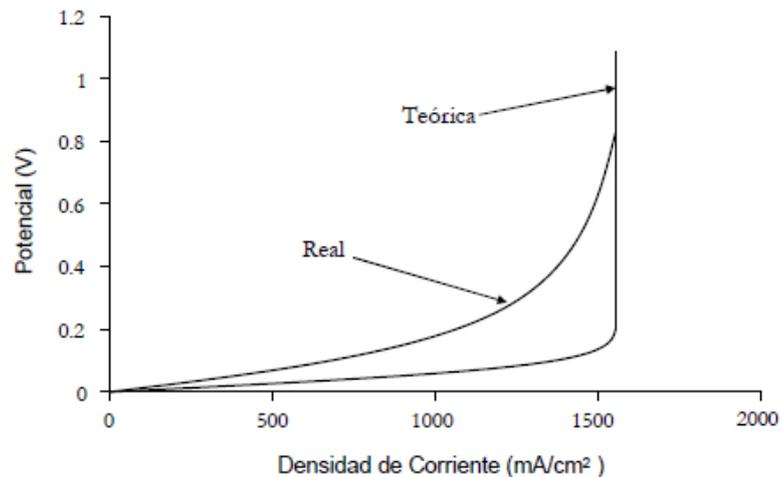
Combinando las ecuaciones anteriores, se puede obtener una expresión para las pérdidas de tensión debidas a la polarización por concentración:

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad 2.45$$

La ecuación anterior es responsable de la Zona III de la curva de polarización de una celda de combustible, que representa una caída brusca de tensión de celda cuando se demanda mucha densidad de corriente.

Sin embargo, en las pilas de combustible reales, la superficie porosa de los electrodos provoca que las condiciones de carga no sean uniformes, con lo que la tensión no cae bruscamente, sino de manera progresiva. Para que la caída de tensión fuera brusca, la

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

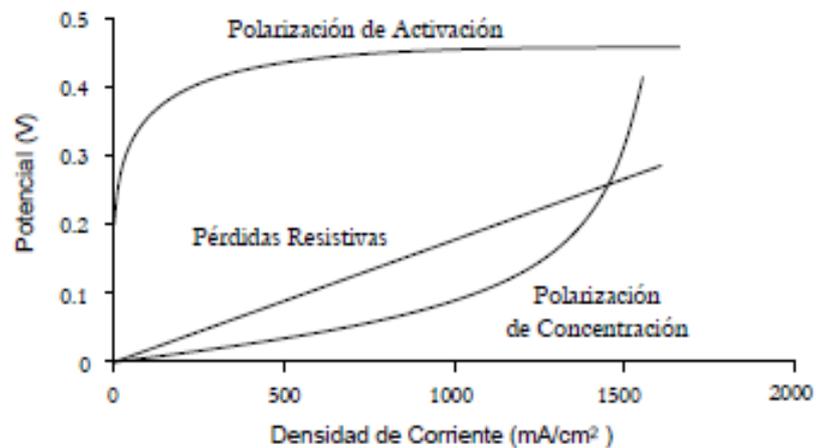


**FIGURA 2.7. GRÁFICA DE POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE PEM.**

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

## 2.5 Sumatoria de polarizaciones

Una vez vistos los tres tipos de polarizaciones que intervienen en el funcionamiento de una celda de combustible, se puede dibujar una grafica que represente la proporción que existe entre ellas. A la vista de esta representación, se puede observar que la polarización por activación es la que más influye en las pérdidas de potencia para cualquier densidad de corriente.



**FIGURA 2.8. PÉRDIDAS DE TENSIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE**

Como ya es sabido, la polarización por activación y de concentración se dan a ambos lados de la celda de combustible

(ánodo y cátodo), por lo que se puede escribir la siguiente expresión como sumatorio de todas las polarizaciones que influyen en su funcionamiento.

$$V_{cell} = E_r (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_{\text{Anodo}} - (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_{\text{Cátodo}} - \Delta V_{Ohm} \quad 2.46$$

Si se introducen en esta expresión las ecuaciones relativas a los distintos tipos de polarizaciones vistos hasta ahora se obtiene la relación entre la tensión de celda y la densidad de corriente, o dicho de otro modo, la tensión final de salida de una celda de combustible:

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,a}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_{Le}}{i_{Le} - i} \right) - \frac{RT}{nF} \left( \frac{i_{La}}{i_{La} - i} \right) - iR_i - i_{ext} (R_{i,e} + R_{i,c}) \quad 2.47$$

Dónde:

$E_r$ : es la tensión reversible de celda (V).

$R$ : es la constante de los gases (8.314 J/mol K).

$R_{i,e}$ : es la resistencia del circuito eléctrico externo ( $\Omega$ ).

$R_{i,c}$ : es la resistencia eléctrica de los puntos de contacto ( $\Omega$ ).

$T$ : es la temperatura de funcionamiento del dispositivo (K).

$F$ : es la constante de Faraday (96485 c/electrón-mol).

$i = i_{\text{ext}} + i_{\text{loss}}$  es la densidad de corriente demandada, sumatorio de la densidad de corriente externa ( $i_{\text{ext}}$ ) y crossover ( $i_{\text{loss}}$ ) (mA).

$i_{\text{La}}$ : es la densidad de corriente límite del ánodo (mA).

$i_{\text{Lc}}$ : es la densidad de corriente límite del cátodo (mA).

$i_{0, a}$ : es la densidad de corriente de intercambio del ánodo (mA).

$i_{0, c}$ : es la densidad de corriente de intercambio del cátodo (mA).

$n$ : es el número de electrones que intervienen en cada reacción electroquímica.

$\alpha$ : es el coeficiente de transferencia, que toma típicamente valores entre 1 y 0.5.

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

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

Dicho esto, la siguiente expresión para el cálculo de la tensión de salida de celda ofrece una exactitud bastante aproximada para la mayoría de los casos reales:

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left( \frac{i}{i_{o,c}} \right) - \frac{RT}{nF} \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right) - iR_s$$

2.48

## CAPÍTULO 3

### 2. TERMODINÁMICA DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE Y CONTROL DEL AGUA EN LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE PEMFCs.

Desde que los reactantes (combustible y oxidante) están presentes en una celda y reaccionan para producir energía eléctrica, se debe primero revisar algunos conceptos termodinámicos relacionados al sistema de reacción que específicamente son de mucha ayuda para el análisis de las celdas de combustible: Entalpia absoluta, entalpia de la reacción, valores caloríficos, funciones de Gibbs. Seguido de esto se examinara un máximo posible desarrollo para las celdas de combustible, llamado, potencial reversible de la celda y también un desarrollo irreversible.

Es de mucho uso aplicar los conceptos de entalpia absoluta en el análisis termodinámico que se encuentra envuelta en el sistema de reacción química. Entalpia absoluta para cualquier estado puede ser determinado por un sistema de temperatura y presión esto es a menudo definido como la entalpia que incluye ambas energías química y térmica

### 3.1 Entalpia de reacción , Entalpia de combustión y Valores caloríficos

Para un sistema de reacción química, la entalpia de reacción es definida como la diferencia entre la entalpia de reacción de productos y para los reactantes por lo tanto la entalpia de reacción puede ser fácilmente calculada una vez que la entalpia absoluta de la mezcla de productos y la entalpia de la mezcla de reactantes es conocida la entalpia de reacción puede ser fácilmente determinada como la cantidad de calor rechazado durante una reacción química isobárica. La reacción química puede ocurrir en un sistema cerrado para las cuales las temperaturas finales del sistema pueden ser las mismas que las iniciales o el flujo reactor tiene las mismas temperaturas y presiones.

Usando un Balance de energía (Primera Ley de termodinámica) se puede mostrar que la cantidad de calor absorbido por el sistema está relacionada con las entalpias absolutas para los productos y mezcla de reactantes:

$$Q=h_p-h_r$$

3.1

Dónde

$h_p$ : entalpia de productos

$h_r$ : Entalpia de reactantes

Si la entalpia de reacción es negativa, el calor es rechazado durante la reacción, esto es llamado exotérmico.

Si la entalpia de reacción es positiva, indica que el calor es absorbido por el sistema para la reacción, esto es denominado endotérmico. Entonces la reacción endotérmica requiere medios externos para proveer el calor necesario para la reacción, mientras que la reacción exotérmica puede usualmente proveerse por sí sola.

Una reacción es iniciada porque el calor generado durante la reacción puede ser transferido al medio circundante.

Si el calor generado no es transferido fuera del sistema entonces la temperatura del sistema va incrementarse; altas temperaturas van a mejorar la tasa de reacción o la velocidad de reacción y por lo tanto mayor calor generado acelerando el proceso de reacción.

Si las temperaturas y presiones para los reactantes y los productos mezclados están a 25°C y 1 atm (estado estándar de referencia), la entalpia resultante cambia entre el producto y el reactante es

designada como entalpia estándar de reacción. Si uno de los reactantes envueltos en la reacción es un combustible y la reacción es exotérmica entonces la reacción es llamada reacción de combustión. Cuando un proceso de combustión es completo, esto es, cuando el combustible (usualmente hidrocarburo) reacciona completamente con un oxidante (oxígeno) para formar estables productos finales ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ), la entalpia envuelta en la combustión es llamada entalpia de combustión. La entalpia de combustión depende del estado inicial del combustible y oxidante y el estado final de los productos (Porque el  $\text{H}_2\text{O}$  formado con diferentes contenidos energético, o diferentes valores de entalpia).

La entalpia de combustión es siempre negativa desde que la reacción sea exotérmica. Normalmente valores positivos son deseados para aplicaciones ingenieriles. Cuando el  $\text{H}_2\text{O}$  en el producto se condensado al líquido, más calor es rechazado durante la reacción y los valores es alto esto es llamado valores caloríficos altos (HHV) para valores bajos caloríficos (LHV) resulta restos de vapor formado en los productos.

La diferencia entre HHV y LHV es igual a la entalpia de condensación para una cantidad de agua en el producto. Los

valores caloríficos pueden ser expresados en términos por mol de combustible o por unidad de masa.

Para el hidrógeno

$$\text{LHV}=120.011\text{MJ/Kg}$$

$$\text{HHV}=141.853\text{MJ/Kg}$$

De acuerdo con la Segunda Ley de la Termodinámica, en toda reacción química se produce cierta cantidad de entropía, lo que provoca que una parte del HHV del hidrógeno no se pueda transformar en electricidad.

La porción de energía contenida en un combustible que se puede transformar en electricidad, viene determinada por la ecuación de la Energía Libre e Gibbs:

### **3.2 Funciones de Gibbs de formaciones reactivas**

La Función de Gibbs es también una función termodinámica, la cual es muy útil en el análisis de las reacciones químicas de sistema. Esto es definido como:

$$G=h-Ts \qquad 3.2$$

Dónde:

S es la entropía (Absoluta) otra propiedad termodinámica. Ambos g y s pueden ser expresados en unidades por mol o por masa. Como se señaló anteriormente, la más utilizada es la primera.

Similarmente para la entalpia de la reacción, la función de reacción de Gibbs es definida como el cambio de la función de Gibbs entre la reacción de productos y reactantes, cuando los productos y los reactantes tienen la misma temperatura y presión esto es:

$$\Delta g_{\text{reacción}} = g_p - g_R \quad 3.3$$

Cuando un mol de una sustancia compuesta es formada desde su sustancia elemental el resultado de reacción de la función de Gibbs es llamado función de formación de Gibbs. Si la formación de reacción ocurre para un estado de referencia estándar (25°C a 1 atm), entonces esto es llamado función de formación de Gibbs estándar.

### 3.3 Potencial de una Celda de Combustible

Para un proceso a presión constante la cantidad de energía depende de la entalpía de reacción del combustible usado en este caso, esta entalpía es representada en energía interna por medio de la siguiente ecuación.

$$dH=Tds=dU+dW \quad 3.4$$

De acuerdo a la ecuación se tiene que el calor desarrollado en una reacción es debido a cambios en la energía interna del sistema el cual es producido por cambios y reconfiguraciones de enlaces químicos que lo conforman.

La reacción global es de carácter exotérmico, esto quiere decir que rechaza energía (calor) en el proceso, el producto resultante, agua, contiene menor cantidad de energía interna que el hidrógeno y oxígeno por separado.

### 3.4 Efectos de presión , temperatura y concentración

Los cambios en la energía libre de Gibbs están afectados no solo por la temperatura, estos cambios también se ven afectados por variaciones en la presión y la concentración de los reactantes.

La ecuación del potencial de la celda de combustible, se puede observar que un incremento en su temperatura resulta en la reducción de la tensión del dispositivo.

$$E = - \left( \frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF} \right) \quad 3.5$$

Tanto la entalpia como la entropía están en función de la temperatura, y en esta dependencia interviene un término llamado Calor específico ( $c_p$ ), que es deferente para cada temperatura.

Para temperaturas alrededor de 100°C, los cambios en  $C_p$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son insignificantes. Por lo tanto, para el rango de temperatura en los que trabajan las celdas PEM, estas variaciones se pueden despreciar.

Cuando se trabaja en condiciones distintas de la estándar, existe una ecuación que permite calcular el potencial teórico E, para una reacción electroquímica. Dicha expresión recibe el nombre de ecuación de Nernst:

$$E_t = E - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \right] \quad 3.6$$

Dónde

E es el potencial máximo de la celda (V)

“a” representa la actividad de cada una de las especies que intervienen en la reacción.

Para los gases ideales, la actividad “a” se puede expresar como una relación entre la presión parcial de cada elemento, y la presión atmosférica de referencia (101.35 KPa). Entonces se puede expresar la ecuación de Nernst en función de las presiones parciales de cada uno de los gases que intervienen en la reacción electroquímica de la celda de combustible:

$$a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P^0} \quad a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^0} \quad a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P^0}$$

$$E_t = E + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\frac{P_{H_2}}{P^0} \left( \frac{P_{O_2}}{P^0} \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{P_{H_2O}}{P^0}}} \right)$$

$$E_t = E + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right)$$

3.7

En una mezcla de gases, la presión total del sistema es igual a la suma de las presiones parciales de dicha mezcla. Si se tiene aire atmosférico a una presión de 101.35 KPa. Las presiones

parciales de los distintos gases que lo componen son mostradas en la tabla 3.1.

**TABLA 3.1**

**PRESIONES PARCIALES A 1 ATM.**

Gas	Presión Parcial (MPa)
Nitrógeno	0.07809 MPa
Oxígeno	0.02095 MPa
Argón	0.00093 MPa
Otros (Incluido CO <sub>2</sub> )	0.00003 MPa
Total	0.10000 MPa

Es importante recalcar que todas las ecuaciones denotadas son validas para reactantes es estado gaseoso si produce agua líquida a la salida, ocurre que  $P_{H_2O}=1$ . De acuerdo con la ecuación anterior, un aumento de la presión de los elementos presentes en la reacción aumentara el potencial de la celda. Además si se usa aire atmosférico en lugar de oxígeno puro en el cátodo, su presión parcial será proporcional a su concentración y el potencial de la celda será menor.

Si se desprecian las variaciones de entalpia y entropía anteriormente descritas, el error cometido por debajo de 100°C es

bajo. De modo que la ecuación del potencial de una celda de combustible toma la forma siguiente:

$$E_{t,p} = 1.482 - 0.000845 \cdot T + 0.0000431 \cdot \ln \left( P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \right) \quad 3.8$$

### **3.5 Importancia Y Problemas Asociados Al Suministro De Agua En Las Celdas De Combustible**

La cantidad de humedad en una membrana PEM juega un papel muy importante en lo que tiene que ver con su conductividad y por lo tanto en el funcionamiento de la celda de combustible. Es importante llegar a un equilibrio de cantidad de agua presente en la membrana debido a que un exceso podría inundarla, bloqueando los poros y por lo tanto el paso de los protones.

El agua se forma en el lado del cátodo y en condiciones ideales esta podría mantener a la membrana hidratada en niveles aceptables, se suministraría aire por el cátodo arrastrando consigo el agua sobrante fuera de la membrana, en un grosor ideal de membrana el agua sería absorbida por el Nafion y se distribuiría en toda su superficie llegando a niveles adecuados de humedad, lastimosamente esto no es así y llegar a un equilibrio implica

resolver algunos problemas, unos de los problemas a resolver es el fenómeno de arrastre electro osmótico, el cual ocurre cuando la molécula de hidrógeno arrastra consigo moléculas de agua, que si se necesitara grandes cantidades de corriente estos protones de hidrógeno podrían llegar a secar completamente a la membrana.

La distribución de humedad uniformemente en toda la superficie activa de la celda es otro problema a resolver, en la práctica siempre habrán algunas zonas con exceso de agua y otras que estén relativamente secas en el lado del cátodo el aire suministrado siempre es mayor al requerido para el funcionamiento de la celda. Si el suministro fuera a una razón estequiometría exacta, podrían surgir pérdidas por concentración y problemas de extracción del exceso de humedad.

A la hora de diseñar métodos para humedecer el aire entrante en el cátodo es necesario considerar que el aire tiene cierto grado de humedad, dicha humedad se puede cuantificar mediante un término conocido como humedad absoluta que considerablemente en función de la temperatura, humedad del entorno y localización geográfica de la celda.

### 3.5.1 Aire seco

El aire seco es una mezcla de gases que tiene una composición representativa por volumen de 20.95% de oxígeno, 78.09% de nitrógeno, 0.93% de argón y un monto de otros gases como dióxido de carbono, neón, helio, metano y así sucesivamente, sin embargo solo el oxígeno en el aire es electroquímicamente activo y nitrógeno es una especie inerte que solo diluye la mezcla.

La composición exacta de aire podría variar ligeramente dependiendo de la localización geográfica y condiciones climáticas.

**TABLA 3.1**  
**PRINCIPALES CONSTITUYENTES DEL AIRE SECO.**

Components in Dry Air	Volume Ratio compared to Dry Air	Molecular Mass - <i>M</i> (kg/kmol)	Molecular Mass in Air
Oxygen	0.2095	32.00	6.704
Nitrogen	0.7809	28.02	21.88
Carbon Dioxide	0.0003	44.01	0.013
Hydrogen	0.0000005	2.02	0
Argon	0.00933	39.94	0.373
Neon	0.000018	20.18	0
Helium	0.000005	4.00	0
Krypton	0.000001	83.8	0
Xenon	0.09 10 <sup>-6</sup>	131.29	0
Total Molecular Mass of Air			28.97

Aunque algunas especies de gases están presentes en el aire sus concentraciones son muy bajas, para tener un notable impacto sobre la operación y desarrollo de la celda de combustible, la única excepción podría ser el dióxido de carbono—la concentración es aproximadamente 3000ppm en el aire, es aún demasiado para las celdas de combustible alcalinas y puede degradar su desempeño y tiempo de vida. Con esta excepción es suficientemente exacto considerar la composición del aire como 21%O<sub>2</sub> y 79% N<sub>2</sub>, esta última también se denomina atmosférica o nitrógeno aparente. Consecuentemente, para cada mol de oxígeno en el aire hay  $(1-0.2095)/0.2095=3.773$  moles de nitrógeno aparente, así 4.773 moles de aire, por lo tanto el aire va a ser asumido con 21%O<sub>2</sub> y 79% N<sub>2</sub>, con el peso molecular de 28.964 y N será implícita como nitrógeno atmosférico con un peso molecular de 28.160, el cual es ligeramente diferente del peso molecular del nitrógeno molecular puro de 28.013 como es mostrado en la tabla 3.1.

### **3.5.2 Aire Húmedo**

Aire atmosférico usualmente contiene un pequeño contenido de vapor de agua el cual puede ser fácilmente

determinado si se conoce la proporción de humedad en el aire mixto la proporción de humedad es también llamada humedad absoluta o humedad específica, es definida como la relación de masa de vapor de agua  $m_w$ , para la masa de aire  $m_a$ , en la mezcla.

$$\gamma = m_w / m_a \quad 3.9$$

Entonces la relación de humedad es muy útil en la determinación rápida de la cantidad de agua que está presente o se necesita en el humidificador.

Por ejemplo,  $\gamma = m_w / m_a = 0.006$  representa que para cada kilogramo de aire seco, 0.006kg de agua se encuentra en la mezcla.

Sin embargo para condiciones dadas la máxima cantidad de agua que puede existir en una mezcla, corresponde a un valor máximo de " $\gamma$ ". Cuando del máximo valor,  $\gamma_{max}$ , es excedido, el exceso de agua va existir en líquido formado o condensado. Mientras que el agua líquida presente en la mezcla se va a evaporizar cuando  $\gamma < \gamma_{max}$ . El vapor  $\gamma_{max}$ .

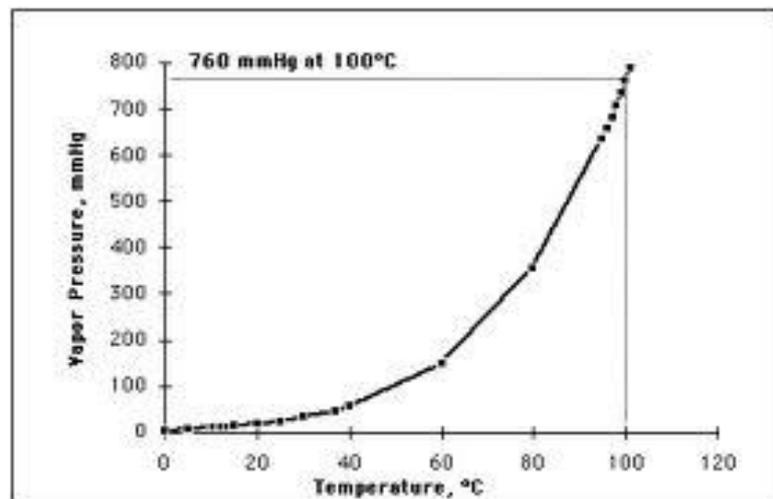
depende primordialmente de la temperatura presente en la mezcla y la tendencia de vaporizar de evaporización o condensación de agua no será fácilmente juzgado por el valor dado  $\gamma$ . Normalmente otro parámetro relacionado, llamado humedad relativa, es a menudo usado para representar convenientemente los grados de saturación de agua en una mezcla particular.

La humedad relativa RH de vapor de agua contenida en una mezcla es definida como la relación de la presión parcial del vapor de agua en la mezcla,  $P_w$ , para la presión de saturación de agua,  $P_{sat.}(T)$  a la temperatura correspondiente de la mezcla T o:

$$RH = P_w / P_{sat.}(T) \quad 3.10$$

Entonces, el agua líquida así RH es menor a 1 ( $P_w < P_{sat.}(T)$ ) y se condensa así RH es mayor a 1 ( $P_w > P_{sat.}(T)$ ). Cuando  $P_w = P_{sat.}(T)$ , la presión parcial del vapor del agua es igual a la presión de saturación del agua correspondiente a la temperatura de la mezcla es a menudo referido como vapor de agua saturada o simplemente saturada. Por lo tanto, la

saturación de agua ocurre para  $RH=1$ , equivalente a la tasa igual de dos procesos opuestos ocurriendo al mismo tiempo: vaporización y condensación de agua. La humedad relativa de 100% ocurre para el máximo valor de la tasa de humedad  $\gamma_{max}$  de una mezcla dada. Consecuentemente, la humedad relativa tiene un rango numérico de 0 a 1 para mezclas en equilibrio.



**.FIGURA3.1. PRESIÓN DE SATURACIÓN DE AGUA VS TEMPERATURA**

La figura 3.1 muestra la variación de saturación de presión de agua  $P_{sat}$  como una función de la temperatura. Claramente  $P_{sat}$  es una función no lineal de la temperatura  $T$ , está aumenta considerablemente con la temperatura este

incremento llega a ser más y más rápido para temperaturas elevadas, este acelerado incremento de presión de saturación para altas temperaturas tiene serias implicaciones, de hecho esto causa serias complicaciones en el diseño y operación de las celdas PEM porque se necesita humedecer completamente la corriente de reactante alrededor de 80°C para mantener completamente hidratada la membrana electrolítica. La presión de saturación del agua es tabulada como propiedades termodinámicas, y puede ser encontrada en cualquier libro de termodinámica. La información de la presión de saturación es necesaria para la ilustración de lo significativo que resulta ser la humidificación de los gases reactantes y los problemas asociados. De hecho la humidificación tiene una dominación impactante en la selección de la presión de operación para largos compactos de celdas de combustibles.

Típicamente la cantidad de vapor de agua en el aire es pequeño, y el vapor de agua a presión parcial bajo 1 atm. Podría ser aproximadamente bueno como un gas ideal, por supuesto esto depende de la temperatura como tal. Este es el caso típico de la celda de combustible tipo PEM.

Entonces el vapor de agua contenido en una mezcla tal como el aire húmedo podría aun ser considerado como una mezcla de gas ideal. Usando la ecuación de estado de los gases ideales., se obtiene:

$$\gamma = W_w P_w / W_{air} P_{air} = 0.662 P_w / P_{air}$$

O

$$RH = \gamma P_{air} / 0.622 P_{sat}(T) \quad 3.11$$

Donde  $W_w$  y  $W_{air}$  son el peso molecular del vapor de agua en el aire respectivamente. También note que la presión total de la mezcla,  $P$ , es la suma de las presiones parciales del vapor de agua en el aire.

$$P = P_{air} + P_w \quad 3.12$$

Para las ecuaciones anteriores es claro que para la mezcla de vapor de aire y agua (sabiendo  $P_w$  y  $P_{air}$ ) el ratio de humidificación " $\gamma$ " es arreglado tan largo como  $\gamma < \gamma_{max.}$ , y sin importar como la temperatura  $T$  de la mezcla está siendo apreciablemente cambiada. Pero este no es el caso para la humedad relativa (RH) cambios en la humedad relativa depende sensiblemente a la temperatura de la mezcla, como se mostro en la ecuación anterior. Especialmente

cuando la temperatura es reducida mientras que la presión total de la mezcla permanece constante, la presión de saturación del agua decrece como se muestra en la figura 3.1. Donde la presión parcial del agua en el proceso permanece constante entonces la humedad relativa incrementa rápidamente. A  $RH=100\%$ , esto es, cuando la temperatura de la mezcla ( $T$ ) se vuelve igual a la temperatura de saturación,  $T_{sat}$  ( $P_w$ ), correspondiendo a la presión parcial del vapor de agua  $P_w$ , la mezcla se vuelve saturada por el vapor de agua. Cualquier asistencia a reducir la temperatura de la mezcla ( $T < T_{sat}$ ) resulta en la condensación del exceso de agua, es por eso recordar mantener el vapor de agua a  $RH=100\%$  entonces, la temperatura de saturación del agua correspondiente a la presión parcial del vapor de agua es usualmente llamada temperatura de punto de rocío.

A elevadas densidades de corriente, el transporte de agua desde el ánodo hasta cátodo puede no ser suficiente, con lo que la membrana de Nafion tendería a deshidratarse y la celda llegaría incluso a detener su funcionamiento. (Arrastre Electro Osmótico). Si el aire entrante en el lado del cátodo

tiene un contenido de humedad relativamente bajo, este conflicto entre el arrastre electro osmótico y la difusión inversa se podría reducir significativamente. Se han realizado numerosas pruebas de laboratorio que han demostrado que el contenido de humedad se hace más importante en el ánodo que en cátodo; el aumento de humedad en el cátodo solo mejora ligeramente el comportamiento de la celda de combustible.

La humedad de los reactantes es la razón entre la cantidad de vapor de agua presente en un gas y la cantidad de gas seco. De este modo, la fracción de humedad desde el punto de vista de la masa (Gramos de vapor de agua / gramos de gas seco), se calcula de la siguiente manera:

$$x = \frac{G_v}{G_a} \tag{3.13}$$

La razón molar de humedad (moles de vapor de agua / moles de gas seco) es:

$$\chi = \frac{N_v}{N_a} \tag{3.14}$$

La relación entre las dos ecuaciones anteriores es la siguiente:

$$x = \frac{M_w}{M_a} \chi$$

La fracción molar de los gases es igual a la relación entre las presiones parciales:

$$\chi = \frac{P_v}{P_a} = \frac{P_v}{P - P_v} \quad 3.15$$

Dónde:

P es la presión total

Pv: es la presión parcial del vapor

Pa: es la presión parcial del gas

En el capítulo referente a la electricidad se hizo referencia al concepto de humedad relativa, que es relación entre la presión parcial del vapor de agua Pw, y la presión de saturación Psat. Definida como la máxima cantidad de vapor de agua que puede estar presente en un gas a unas condiciones dadas;

$$RH = \phi \quad 3.16$$

$$\phi = \frac{P_v}{P_{vs}}$$

Combinando las ecuaciones anteriores se pueden obtener expresiones que relacionan la humedad de los reactantes con la humedad relativa, presión de saturación y presión total:

$$x = \frac{M_w}{M_a} \frac{\phi P_{vs}}{P - \phi P_{vs}}$$

$$\chi = \frac{\phi P_{vs}}{P - \phi P_{vs}}$$

La fracción volumétrica de vapor de agua contenida en un gas se puede calcular mediante la siguiente relación:

$$r_{H_2O,v} = \frac{\chi}{\chi + 1} = \frac{\phi P_{vs}}{P}$$

3.17

La entalpia de un gas seco es:

$$h_g = c_{pg} t$$

3.18

La entalpia de vapor de agua es:

$$h_v = c_{pv}t + h_{fg} \quad 3.19$$

Dónde:

$h_v$ : es la entalpia del vapor de agua (Jg-1).

$C_{pv}$ : es el calor específico (Jg-1k-1).

T: es la temperatura (°C)

$h_{fg}$ : es el calor de evaporación, cuyo valor es 2500 Jg-1 a 0°C

La entalpia del gas húmedo es:

$$h_{vg} = c_{pg}t + x(c_{pv}t + h_{fg}) \quad 3.20$$

Dónde:

$h_{vg}$ : es la entalpia del vapor de agua (Jg-1 de gas seco).

$C_{vg}$ : es el calor específico (Jg-1K-1).

T: es la temperatura (°C)

$h_{fg}$ : es el calor de evaporación, cuyo valor es 2500 Jg-1 a 0°C

x: es la humedad relativa

La entalpia del agua líquida es:

$$h_w = c_{pw}t \quad 3.21$$

En la salida de la celda de combustible, los gases contienen tanto agua líquida como en forma de vapor, porque la entalpia se expresa de modo siguiente:

$$h_{vg} = c_{pg}t + x_v(c_{pv}t + h_{fg}) + x_w c_{pw}t \quad 3.22$$

Dónde

$X_v$ : es el contenido en vapor de agua (gramos de agua líquida por gramos de gas seco)

$X_w$ : es el contenido de agua líquida (gramos de agua líquida por gramos de gas seco)

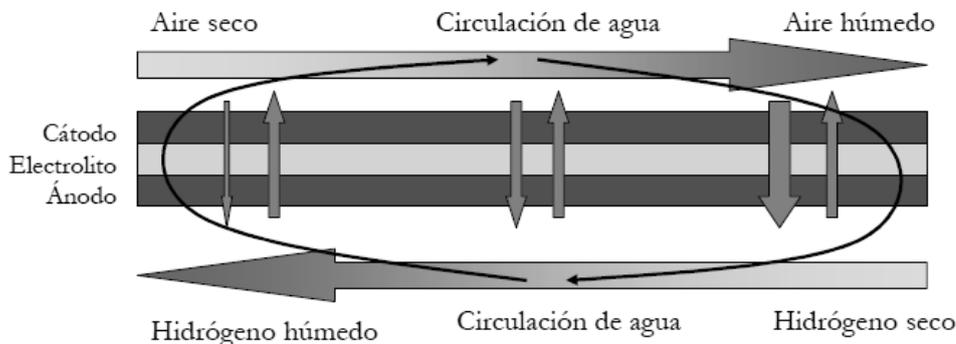
Por lo tanto, es fácil deducir que el contenido total de agua es:

$$x = x_v + x_w \quad 3.23$$

### 3.6 Humidificación de las Celdas de Combustibles

En condiciones determinadas, pueden ser posible que una celda de combustible convencional funcione sin necesidad de humedad externa pero su rendimiento bajaría considerablemente y en grandes demandas de corrientes hasta se detendría. La clave para

que una celda de combustible funciones sin aporte externo de humedad está en la cantidad de aire inducido en el cátodo, consiguiendo una humedad relativa del aire a la salida que se aproxime al 100%. Existe un método para conseguir este propósito, haciendo circular en hidrógeno y el aire en sentidos opuestos en la celda de combustible, mostrado en la figura 3.2, que dependerá solo de la densidad de corriente demandada. La difusión inversa varía pero se equilibra con la circulación de los gases, utilizando electrodos muy delgados y electrolitos gruesos, capaces de retener mayor cantidad de agua.



**FIGURA 3.2 ESQUEMA DE CONTRAFLUJO DE GASES REACTANTES PARA MEJORAR LA HUMIDIFICACIÓN**

Este funcionamiento, que es denominado (en seco), es aplicable solo a celdas o dispositivos de baja potencia, para celdas de mayor tamaño siempre se necesitara humedecerla. Para humedecer la

celda también se podría usar un método rápido y práctico como lo es la inyección directa, que consiste en rociar agua en forma de spray hacia el gas, lo cual garantiza la humedad de los gases y facilita la humedad del sistema, el agua a utilizar debe ser lo más pura posible, debido a que los contaminantes puede reducir la eficiencia del generador electroquímico, lo que se suele hacer en estos casos es refrigerar el agua obtenida en el cátodo para luego cumplir con el ciclo.

Sin embargo lo anteriormente mencionado no es del todo usable en cuanto humectación y refrigeración de la celda se refiere debido a que las exigencias de humedad en la celda sobrepasan con creces el rendimiento de estos.

Existen algunos métodos de humidificación concretos y efectivos que han demostrado cumplir con estas exigencias, tal como lo es el sistema humidificador desarrollado por el Instituto Paul Scherrer de Suiza el cual consiste en un funcionamiento muy simple. Al salir el aire caliente y húmedo de la celda, pasa a una de las caras de la membrana polimérica, donde es enfriado. Parte del agua se condensa sobre el Nafion, el agua líquida atraviesa la membrana y se evapora por acción del aire seco que viene del otro lado de la celda.

Otro método el cual es muy usado es el de la inyección directa de agua, aunque esta posea contaminantes y este sea un problema para la celda, el agua también tiende a inundar la membrana polimérica, esta técnica se lo usa paralelamente con un sistema de placas bipolares, diseñado con canales que dirigen a los gases reactantes e impulsan el agua a través de la celda y a lo largo de todo el electrodo, este proceso recibe el nombre de método de flujo interdigital.

Puede observarse que los canales de flujo de la placa bipolar forman un laberinto sin salida esto obliga a los gases a moverse por toda la superficie del electrodo al que va unida la placa arrastrando consigo el agua en su recorrido. Este método tiene la ventaja de poder utilizar mayor superficie activa que pueden alcanzar y humedecer los gases reactantes, este método también tienen sus desventajas, debido a las grandes presiones que están sometidos los reactantes pueden fracturar en material, causar pérdidas de masa y la fabricación de estas placas no es la más baratas.

Existe otro método de auto humidificación en el cual la membrana por si sola es capaz de retener el agua y producirla a la vez, incrementando la capacidad de la membrana polimérica para

almacenar agua, usando el óxido de silicio o de titanio los cuales son materiales hidrófilos, también se impregna finas partículas de platino en la membrana, de manera que las pequeñas cantidades de oxígeno e hidrógeno logran atravesar la membrana, reaccionan entre ellas y producen más agua. También tienen sus desventajas en lo que es precio y mayor consumo de gas reactantes.

En ciertos dispositivos el sistema de humidificación es interno en celda de combustible, el agua se puede utilizar tanto como para humedecer a los gases como para refrigeración. La principal ventaja de este sistema es el propio diseño, ya que el humidificador y el apilamiento se encuentran dentro de un mismo bloque, sin embargo es imposible controlar la gestión de agua y calor de forma eficiente.

### **3.7 Eficiencia de la celda**

En una celda de combustible, la energía química de un combustible y un oxidante se convierte directamente en energía eléctrica, que se exhibe en términos de potencial de la celda y la salida de corriente eléctrica. La máxima producción posible de energía eléctrica y la correspondiente diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo se logran cuando la celda de

combustible se hace funcionar bajo la condición termodinámicamente reversible. Este potencial máximo de celda posible se denomina potencial reversible de celda, uno de los parámetros significativamente importantes para las celdas de combustible.

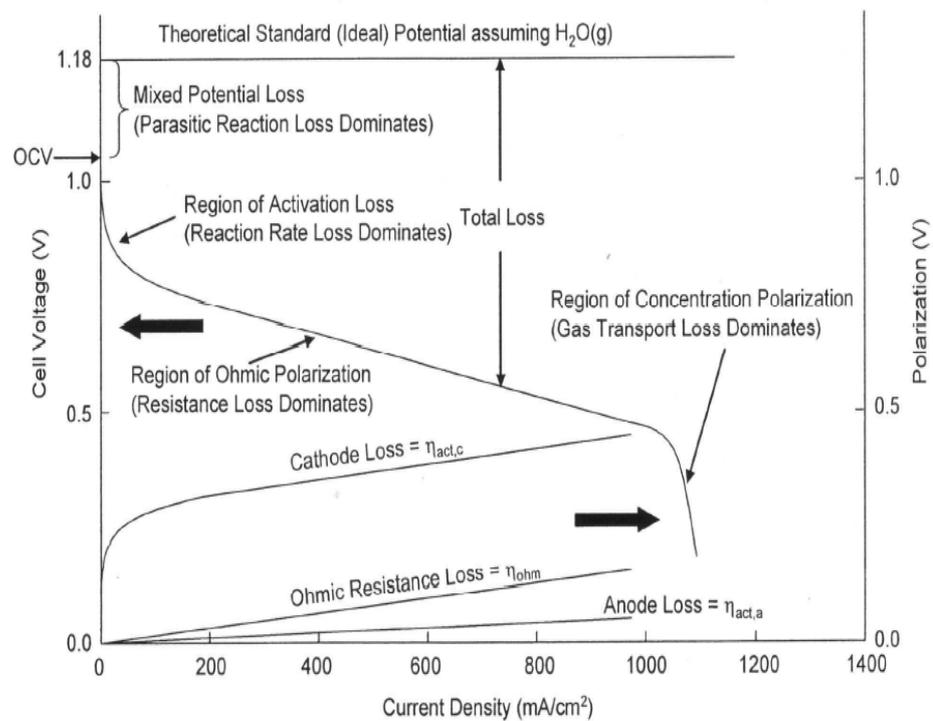
Es evidente que la pérdida de energía en las celdas de combustible se produce en condiciones tanto reversibles como irreversibles. Se discute cada tipo de mecanismos de pérdida de energía y la expresión asociada a la eficiencia de conversión de energía en las celdas de combustible.

Debido a que este capítulo está dedicado al análisis termodinámico, el mecanismo de pérdida irreversible se presenta una detallada descripción de los varios procesos que ocurren bajo la condición termodinámicamente irreversible.

**Pérdidas irreversibles de energía:** para celdas de combustible, el potencial reversible de la celda y la eficiencia reversible correspondiente se obtiene bajo la condición termodinámicamente reversible, lo que implica que no hay ocurrencia riguroso de reacción continua o corriente de salida eléctrica. Para aplicaciones

prácticas, una cantidad útil de trabajo (energía eléctrica) se obtiene sólo cuando una corriente ( $I$ ) es razonablemente grande, se extrae de las celdas debido a la producción de energía eléctrica a través de la salida de potencia eléctrica. Definido como:

$$\text{Poder} = EI \quad \text{o} \quad \text{Densidad de poder} = EJ$$



**FIGURA 3.3 REPRESENTACIÓN DE LA CURVA DE RENDIMIENTO DE UNA CELDA A 25°C Y 1 ATM DE PRESIÓN**

Sin embargo, la disminución del potencial de la celda y la eficiencia de sus valores reversibles se debe a causa de las pérdidas irreversibles cuando la corriente se incrementa.

El potencial real de la celda como una función de la corriente es el resultado de esta polarización.

Normalmente, la polarización óhmica es linealmente dependiente de la corriente de celda, la polarización de la concentración es causada por la lenta tasa de transferencia de masa que resulta en el agotamiento de los reactantes en los sitios alrededores de reacción activa, y la sobreacumulación de productos de reacción que bloquean los reactivos, alcancen la sitios de reacción.

Por lo general llega a ser significativo, o incluso prohibitivo, en alta densidad de corriente cuando la lentitud de la transferencia de masa es incapaz de satisfacer la demanda que exige la salida de alta corriente.

Como se muestra en las curvas de polarización de la figura 3.3, la polarización de concentración, es a menudo la causa para que el potencial de la celda disminuya rápidamente a cero. La corriente (densidad) que corresponde al potencial de la celda cero, se llama a menudo la limitación de corriente (densidad) y, evidentemente,

se controla por la activación de concentración. También es evidente que la polarización por activación ocurre a la densidad de corriente pequeña, mientras que la polarización por concentración se produce a alta corriente (densidad)

La caída lineal en el potencial de la celda debido a la pérdida de resistencia, se produce a una densidad de corriente intermedia y el funcionamiento práctico de celda de combustible es casi siempre situado dentro de la región de polarización óhmica.

La curva de polarización también indica que, incluso en el cero de corriente de salida de la celda de combustible, el potencial real de la celda es menor que el potencial de la celda reversible idealizada. Esta pequeña diferencia en potencial de celdas está directamente relacionada con la diferencia de potencial químico entre el cátodo y el ánodo, de modo que incluso en el cero corriente de carga externa, los electrones son entregados al cátodo, donde los iones de oxígeno se forman, y migran a través del electrolito hasta el ánodo donde se des ionizan para liberar electrones, el electrón liberado migra de nuevo al cátodo para continuar el proceso o intercambio.

Las reacciones de ionización - des ionización proceden a un rendimiento de velocidad lenta y extremadamente pequeña corriente. A menudo llamado intercambio  $I_0$  o densidad de corriente de intercambio  $J_0$  y el potencial de la celda se reduce por debajo del potencial de la pila reversible. Por lo tanto, la corriente de intercambio surge del hecho de que los electrones que migran a través del electrolito en lugar de a través de la carga externa, y aproximadamente 0,1 a 0,2 V de potencial de la celda perdido del proceso de intercambio. En consecuencia, la eficiencia de una celda de combustible real es aproximadamente 8% a 16% menor que la eficiencia de la celda reversible. Incluso a casi cero la corriente de salida.

La densidad de corriente de intercambio es muy pequeña, de aproximadamente  $10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> para H<sub>2</sub> (oxidación) en el ánodo y aproximadamente  $10^{-5}$  veces más lento para el O<sub>2</sub> (reducción). En comparación, el proceso de reducción del O<sub>2</sub> en el cátodo es tan lento que esta reacción competitiva anódica desempeñar un papel significativo, tales como la oxidación de electro catalizador, la corrosión de materiales de los electrodos, y la oxidación de las impurezas orgánicas en la estructura del ánodo. Todas estas

reacciones anódicas resultan en la corrosión de electrones, lo que limita la vida de la celda a menos que se tomen medidas.

Se debe señalar que la pérdida de potencial de la celda resultante de la corriente de cambio disminuye cuando la corriente extraída a través de la carga externa se incrementa más allá de un cierto valor crítico. Como corriente externa se incrementa, el potencial de la celda disminuye. Por lo tanto la fuerza motriz para la corriente de cambio se reduce, conduciendo a una menor corriente de intercambio. Esta es la única forma de pérdidas de energía que disminuye cuando la corriente externa se incrementa.

**Varias formas de eficiencia de energía irreversible:** Después de la descripción de pérdidas de energía irreversible ahora se introducen formas severas de eficiencia de energía que serían útiles en el análisis de desempeño de una celda de combustible.

1. La eficiencia de voltaje ( $\epsilon_v$ ) es definida así:

$$\epsilon_v = \frac{\text{voltaje actual de la celda (E celda)}}{\text{voltaje teórico de la celda (E teórico)}} \quad 3.24$$

La potencia actual de la celda es comparada con la potencia teórica permitida por la segunda ley de termodinámica, la eficiencia de voltaje es una forma específica de eficiencia de energía, que

representa el grado de salida de la operación de la celda en condición termodinámicamente idealizada reversible.

2. La eficiencia de corriente ( $\epsilon_i$ ) es una medida de cuanto es producido del monto de combustible consumido en la reacción de la celda de combustible, y es definida como:

$$\epsilon_i = \frac{I}{nF \left( \frac{dN_F}{dt} \right)} \quad 3.25$$

Donde  $dN_F/dt$  representa la tasa de consumo de combustible en la celda de combustible (mol/s) la eficiencia de corriente puede ser menor al 100% si parte de los reactantes participantes en el lado de las reacciones que no produce corriente llamada reacciones parasitas tales como crossover, conversión incompleta de los reactantes en los productos, reacción con los componentes de la celda o incluso fuga de reactante desde el compartimento de la celda debido a problemas en el sellado, etc. Para las celdas de combustible más prácticas, especialmente las que operan a condiciones donde la corriente de salida es mucho mayor que cero (sin considerar el efecto de intercambio de corriente previamente discutido), la eficiencia de corriente es cerca del 100%. Esto es porque en las celdas de combustibles prácticas, todas las

reacciones parasitas son indeseables y han sido removidas por un diseño apropiado.

Si la membrana polimérica es alrededor 50  $\mu\text{m}$  o más el efecto de cruce de corrientes en la membrana puede ser despreciado dependiendo de la densidad de corriente a la que opera la celda. Por otro lado este fenómeno es mínimo y puede ser despreciado si la membrana se encuentra entre estos espesores.

### **Eficiencia total de Energía libre de Conversión**

Está definida como el producto de la eficiencia reversible (máxima), eficiencia de voltaje y eficiencia de corriente

$$\epsilon_e = \epsilon_i^* \epsilon_v^* \epsilon_{\text{máx.}} \quad 3.26$$

La energía química total de la reacción de una celda de combustible está dada por el cambio de entalpía de la reacción. Si toda la energía química pudiese generar electricidad, el voltaje de la celda podría ser de 1.48 voltios en formación de agua líquida a condiciones estándares. Este valor hace referencia a un potencial termo neutral, sin embargo, solamente el cambio de la energía libre de Gibbs contribuye al voltaje teórico de la celda. La diferencia

entre estas dos cantidades es la energía liberada como desperdicio de calor. Este efecto establece una máxima eficiencia posible  $\epsilon_{\text{máx.}}$  que es igual a:

$$\epsilon_{\text{máx.}} = \frac{\text{voltaje teórico de la celda}}{\text{voltaje termo neutral}} \quad 3.27$$

$$\epsilon_{\text{máx.}} = \frac{1.23}{1.48}$$

$$\epsilon_{\text{máx.}} = 0.83 @ 25^{\circ}\text{C}$$

Finalmente la eficiencia de energía total ( $\epsilon_e$ ) puede ser definida como el producto de la eficiencia de corriente, voltaje, y máximas:

$$\epsilon_e = \epsilon_i * \epsilon_v * \epsilon_{\text{máx.}}$$

La celda de combustible de  $\text{H}_2/\text{O}_2$  de la figura 3.3 opera a 0.8 voltios para una temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , y tiene una eficiencia de voltaje del 65% ( $=0.8\text{V}/1.23\text{V}$ ). La eficiencia total para este voltaje, asumiendo un 100% de eficiencia de corriente, es del 54% ( $=1*0.65*0.83$ ). Este 54% representa la máxima energía útil aprovechable que es transformada en electricidad mientras la energía restante (46%) es liberada como calor.

## CAPÍTULO 4

### 3. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO “FUEL CELL TEST SYSTEM SYSTEM “



**FIGURA 4.1. EQUIPO FUEL CELL TEST SYSTEM 850E**

Este equipo está diseñado para medir electrónicamente la operación de una celda de combustible. La figura 4.1 corresponde al modelo 850e compacto de un sistema “Fuel Cell Test System”.

Este equipo requiere para su funcionamiento implementos de laboratorio tales como:

- Gases comprimidos con reguladores: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, aire (21%O<sub>2</sub>, 4%O<sub>2</sub>+96%N<sub>2</sub> mezclado).
- Una celda de combustible con sus respectivas resistencias.
- Una membrana electrolítica ensamblada (MEA)
- Una computadora con su programa de adquisición de datos y GPIB, con cable GPIB.

Hidrógeno, suministrado desde un cilindro presurizado, es medido y enviado a través del humidificador del ánodo antes de ser enviado a los tubos de calentamiento en la cara del ánodo en la celda de combustible. Similarmente el oxidante cualquiera que fuera este (oxígeno o aire) es suministrado desde un cilindro presurizado, y enviado al humidificador del cátodo antes de ser dirigido al tubo de calentamiento en la cara del cátodo en la celda de combustible. Es necesaria la humidificación en el suministro de los gases para mantener la conductividad en la membrana electrolítica, especialmente en operaciones a altas temperatura. La tasa de flujo volumétrico deseado para el ánodo y el cátodo son controlados mediante un controlador de flujo de masa (MFC).

Un gas inerte como es el nitrógeno ( $N_2$ ) es usado para purgar las cámaras del ánodo y el cátodo de la celda antes de introducir los reactantes y antes de apagar el equipo. Esto es para prevenir la mezcla de oxígeno presente y el hidrógeno que son potencialmente peligrosos y pueden causar corrosión. Purgando con nitrógeno también se mantiene seguros el flujo residual de hidrógeno dentro de la celda.

La calefacción de los humidificadores que los tubos llevan a la celda de combustible y precalienta a la celda de combustible propiamente se llevan a cabo usando una cinta de calefacción. La temperatura en la corriente de suministro y la celda se mantienen usando los controles de temperatura. Para evitar la inundación en el cátodo, la temperatura de humidificación se mantiene ligeramente por debajo de la temperatura de la celda. La humedad relativa de un gas saliendo al humidificador puede ser determinada manualmente a través de la temperatura controlada, en la cara del metal pulido, y midiendo su punto de rocío; los reactantes residuales proveniente de la celda de combustible se ventilan a una campana extractora de humo para propósitos de seguridad.

#### **4.1 Requerimientos del Sistema**

- “Fuel Cell Test System” modelo 850e
- Suministro de gases reactantes y de purga

- Accesorio del equipo con calentador y termocuplas.
- National Instrument USB con adaptador GPIB
- Fuel Cell Software para Windows
- IBM PC / compatible con PC
  - Procesador de 1 GHz
  - Microsoft Window 2000/XP/Vista/7 (32bits)
  - Memoria Ram de 512Mb
  - Disco Duro con 10Gb de espacio
  - CD ROM 2 puertos USB

#### **4.2 Especificaciones del Sistema**

El fuel cell test system 850e es un equipo completo para operación y medición de celdas de combustible PEM. Es un instrumento que combina a la computadora con controladores (carga electrónica programable, controles de temperatura y de combustible y de adquisición de datos). Este equipo posee humidificadores, controladores de flujo de masa y otros accesorios de ayuda que lo conforman. Este equipo posee un sistema con gran rendimiento en manejo de combustible: trayectorias de flujo de los gases de ánodo y cátodo, aislamiento y calentamiento en sus mangueras de suministro, controladores de flujo de masa, humidificadores de alta

eficiencia con alarmas para bajos niveles de agua, y válvulas de retención para evitar la contaminación del sistema.

El software del equipo permite pruebas de rendimiento bajo condiciones constantes o variables, monitorización en tiempo real de la celda de combustible y potenciales de media celda, corrección de iR potenciales, corriente, energía, tasas de consumo, temperaturas.

#### **4.2.1 Requerimientos de poder AC**

100-120 VAC 50-60 Hz, 10 A máximo.

#### **4.2.2 Características Físicas**

Dimensiones: 17" alto x 11" ancho x 19" largo  
Peso: 50 lbs. (50 A); 55lbs (100 A)  
Montaje: mesa compacta en la carcasa superior

Rango de temperatura ambiente: 0 a 40°C

Humedad relativa: 0 a 90% RH sin condensar

### **4.3 Descripción de Controles y Conexiones**

#### **4.3.1 Panel Frontal y Posterior**

- Interruptor de encendido

Este interruptor controla la línea de alimentación de corriente alterna que ingresa al equipo.

- Tubería de suministro ánodo y cátodo

Estas mangueras aisladas térmicamente suministran los gases reactivos a las celdas de combustible, tienen una medida definida desde su diseño y fabricación, las cuales no se pueden extender porque habría problema con la condensación del agua. Cualquier punto en su trayectoria de flujo desde el tanque humidificador a la celda que se sumerge por debajo del valor del punto de rocío ajustado en el equipo, se condensará el agua y creará gotitas lo cual es un impacto negativo en la estabilidad y rendimiento de la celda.

- Detención de emergencia-botón rojo para activación o desactivación

Este interruptor interrumpe la alimentación a las válvulas de gas en la unidad de combustible, inicia una purga de nitrógeno  $N_2$  y se elimina la corriente de carga en la

celda de combustible. Si el interruptor es presionado mientras está en funcionamiento, el software mostrará un mensaje de alarma en la pantalla para notificar al operario o al operador que el suministro de combustible se ha apagado. Esta se gira en sentido horario 1/8 de vuelta para reiniciar.

- Pantalla

La pantalla se utiliza para mostrar el potencial de la celda completa, corriente de celda y los mensajes de alarma. En el arranque, cuando la alimentación de corriente alterna se aplica la unidad, la corriente y potencial se muestran en el equipo.

- Controladores de temperatura

Los controladores de temperatura del ánodo y el cátodo son utilizados para monitorizar y controlar la temperatura del humidificador, el humidificador del cátodo y el ánodo respectivamente y el cuerpo de la celda. Los puntos de ajustes y las alarmas son controlados por el programa del equipo. Estos controladores de temperatura son

programados desde su fabricación, los valores de temperatura no se ajustan desde el panel frontal.

El controlador de temperatura de la celda puede ser configurado para permitir altas temperaturas de celdas de óxido sólido (SOFC) y otros tipos de celdas de combustible que funcionan a temperaturas elevadas. El equipo se puede utilizar con celdas PEM operando hasta los 180°C sin daños a las líneas de calefacción y accesorios.

- Terminales de carga.

Estos son puntos de conexión de carga electrónica a la celda de combustible, donde la carga electrónica tiene un régimen máximo de voltaje en sus terminales y no debe de ser sometido a tensiones de entrada que excedan los 20V. Es muy importante utilizar cables cortos, de baja resistencia para la conexión a la celda de combustible, estos cables de baja resistencia deben utilizarse para colocar los colectores de corriente a los cables de carga del ánodo y el cátodo, si los cables no son los adecuados se reducirá el rendimiento del equipo

(los cables cortos son utilizados para eliminar la inductancia parasita y mejorar la precisión de medición)

Los cables de conexión deben, en lo posible ser, de 12 a 20" (de 30 a 50 cm.) de longitud (se recomienda cables de hilo fino de cobre para flexibilidad), los extremos de cable deben contar con terminales de cobre sólido y firmemente atornillada a la carga y a las placas de colección de corriente.

- Conector de sensores

Este conector posee: sensor de ánodo, sensor de cátodo y un sensor de referencia 1 y sensor de señales referencia 2. El sensor del ánodo está conectado directamente a la placa del ánodo de la celda de combustible. Este cable proporciona un punto de referencia para todas las medidas posibles en la celda de combustible. El sensor de referencia puede estar conectado a un electrodo de referencia si se desea. La media celda ánodo, compensa el potencial del ánodo y los potenciales  $iR$  son medidos en el ánodo por la conexión de referencia 1. La conexión de referencia 2 permite la medición de la corriente directa del segundo

electrodo de referencia, que deben conectarse al cable del sensor del ánodo. El sensor del cátodo debe conectarse a la placa del cátodo de la celda de combustible. Este cable proporciona la compensación de potenciales  $iR$  a través de toda la celda. Ambas referencias de entrada miden el voltaje relativo del cable sensor del ánodo.

- Conector de termopar y calentador de salida.

El calentador de salida de la celda proporciona 120 VAC en hasta 200W para la conexión del calentador de la celda de combustible. El calentador de la celda usado debería de tener una conexión a tierra o un sistema de doble aislamiento que es chequeado periódicamente con el fin de prever daño al equipo de prueba o peligro al operador. Una entrada de termopar y un controlador de temperatura son proporcionados para regular y controlar la temperatura de la celda bajo prueba. Dependiendo del tipo de unidad ordenada, ya sea estándar tipo "T" (azul) o opcional tipo "k" (amarillo) termopar con conector apareado es requerido, y de marca OMEGA (amarillo tipo "K" o azul tipo "T") conector macho podría ser

usado. El termopar de la celda debería ser instalado en la parte superior de la celda y conectado a él termopar jack sobre el frente del equipo modelo 850e.

#### 4.3.2 Panel Trasero.

- Entrada de la potencia AC.

El equipo modelo 850e es suministrado con un poder de entrada IEC estándar con enchufe y filtro de conexión a 100-120 VAC, 50-60Hz. Un fusible 3AG del tamaño del tiempo de retraso debe estar en la línea AC de porta fusibles el cual es parte de la toma de entrada. La capacidad del fusible es de 8 A o 10 A dependiendo del panel posterior marcado. Para reemplazar el fusible, cuidadosamente abrir el porta fusible y remover el inserto rojo. Antes de reemplazarlo, determine la razón por el fallo del fusible, tal como un corto circuito en el calentador de la celda de combustible. Reinstalar en la misma posición con un nuevo fusible después de que el problema ha sido corregido.

- Conector IEEE-488 / GPIB

Este es para la conexión de el modelo 850e a una computadora compatible para el control de la adquisición de información por el software de la celda de combustible. También una tabla NI PCI-GPIB o un adaptador USB-GPIB podrían ser usados.

- Admisión y escape del aire de refrigeración

Todo aire de escape para el modelo 850e sale a través de la parte de atrás del casco. Es recomendable dejar por lo menos 12 pulgadas de espacio detrás de la parte trasera de la unidad para asegurar el flujo de aire no restringido. El aire refrigerante es tomado desde la parte trasera del caso. No obstruir el flujo de aire alrededor del borde inferior del casco. No poner este instrumento en la campana extractora de humos y evitar exponerse a una atmósfera corrosiva.

- Ánodo, cátodo, purga y entrada de gas opcional

Conectores swagelok son provistos para entrantes de gases secos regulados @ 45-60 psig (310-414kPa). El suministro del gas hacia el ánodo es usualmente hidrógeno; el gas suministrado al cátodo es usualmente

oxígeno o aire; y el gas de purga podría ser nitrógeno o argón. Si el sistema se puede usar con celdas de combustible de metanol directo u otro tipo que no requiere de gas al ánodo, entonces el gas ánodo no necesita ser conectado. La entrada de gas opcional (si presenta esa opción) es usada para mezclar la salida de uno o más controladores de flujo de masa en la corriente de gas ánodo o cátodo.

- Conexión de entrada de agua

Scribner recomienda usar agua ASTM del tipo 1 (18.0 M $\Omega$ -cm resistividad mínima) en el humidificador 850e, el suministro de agua debe ser conectado a el Swagelok adecuado sobre la parte posterior del modelo 850e. La presión del suministro de agua debe ser menor a 65 psig (448 KPa). Para el modelo sin el auto llenado de agua (AWF), un tanque de llenado por gravedad podría funcionar para el suministro de agua.

- Llenado y vaciado del agua del humidificador

Para modelos sin la opción de AWF, la válvula de llenado de agua del humidificador debe estar siempre en la posición de apagado “OFF” (arriba) excepto cuando el agua está siendo agregada o removida desde el tanque del humidificador. Cuando se agrega agua a uno de los tanques, observe la mirilla del tanque a través de la ventana de la carcasa del modelo 850e en el lado izquierdo. El tiempo requerido para llenar o agregar agua del tanque variará dependiendo de la presión del agua a la que se esté suministrado. Llenar solo hasta el tope de la línea roja en la mirilla, no sobre pasarse, porque podría fluir directamente a la celda de combustible. Para drenar el agua, se apaga la unidad, se desconectan las líneas calientes de la celda de combustible, y se conectan la manguera desde el “drenaje” adecuadamente a un sumidero. Se gira la válvula del ánodo o cátodo a la posición del drenado del tanque respectivo y se lo gira a la posición de apagado (OFF) cuando el agua deja de fluir.

- Conectores auxiliares de señales.

Los conectores auxiliares de señales permiten un reformado externo de la mezcla, del equipo de

adquisición de datos y otros equipos opcionales que pueden ser conectados en el equipo Fuel Cell Test System.

#### **4.3.3 Conexiones Eléctricas y de interface.**

- Conexiones eléctricas

Los requerimientos eléctricos para el equipo son: corriente alterna (AC power), 120 V 50-60Hz, (desde 960 watts a 1200 watts) dependiendo del requerimiento marcado en la parte trasera del panel, con todos los calentadores en funcionamiento. Se recomienda el uso de un dispositivo UPS pueda ser utilizado para evitar la interrupción de la prueba en caso de un fallo en la alimentación.

- Conexión del GPIB<sup>1</sup>.

El cable tipo GPIB es necesario para conectar el equipo modelo 850e del Fuel Cell Test System con la computadora. Este interconector enlaza al modelo 850e con la computadora utilizando un cable adaptador USB

---

<sup>1</sup> Bus de datos digital estándar de corto rango y alta velocidad

a GPIB, este bus de datos es fijado con pequeños tornillos.

## **4.4 Puesta a punto y operación**

### **4.4.1 Operación manual**

Se ubica el modelo 850e y la computadora en un adecuado entorno de laboratorio. El procedimiento de ensamblaje del equipo es el siguiente.

- Se instala los siguientes tanques con apropiados reguladores: hidrógeno, oxígeno, aire, y nitrógeno u otra purga de gas inerte.
- Se instala líneas de suministro de agua y gas, se usa tuberías de acero inoxidable flexibles u otros tubos seguros para el suministro de hidrógeno.
- Se usa solamente agua ASTM tipo I (18 mΩ-cm mínima de resistividad) el llenado del humidificador es de forma manual y drenado por gravedad.

- Se conecta el puerto USB-GPIB desde el equipo hacia la computadora y se realiza las conexiones de línea de transferencia de reactantes.
- Se verifica fugas en todas las tuberías y conexiones para la entrada y salida de gases, combustible en el ánodo y oxígeno en el cátodo

Es importante evitar la instalación del equipo cerca de fuentes contaminantes y químicos corrosivos como lo son las campanas de extracción de humo.

Se procede a la instalación de la membrana electrolítica polimérica (PEM) en el artefacto de celda unitaria con el torque adecuado usando el ajuste a través de un tornillo.

Se conectan las líneas de gas al ánodo y cátodo, desde el equipo hacia la celda unitaria. En la celda unitaria los reactivos entran a través de los puertos superiores y la salida es a través de los puertos inferiores, esto permite que la gravedad ayude en la eliminación de agua.

Se procede a conectar los cables de carga desde la celda a las placas colectoras del equipo, usando pernos y tuercas de acero inoxidable. Para su instalación se debe considerar lo siguiente:

- Ánodo de color negro (hidrógeno/lado del combustible) es negativo (-)
- Cátodo de color rojo (lado de aire u oxígeno) es positivo (+).

Se conectan el termopar desde el equipo hacia la celda unitaria en su respectivo plug.

Se conectan las fuentes de calefacción desde el equipo hacia la celda unitaria.

Para evitar pérdida de calor y prevenir la condensación se cubre los pequeños espacios expuestos a la atmosfera con una cubiert de caucho. Se realiza un chequeo general antes de encender el equipo.

#### **4.4.2 Preparación del combustible, y oxidante.**

El sistema de suministro de gas del modelo 850e Fuel Cell Test System, está diseñado para que la válvula de purga de gas sea normalmente abierta todo el tiempo que el gas combustible no es suministrado a menos que exista un fallo en la alimentación energética en cuyo caso todos los flujos de gas cesaran, por esta razón se recomienda el uso de un equipo UPS. Los gases hidrógeno, nitrógeno, oxígeno en la entrada deben tener una presión en un rango de 45 psig.-60 psig. Si alguna de las tres presiones cae por debajo de 45 psig, el flujo de gas reactivo y de la carga no se activara, debido a su característica de seguridad.

#### **4.4.3 Suministro de energía**

Se conecta el cable de alimentación del equipo a una toma de corriente. Si la tensión de la línea de voltaje disponible no es de 120 V y se tiene la opción de 220 V se usará un transformador reductor. Se habilita la alimentación de corriente alterna al equipo colocando el interruptor (power) en la posición ON (encendido). El ventilador de refrigeración del equipo empieza a funcionar, la pantalla del panel frontal y los controles de temperatura se iluminan. Los controles de

temperatura muestran “auto test” durante varios segundos y luego vuelven a sus puntos predeterminados establecidos. Por ajuste predeterminado las temperaturas son de 15°C para los tres controladores a esa temperatura.

No se usan los controles del panel frontal de temperatura para ajustar los puntos de ajuste de temperatura, estos valores de ajuste deben ser introducidos en el software. Si en la pantalla el valor de la temperatura difiere a los 15°C se los deben ajustar a los 15°C.

#### **4.4.4 Almacenamiento del equipo**

No se debe posicionar al equipo en una forma anormal cuando el agua se encuentra dentro de los tanques humidificadores.

Remover toda el agua de ambos humidificadores antes de preparar el almacenamiento ya sea este a corto o largo plazo. Se tapa todos los accesorios de entra y salida antes de guardar el equipo.

# **CAPÍTULO 5**

## **5 PRUEBAS ELECTRO-QUÍMICAS CON EL EQUIPO “FUELL CELL TEST SYSTEM “A LA MEMBRANA NAFION 112**

### **5.1 Control de Flujo de los Gases Reactantes y de Purga (nitrógeno) para las Celdas de Combustible y Control de la Temperatura de Humidificación en los Reactantes.**

Esta ventana es usada para configurar y hacer variaciones en la tasa de flujo del combustible y el flujo en los humidificadores.

Este menú es dividido en dos partes parecidas la primera para el combustible en el ánodo y el otro para el oxidante en el cátodo.

Cuando se selecciona la opción fija (Fixed) se aplica una velocidad de flujo constante. El caudal de gas es independiente de la corriente.

Si selecciona carga base (Load Based total flow) se controla el flujo total de los gases. El flujo aplicado es la suma de una cantidad fija (=cc/min/cell) más una cantidad dependiente de la carga (=cc/min/A/cell).

La opción temperatura establecida (temperature setpoint) controla la temperatura del humidificador de gas. Una alarma de conexión sonara si la temperatura supera el valor máximo.

Cuando el suministro de los gases reactantes está detenido sin embargo el gas de purga fluye, la tasa de flujo de purga (nitrógeno) será determinado por la posición de flujo mínimo que existe entre el ánodo y el cátodo.

En los humidificadores, los sistemas de pruebas con válvulas solenoides en los humidificadores pueden controlar el flujo de combustible de derivación de los humidificadores.

**Reacción en el ánodo:**  $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ . Sobre el lado del hidrógeno (ánodo) del electrolito, 2 moléculas de hidrógeno son divididas en 4 protones que pasa a través de la membrana PEM y 4 electrones que pasa a través del circuito eléctrico.

**Reacción en el cátodo:**  $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ . Sobre el lado del oxígeno (cátodo), 4 Protones que han pasado a través del electrolito, combinado con 4 electrones que vienen del circuito eléctrico y combinado con una molécula de oxígeno del aire de entrada, forman 2 moléculas de agua que pasan por el escape.

Las derivaciones de la fórmula para el flujo de reactante.

Por definición 1 Coulomb (C) = 1 Amperio (A) \*1 segundo(s) para la corriente eléctrica.

Entonces, 1 A=1 c/s. 1 amperio es una unidad para el flujo de carga.

Ya que la carga de un electrón se ha medido como  $e^- = 1.602 \times 10^{-19}$  C, luego un Coulomb de carga es igual al recíproco de la carga de un electrón:  $1C = 1e^- / 1.602 \times 10^{-19} C$ .

Se determina cuántos electrones por segundo están fluyendo por un amperio.

$$1A = 1 \frac{C}{s} \times \frac{1e^-}{1.602 \times 10^{-19} C} = 6.242 \times 10^{18} \frac{e^-}{s}; \text{ electrones por segundo}$$

5.1

Debido a la relación de estequiometría mostrado en la ecuación de reacción, una molécula de oxígeno, sacado del flujo de aire, es necesario por cada 4 electrones ( $4e^-$ ) de flujo de corriente. El resultado para el flujo de electrones es multiplicado por un factor  $O_2/4e^-$  para encontrar el flujo de moléculas de oxígeno. En consecuencia dos moléculas de hidrógeno ( $H_2$ ) son consumidas para esos 4 electrones, proveyendo un factor de  $2H_2/4e^-$  para el flujo de hidrógeno. Obviamente, la relación de 2 a 1 de hidrógeno a hidrógeno es aparente.

$$1A = 6.242 \times 10^{18} \frac{e^-}{s} \times \frac{1O_2}{4e^-} = 1.561 \times 10^{18} \frac{O_2}{s} \quad ; \text{moleculas de oxigeno por segundo.}$$

5.2

$$1A = 6.242 \times 10^{18} \frac{e^-}{s} \times \frac{2H_2}{4e^-} = 3.121 \times 10^{18} \frac{H_2}{s} \quad ; \text{moleculas de hidrogeno por segundo.}$$

5.3

Una unidad común de medida usada en la química es el mol y muchas propiedades químicas son publicadas en estos términos de moles. Un mol es representado por el número de Avogadro.  $N_A=6.023 \times 10^{23}$  y es oficialmente definido como el número de átomos de carbón 12 ( $C_{12}$ ) que harían 12 gramos de masa iguales. Para convertir el flujo de moléculas de oxígeno e hidrógeno ( $O_2/s$  &  $H_2/s$ ) a el flujo de (mol ( $O_2$ )/s & mol ( $H_2$ )/s) uno debe multiplicar por el recíproco del número de Avogadro, (1 mol ( $O_2$ )/  $6.023 \times 10^{23}$   $O_2$  & 1 mol ( $H_2$ )/  $6.023 \times 10^{23}$   $H_2$ ). El resultado es ahora el número de moles de oxígeno fluyendo por segundo y para el hidrógeno también.

$$1A = 1.561 \times 10^{18} \frac{O_2}{s} \times \frac{1 \text{ mol } (O_2)}{6.023 \times 10^{23} O_2} = 2.592 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}(O_2)}{s} \quad ; \quad 5.4$$

Moles de oxígeno por segundo

$$1A = 3.121 \times 10^{18} \frac{H_2}{s} \times \frac{1 \text{ mol } (H_2)}{6.023 \times 10^{23} H_2} = 5.183 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}(H_2)}{s} \quad ; \quad 5.5$$

### Moles de hidrógeno por segundo

Ya que el aire está siendo usado en esta derivación en lugar de oxígeno puro. Se debe de tener en cuenta un mayor flujo de aire necesario para conseguir el flujo de hidrógeno necesario. El aire está constituido aproximadamente con 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno y 1% de gases nobles (en su mayoría argón).

Las propiedades del aire están muy cerca a la de un gas ideal a las temperaturas y presiones empleadas en la celda de combustible. Se necesita multiplicar el flujo de oxígeno por el recíproco del porcentaje de oxígeno en el aire.

$$1A = 2.592 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}(O_2)}{s} \times \frac{1 \text{ mol}(\text{aire})}{0.21 \text{ mol}(O_2)} = 1.234 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}(\text{aire})}{s} ; \quad 5.6$$

### Moles de aire por segundo

El flujo del aire que atraviesa el área activa (zona de reacción) de una celda es a menudo la de un canal siguiendo una trayectoria serpenteante. A lo largo de la longitud de este canal, el hidrógeno está siendo consumido por la reacción dando lugar así a una concentración de hidrógeno no uniforme a lo largo de la longitud del serpentín. Si sólo el flujo de aire necesario entró en el tubo, su extremo de salida tendría un 0%, por lo tanto es incipiente la

reacción cerca del extremo del canal. Para lograr una concentración de hidrógeno más uniforme a lo largo del canal, se debe de agregar un mayor flujo de aire para proporcionar un excedente de hidrógeno. La proporción de aire agregado al aire necesario comúnmente es llamado estequiométrico *stoich*. Estos valores de Stoich a menudo se emplean en un rango de 1.5 a 3. Para la siguiente ecuaciones 5.7 y 5.8 la referencia  $R_s$  (radio estequiométrico) será usado. En el caso de hidrógeno puro no es necesario un aumento entonces se mantiene en la unidad por lo tanto no hay cambios.

$$1A = 1.234 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}(\text{aire})}{s} \times R_s = R_s \times 1.234 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}(\text{air})}{s} ; \quad 5.7$$

Moles de aire por segundo

$$1A = 5.183 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}(\text{H}_2)}{s} \times R_s = 1 \times 5.183 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}(\text{H}_2)}{s} ; \quad 5.8$$

Moles de hidrógeno por segundo

La ecuación de gas ideal muestra que el volumen es directamente proporcional a la temperatura y es inversamente proporcional a la presión. Debería recordarse que para la ecuación de gas ideal se debe utilizar valores absolutos de presión y temperatura.

$$R = 8.3144 \frac{\text{KPa m}^3}{\text{Kmol K}} ; \text{ constante de gas universal.}$$

A continuación se procede a evaluar los flujos de reactantes (oxidante y combustible) que reaccionan en la celda de combustible:

$$1A = R s \times 1.234 \times 10^{-5} \frac{\text{mol (air)}}{s} \times 8.3144 \frac{\text{KPa m}^3}{\text{Kmol K}} \times \frac{T(K)}{P(\frac{N}{m^2})} \times \frac{1 \text{Kmol}}{10^3 \text{mol}} \times \frac{10^3 \text{litro}}{1 \text{m}^3}$$

$$1A = R s \times \frac{T}{P} \times 1.026 \times 10^{-4} \frac{\text{litros (aire)}}{s} ; \text{ Litros de aire por segundo.}$$

5.9

$$1A = 1 \times 5.183 \times 10^{-6} \frac{\text{mol (H}_2)}{s} \times 8.3144 \frac{\text{KPa m}^3}{\text{Kmol K}} \times \frac{T(K)}{P(\frac{N}{m^2})} \times \frac{1 \text{Kmol}}{10^3 \text{mol}} \times \frac{10^3 \text{litro}}{1 \text{m}^3}$$

$$1A = \frac{T}{P} \times 4.309 \times 10^{-5} \frac{\text{litros (H}_2)}{s} ; \text{ Litros de hidrógeno por segundo.}$$

5.10

Los resultados en función de la corriente de la celda son mostrados a través de las ecuaciones 5.11 y 5.12.

$$V_{\text{aire}} = i_{\text{celda}} \times R s \times \frac{T}{P} \times 1.026 \times 10^{-4} \frac{\text{litros (aire)}}{s} ;$$

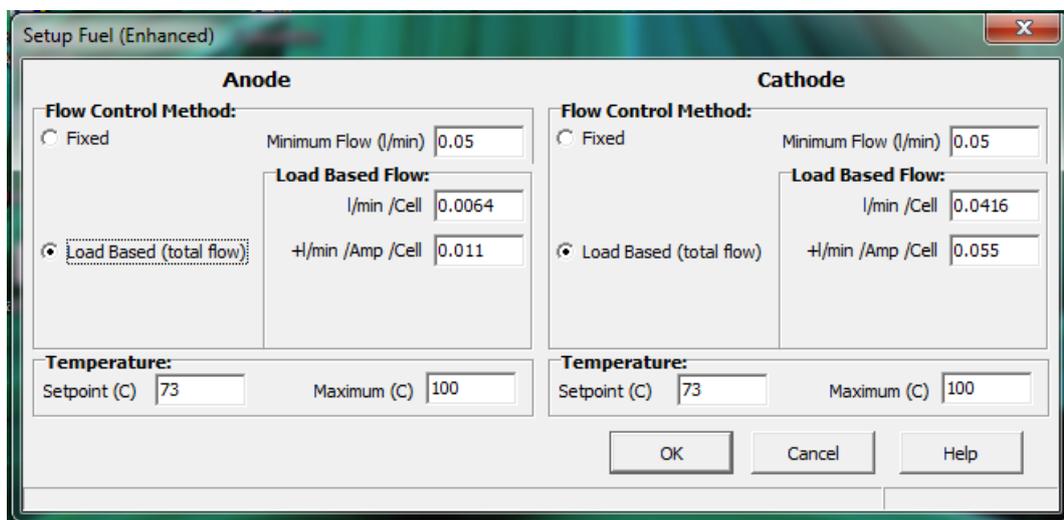
5.11

**Litros de aire por segundo para la celda @T (K), P (KPa).**

$$V_{H_2} = i_{celda} \times \frac{T}{P} \times 4.309 \times 10^{-5} \frac{\text{litros}(H_2)}{s}; \quad 5.12$$

**Litros de H<sub>2</sub> por segundo para la celda @T (K), P (KPa).**

En la figura 5.1 se presenta el modo de ingreso de los parámetros de funcionamiento del equipo



**FIGURA 5.1. PANTALLA DE ESTABLECIMIENTO DE PARAMETROS DE FUNCIONAMIENTO DEL COMBUSTIBLE.**

## **5.2 Escala de Parámetros de la Celda de Combustible para área activa, Corriente, Potencia y Número de Celdas.**

Este menú aparece al principio del programa que permite establecer los parámetros de funcionamiento de la celda.

El área superficial (surface area) es como su nombre lo indica el área superficial del electrodo en centímetros cuadrados.

La opción número de celdas en el compacto (Number of cell in stack) se utiliza para colocar el número total de celdas en el compacto y así calcular el voltaje promedio de la celda.

La opción temperatura de la celda (Cell Temperature) consigna controles de calefacción por refrigeración en el dispositivo.

Dependiendo del modelo, la alimentación de corriente alterna o señales de control de refrigeración se proporcionan a un conector en el panel frontal. Para proporcionar un límite de seguridad para un máximo de temperatura, el sistema se apagará si el valor de la temperatura máxima es excedido.

Las siguientes seis líneas de valores de entrada, ingresados al programa, cuya pantalla se muestra en la figura 5.2 son para

máximos y mínimos valores permitidos para corriente, voltaje y potencia medidas en amperios, voltios y Watts, respectivamente.

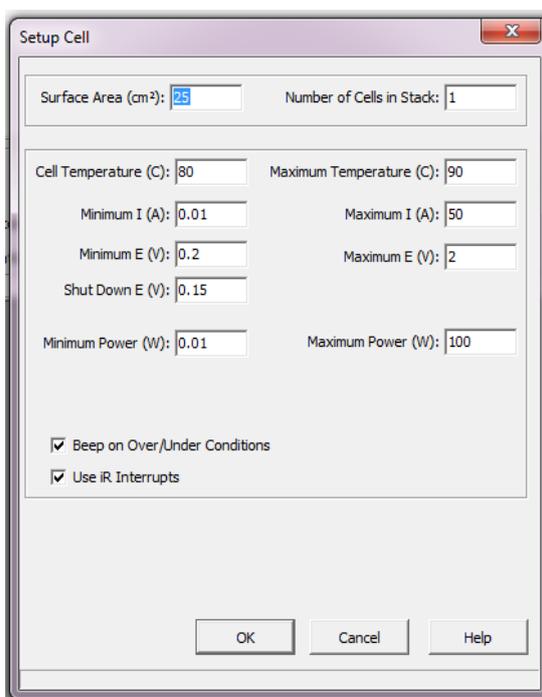
Si una medición pasa por encima de un máximo o por debajo de un mínimo, la celda de combustible reduce automáticamente la corriente o aumenta la tensión de la celda para evitar condiciones indeseables, tales como el colapso del voltaje de la celda.

La opción apagar voltaje (shut Down E (v)) es el voltaje de apagado en voltios, si la celda cae por debajo del voltaje de apagado, la celda de combustible apaga automáticamente la carga de combustible y temperatura. Esta opción es generalmente menor que el valor mínimo E (v).

Tanto el valor mínimo de E y el valor de apagado E pueden ajustarse a valores negativos de manera eficaz.

El interruptor de corriente técnico es usado para medir las pérdidas internas  $iR$  en la celda de combustible bajo prueba. Para deshabilitar las interrupciones, desactiva la casilla de interrupción  $iR$ . Así las interrupciones estén deshabilitadas sus valores pueden aparecer pero no serán válidos. Si la casilla presenta una  está marcada (Beep) la celda de combustible producirá una alarma

auditiva desde el altavoz de la computadora, para indicar que los valores mínimos o máximos se han excedido.



**FIGURA 5.2. PANTALLA DE ESTABLECIMIENTO DE PARAMETROS DE FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA.**

### **5.3 Control de Corriente-voltaje, Voltaje y Carga de la Celda de Combustible bajo Prueba.**

La celda de combustible tiene dos modos de control diferente, de fondo (background) y de experimentos (Experiments). El modo de fondo permite el control manual inmediato de las condiciones de la

celda. Los experimentos son usados para realizar una secuencia predefinida de eventos.

Cuando el sistema se inicia, inicialmente opera en modo de fondo. También vuelve a este modo cuando las secuencias de experimentos han concluido. Si las condiciones de fondo son cambiadas mientras una secuencia de experimento está en proceso o en curso las nuevas condiciones de fondo van a ser aplicadas después de que la secuencia sea completada.

### **5.3.1 Aplicar combustible (Background apply fuel.)**

Al utilizar en esta opción, se detiene el flujo de gas de purga y se encienden ambos gases reactantes. Una vez que los gases de combustible se activan este botón se vuelve rojo e inmediatamente se muestra el mensaje de para de combustible (Stop Fuel). Al aplicar nuevamente la opción este detendrá el flujo de combustible, y se activa el flujo de gas de purga, en otras palabras vuelve a su estado original. Si la carga está siendo aplicada, cuando se aplica la opción en parada de combustible, la carga será eliminada.

### **5.3.2 Aplicar carga (Background apply load.)**

Se debe tomar en cuenta que antes de activar este control que la celda de combustible este conectada a la carga y los cables sensores estén correctamente conectados, si esto no se cumple pueden resultar daños en la unidad de carga.

Al hacer clic en este botón, se habilita la carga de la celda de combustible. La carga no se puede activar a menos que el botón de flujo de combustible sea activado anteriormente, un mensaje de error dará lugar si se intenta aplicar la carga sin que el flujo de combustible este habilitado. Una vez que se aplica la carga el botón se vuelve rojo y se muestra el mensaje para de carga. Al hacer clic en este circuito se abrirá el circuito de carga y el botón regresa a su estado original.

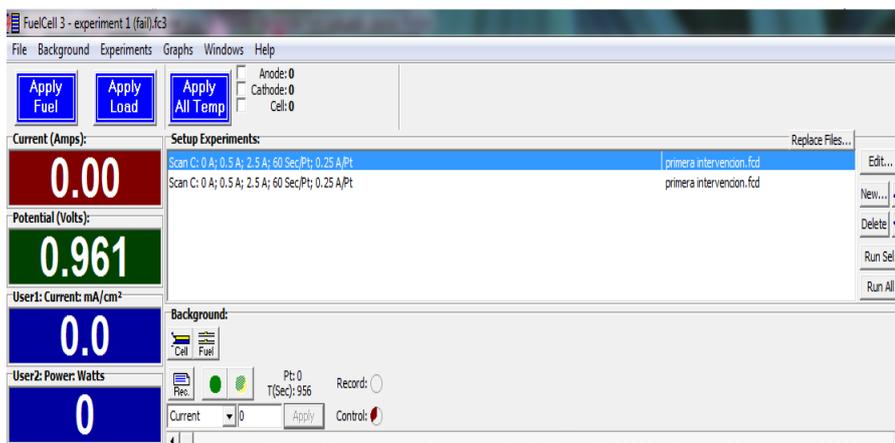
### **5.3.3 Aplique toda la temperatura (Background apply all temp.)**

Al utilizar la opción en este botón se aplican los valores de temperatura definidos en el “setup Cell” y “Setup Fuel”. Los

valores de temperaturas individuales pueden ser aplicados utilizando las casillas de verificación a la derecha del botón (figura 5.3).

Cuando cualquier temperatura es aplicada el botón se vuelve rojo y se muestra el mensaje para toda la temperatura (Stop All Temp.) Al usar la opción en este se aplicará la consigna de temperatura de espera definido en la pantalla de configuración.

El ingreso de valores de control de temperatura opcionales pueden ser usados para las líneas de calefacción de gas u otras aplicaciones donde los controladores adicionales necesitan seguir el punto de ajuste utilizado por los controladores principales.



**FIGURA 5.3. PANTALLA PRINCIPAL DE EQUIPO DE PRUEBAS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE**

#### **5.4 Monitoreo de desempeño en un amplio intervalo de tiempo.**

En la lista siguiente lista se describe el origen de cada tipo de valor de los parametros. Algunos valores se miden directamente y otros se calculan a partir de otros valores medidos.

Corriente (current):

A: corriente total medida

$\text{mA/cm}^2$ :  $A \times 1000 / \text{área de la celda}$

Potencia (power):

Watts:  $A \times \text{voltaje de celda}$

$\text{Watts/cm}^2$ :  $\text{Watts} / \text{área de la celda}$

Voltaje (potential):

Voltaje total del compacto (cell stack): voltaje total medido del compacto.

Cell Avg.: Stack / número de celdas en el compacto.

Anode (Ánodo): voltaje medido entre la referencia y la entrada de sensor del ánodo.

Cathode (Cátodo): Stack – ánodo.

iR Voltaje completo (Comp. Potential):

Stack: voltaje medido del stack completo mientras haya interrupción de corriente.

Voltaje promedio: (cell avg): compacto / número de celdas en el stack.

Ánodo (Anode): voltaje medido entre la referencia y la entrada de sensor del ánodo mientras hay interrupción de corriente

Cátodo (Cathode): Stack – ánodo.

iR Voltaje de caída (drop):

Stack: stack iR Comp. Potencial – potencial del compacto

Cell Avg: Stack / número de celdas en el stack.

ánodo (Anode): iR comp. Potencial – Anode Potencial

Cátodo (Cathode): Stack – ánodo.

iR resistens (mOhm):

Stack: stack iR Drop \*1000/corriente (A)

Cell Avg \*cm<sup>2</sup>: Stack \* área superficial / numero de celdas en el stack.

Anode: ánodo iR Drop \* 1000 / corriente (A)

Cathode: cátodo iR drop \* 1000/ corriente (A)

Cell:

Temp (°C): medida de la temperatura de la celda

Combustible en el ánodo (Anode Fuel):

Temp (°C): mitad de la temperatura del humidificador en el ánodo

Calculado RH%:

La humedad relativa es calculada por medio del humidificador y la temperatura de la celda usada  $RH = (VP \text{ humidificador}) / (VP \text{ cell})$

donde VP es la presión de vapor de agua saturado dado por:

Presión de vapor de agua (atm):

$$= 1.2282 \times 10^{-8}T^4 - 9.3703 \times 10^{-7}T^3 + 7.7644 \times 10^{-5}T^2 - 7.948 \times 10^{-4}T + 1.029 \times 10^{-2}$$

Flujo (flow (l/min)):

lectura de flujo del controlador de flujo de masa.

Señal de control (Control signals)

Las señales de control del registro de los valores de consigna para cada condición de control, no se miden los valores.

Ctrl status: 0=combustible apagado, carga apagada, 1=combustible encendido, carga apagada, 3=combustible encendido, carga encendida.

Ctrl mode: 0=Ctrl corriente; 1=Ctrl voltaje; 2 = Ctrl Potencia; 4 =

Ctrl iR voltaje Compensado

Ctrl value: Ajuste de control en Amperios, Voltios o Vatios.

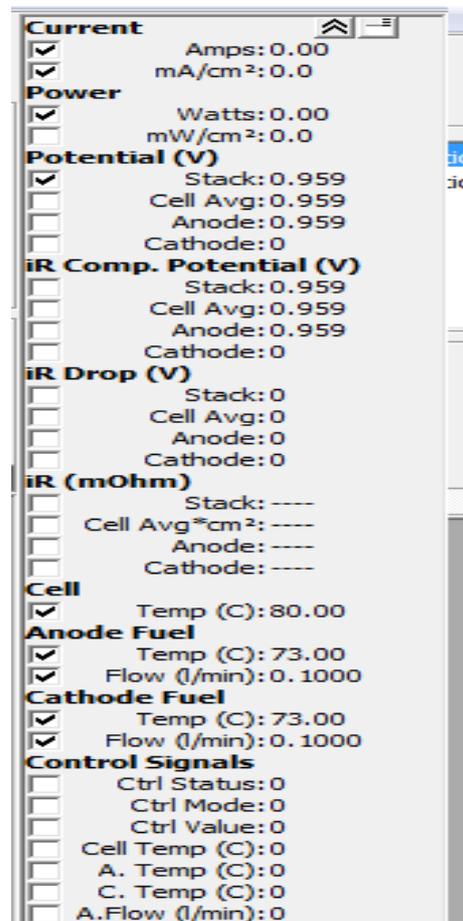
Cell temp: Ajuste de temperatura de la celda.

Temp: Ajuste de temperatura del ánodo.

Temp: Ajuste de temperatura del cátodo.

Temp: Ajuste de flujo del ánodo.

Temp: Ajuste de flujo del cátodo.



**FIGURA 5.4. PANTALLA DE CONTROLES DE SEÑAL**

## 5.5 Menú de Gráficas

El menú de gráficas es usado para modificar y crear gráficas. Para crear una gráfica se hace clic en gráfica (graph), se selecciona el eje “x” deseado, y luego se selecciona los valores del eje “y”.

Luego que la gráfica ha sido creada, esta puede ser modificada usando opciones de gráfica (graph | option).

### **5.5.1 Gráfica auto escala (Graphs | autoscale all)**

Esta opción permite autoescalas en todas las gráficas, esto indica que todos los puntos de información sean visibles. Gráficas individuales pueden ser escaladas usando la opción "Graph | option". Esta función puede acceder a esta función usando el keyboard.

### **5.5.2 Opciones de gráfica (Graph | Option)**

Cada gráfica tiene sus propias opciones que controlan la información. Para acceder a esta opción:

- Hacer clic derecho en la gráfica y seleccionar el botón menú

### **5.5.3 Configuración de gráfica (Graph | setup)**

Una amplia variedad de tipos de ejes X y Y están disponibles. El tiempo puede ser seleccionado en unidades de minutos, segundo, horas. Cada eje de las coordenadas del grafico puede ser mostrado en cualquier escala ya sea lineal o logarítmica.

Los valores mínimos y máximos definen los límites izquierdos y derecho de la gráfica. Una línea será dibujada y los valores seleccionados como el origen.

Etiquetas numéricas serán colocadas en la gráfica a intervalos especificados por la etiqueta.

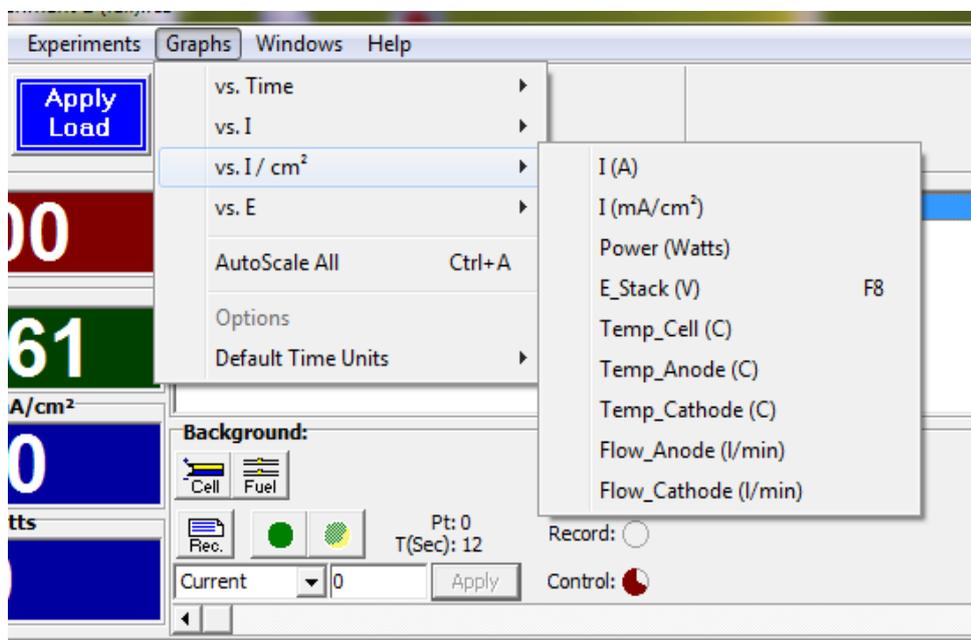
Se se selecciona mostrar cuadrilla (Display Grid) una línea cuadriculada completa se mostrará en lugar de las etiquetas.

Después de haber configurado la pantalla los ejes tendrán dimensiones fijas y no podrán mostrar toda la información completa. Para solucionar esto se puede re-escalar la gráfica si un dato no es visible.

#### **5.5.4 Auto desplazamiento de la gráfica (Graph | option | autoScroll)**

Con esta opción se puede crear un desplazamiento del eje X con una extensión constante. El tramo actual del eje X se mantendrá y el eje se desplazara a la izquierda con nuevos datos adquiridos para cambiar la duración de desplazar el eje x, se usa Graph | option | setup para seleccionar

manualmente seleccionar un rango de eje y luego seleccionar autoscroll. Para ampliar el eje y examinar datos con mayor detalle se debe aplicar la opción gráfico y mantener pulsado el botón del mouse, y arrastrar el mouse para seleccionar un área de datos. Los datos en el interior del rectángulo se expanden para llenar el gráfico.



**FIGURA 5.5. MENU DE GRAFICAS**

## 5.6 Archivo de datos y configuración de parámetros experimentales.

### Experimentos

Los experimentos se utilizan para definir una secuencia de eventos de adquisición de datos y de control. Una breve descripción de

cada experimento en secuencia se muestra en la lista de experimentos.

Se debe de tener en cuenta que la celda de combustible automáticamente añade sufijo "fcd" para archivos de datos, si el nombre no se especifica este será especificado como tutor uno.

Los siguientes tipos de experimentos están a disposición:

- Circuito Abierto (open circuit): mide el potencial a circuito abierto durante un periodo de tiempo especificado.
- Corriente constante (constant current): aplica corriente constante durante una cantidad de tiempo especificado.
- Voltaje Constante (constant volt): se aplica un voltaje constante durante una cantidad de tiempo especificado.
- Potencia Constante (constant power): se aplica una potencia constante durante una cantidad de tiempo especificado.
- Cambios en los parámetros de celda: cambiar los parámetros de definición de la celda y los límites de alarma.
- Cambio de parámetros en los reactantes: cambiar el flujo de combustible y las condiciones de humidificación.

Circuito Abierto.

Cuando el experimento se lleva a cabo los datos se guardan en un archivo específico en el archivo de datos, esto es particularmente útil si olvida el nombre de los archivos ya utilizados, antes de que comience el fuel cell system a realizar por primera vez en la lista de el experimento, se le advertirá si el archivo ya existe.

Cuando un experimento este en un bucle de repetición, se le avisara múltiples veces, los datos de cada repetición se pueden guardar en un único archivo o se guardan en archivos separados.

Setup Open Circuit Experiment

Data File:   Append

Comments:

When using a Repeat Loop:

Save in:  Save every n'th cycle:

**Experiment:**

Duration:

**Data Aquisition:**

**Method:**

Fixed Rate

delta-E

Time/Point (Sec):

**Termination:**

Use dV/dt    dV (Volts):     dt (Sec):

Use V <    V (Volts):

Use V >    V (Volts):

**Description:**

AutoPrint Graphs           

**FIGURA 5.6. PANTALLA DE CONFIGURACION DE LOS EXPERIMENTOS.**

# CAPÍTULO 6

## 6 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS TERMODINÁMICAS Y ELECTROQUÍMICAS PARA LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

### 6.1 Pruebas Termodinámicas y Electroquímicas con la Membrana Nafion 112-A

Para el primer ensamble de membrana (MEA), existente en Laboratorio de Fuentes Renovables de Energía ESPOL (Lab.FREE) la cual es llamada "Tipo A", fueron realizadas las primeras pruebas termodinámicas y electroquímicas con las siguientes especificaciones: Nafion 112 con capas de gas difusor de 0.4 mg Pt/cm<sup>2</sup> de platino en el cátodo y 0.2 mg Pt/cm<sup>2</sup> en el ánodo.

La nomenclatura usada es la siguiente para las temperaturas:

xyyyzz

Dónde:

xx Temperatura del ánodo (hidrógeno).

yy Temperatura de la celda.

zz Temperatura del cátodo (aire).

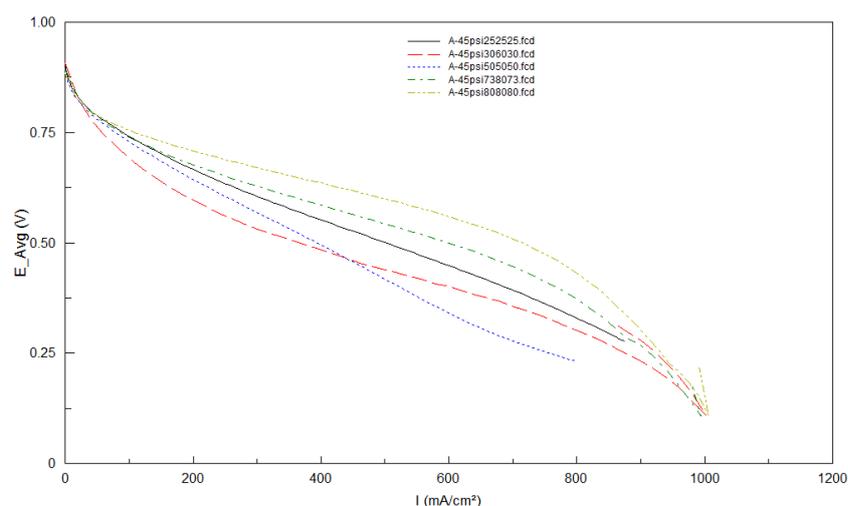
### 6.1.1 Obtención de las Gráficas a una Presión de 45, 55 y 65

psig y temperaturas de 25,25,25 °C; 50,50,50 °C; 73,80,73

°C; 30,60,30 °C; 80,80,80 °C.

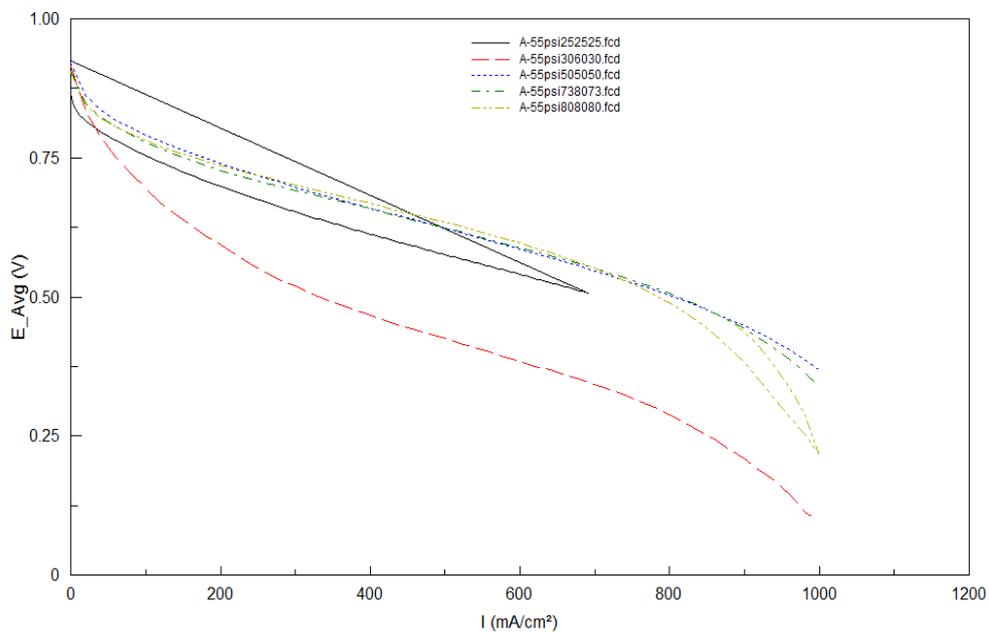
6.1.1.1 A continuación se muestra las gráficas 6.1, 6.2, y 6.3, que representa las curvas de polarización Voltaje Avg. (Voltios) vs densidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) de membrana a diferentes niveles de presión.

#### - Membrana A-45 psi.



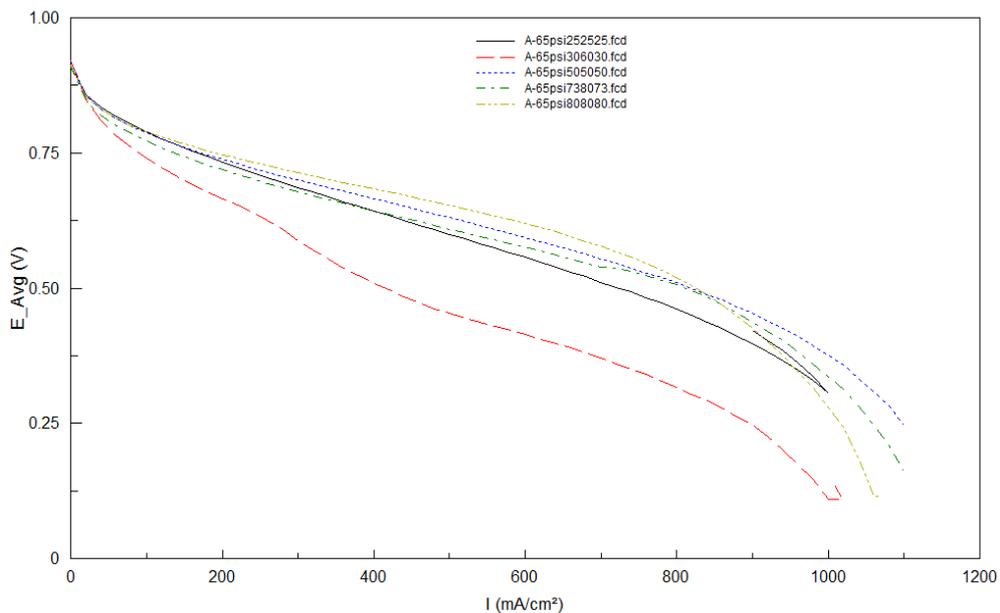
**GRÁFICA 6.1. CURVA DE POLARIZACIÓN MEMBRANA A-45PSI.**

- **Membrana A-55 psi**



**GRÁFICA 6.2. CURVA DE POLARIZACIÓN MEMBRANA A-55PSI.**

- **Membrana A-65 psi**



**GRÁFICA 6.3. CURVA DE POLARIZACIÓN MEMBRANA A-65PSI.**

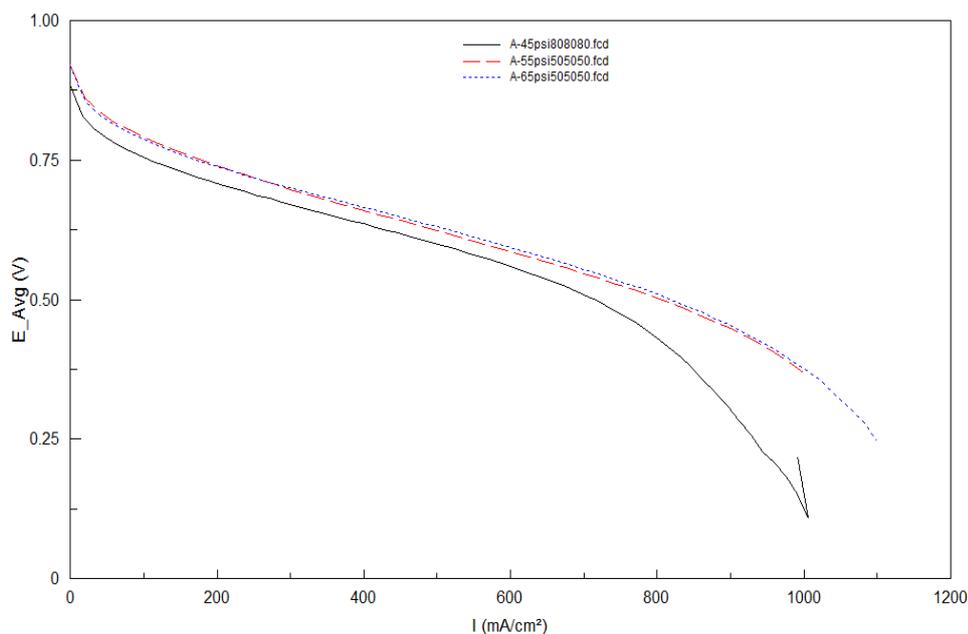
Es claro que la polarización de activación, ocurre a una densidad de corriente pequeña mientras que la polarización de concentración ocurre a una densidad de corriente alta.

El descenso lineal del potencial de la celda debido a las pérdidas por resistencia (óhmica) ocurre a una densidad de corriente intermedia y las operaciones prácticas de la celda de combustible son casi siempre localizadas dentro de la región de polarización óhmica.

Se puede observar en las gráficas que a una corriente de salida cero desde la celda de combustible el potencial de la celda actual es siempre menor que el potencial de celda idealizado. Esta diferencia de potencial está directamente relacionada a la diferencia de potencia químico entre el cátodo y ánodo.

Se han detallado curvas de polarización a diferentes presiones 45, 55 y 65 psi como base de trabajo para diferentes temperaturas de operación.

Las gráficas 6.1, 6.2, y 6.3, también muestran que la temperatura de operación influye de manera notable en el comportamiento de las celdas de combustible. El voltaje teórico de celda a circuito abierto varía en función de la temperatura, de manera que cuanto mayor sea ésta, mejores serán las características de tensión a la salida de la celda.

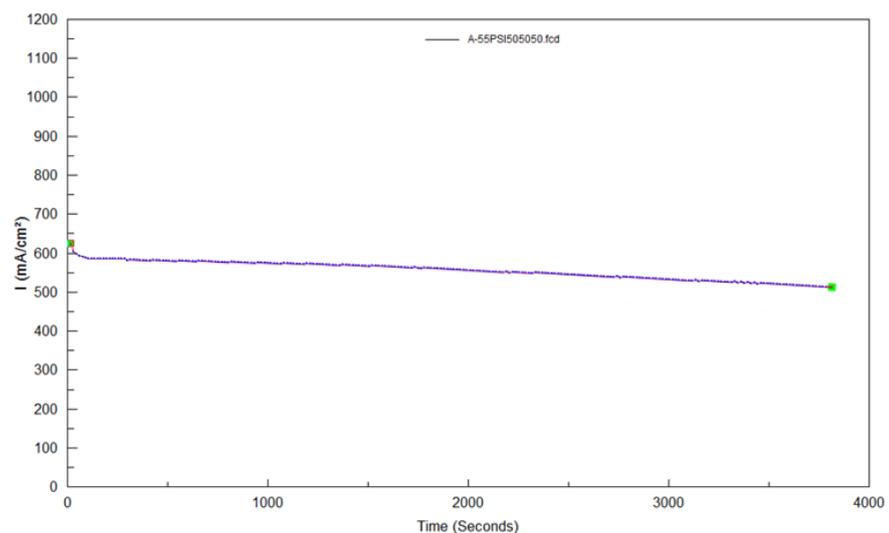


**GRÁFICA 6.4. CURVA DE POLARIZACIÓN PARA LAS CURVAS CON MEJOR DESEMPEÑO A DIFERENTES PRESIONES PARA LA MEMBRANA A-65PSI.**

Subsiguiente a las gráficas 6.1, 6.2, y 6.3, que son las curvas de polarización a diferentes presiones 45, 55, 65 psi.

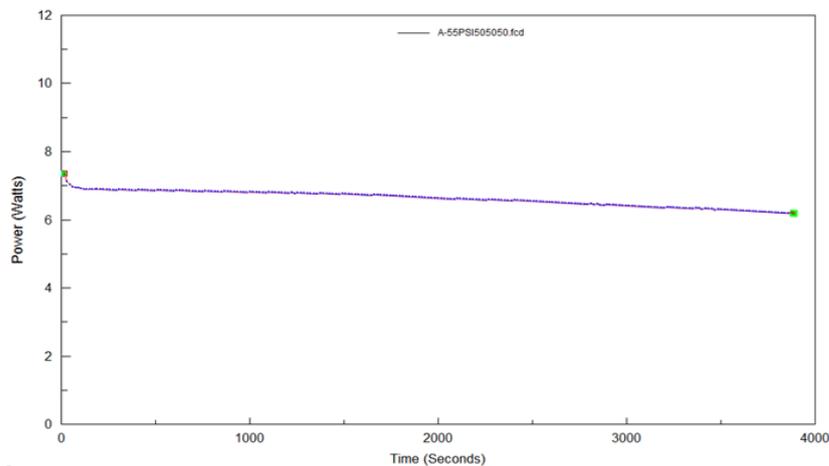
Se han unificado en una gráfica 6.4, las curvas más estables de polarización de las tres presiones trabajadas, para así obtener sus variaciones y sacar los mejores parámetros de presión y temperatura a las que operan las celdas de combustible.

### 6.1.1.2 Gráfica Densidad de Corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) vs Tiempo (s).



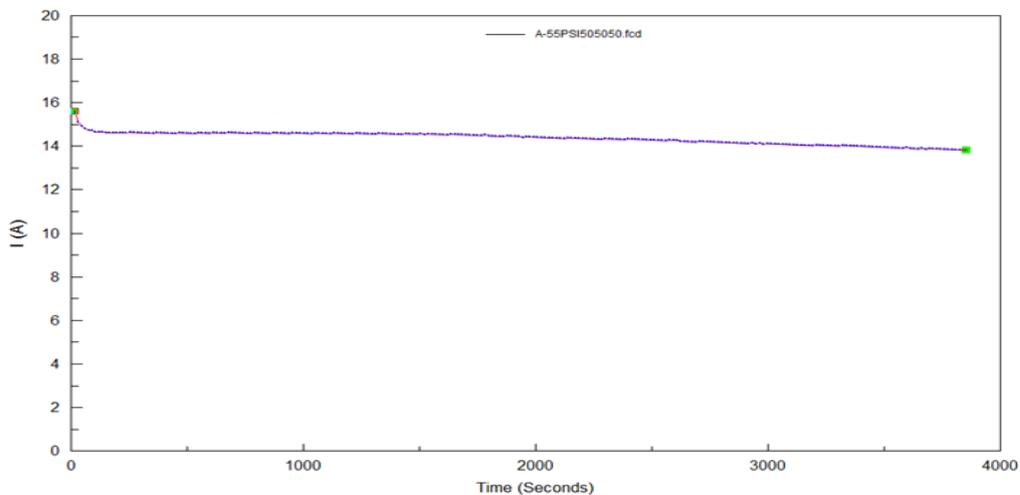
**GRÁFICA 6.5. DENSIDAD DE CORRIENTE DE LA CELDA VS. TIEMPO PARA LA MEMBRANA A-55PSI.**

### 6.1.1.3 Gráfica Potencia (Watts) vs. Tiempo (s)



**GRÁFICA 6.6. POTENCIA DE LA CELDA VS. TIEMPO PARA LA MEMBRANA A-55PSI**

#### 6.1.1.4 Gráfica Corriente (A) vs Tiempo (s)

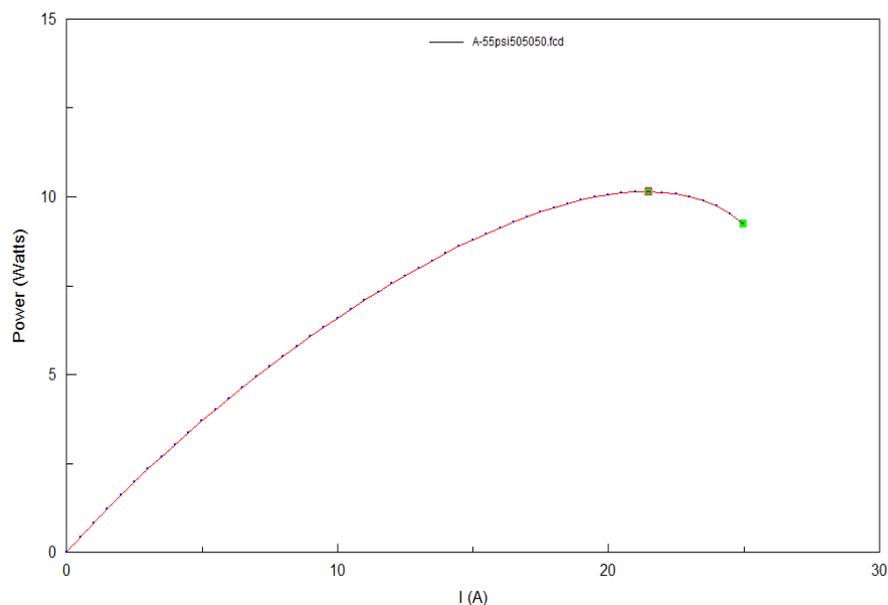


**GRÁFICA 6.7. CORRIENTE DE LA CELDA VS. TIEMPO PARA LA MEMBRANA A-55PSI**

Las gráficas 6.5, 6.6, y 6.7, son usadas para el análisis de la estabilidad de la membrana en el tiempo, pues estas

gráficas se obtuvieron bajo condiciones de máxima potencia y voltaje constante, Se observa que para la membrana A, los parámetros son afectados con mínimo descenso en potencia, densidad de corriente y corriente de la celda y esto se debe al desgaste propio de la membrana.

#### 6.1.1.5 Gráfica Potencia (Watts) vs. Corriente (A).

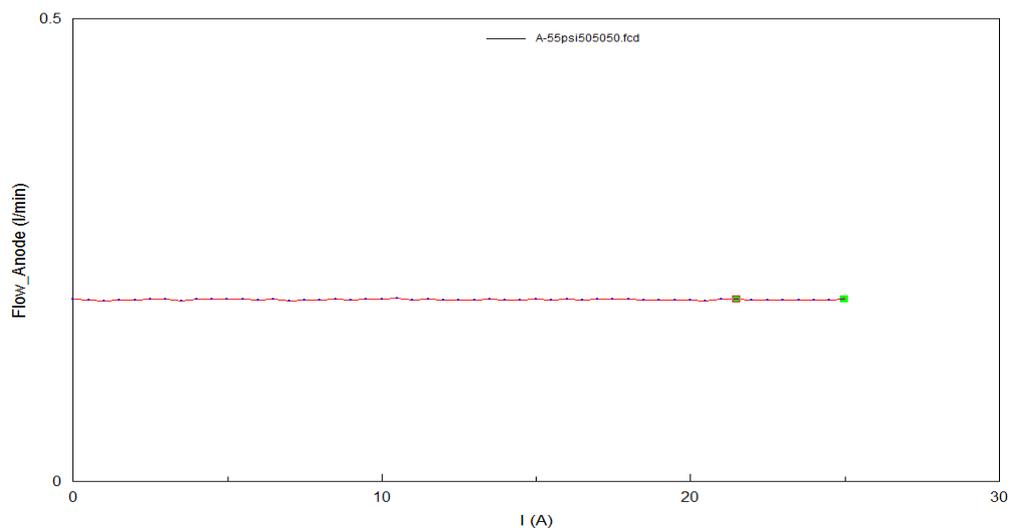


**GRÁFICA 6.8. POTENCIA DE LA CELDA VS. CORRIENTE PARA LA MEMBRANA A.**

En el estudio del comportamiento de las celdas de combustible, debe distinguirse los puntos de máxima potencia. Con el fin de obtener los parámetros correctos de

operación, interesará fijar el punto de funcionamiento de la celda de combustible con alta potencia. A partir del punto de trabajo seleccionado, se derivarán estrategias de control de interés. En la figura 6.8, potencia vs corriente, aparece la gráfica que representa la potencia más alta para las mejores condiciones de trabajo de la celda de combustible

#### 6.1.1.6 Gráfica flujo del reactante en el ánodo (l/min) vs corriente (A.)

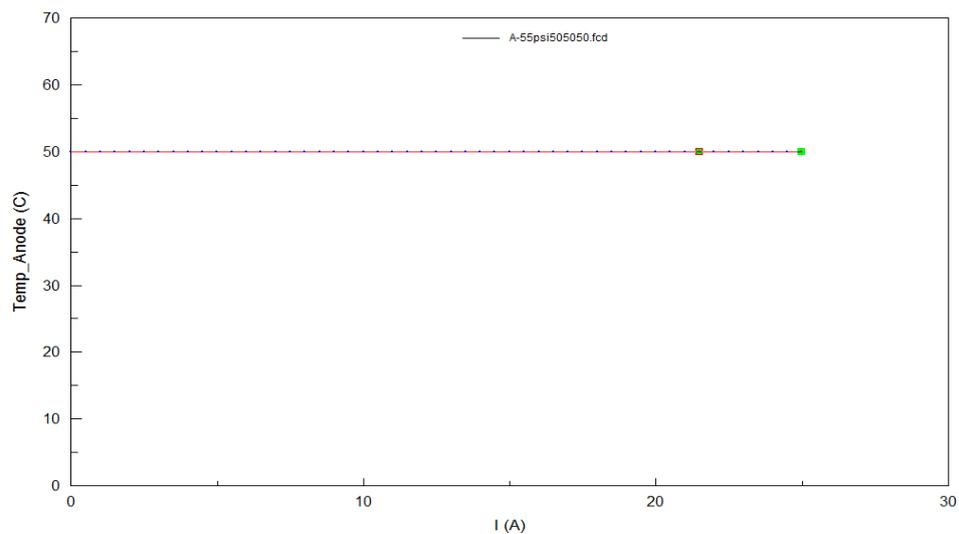


**GRÁFICA 6.9. FLUJO DE REACTANTE EN EL ANODO VS CORRIENTE DE LA CELDA PARA LA MEMBRANA A.**

Uno de los parámetros relevantes en las celdas de combustible es el flujo de combustible tal como se muestra en la figura 6.9, hacia el lado del ánodo, el mismo que debe

ser el más exacto para evitar las caídas de presión en densidades de corrientes altas por efecto de las pérdidas de concentración es decir por el flujo de masa de reactante, mostrada en la figura 6.9 que el flujo de combustible hacia el ánodo se mantiene constante con el incremento de la corriente.

#### 6.1.1.7 Gráfica Temperatura del humidificador (°C) vs corriente.



**GRÁFICA 6.10. TEMPERATURA DEL HUAMIDIFICADOR EN EL LADO DEL ÁNODO VS CORRIENTE DE LA CELDA PARA LA MEMBRANA A.**

La temperatura de la celda en el lado del ánodo, así como en el del cátodo es controlado por el humidificador, para altas

temperaturas como presentada en la gráfica 6.10, en esta la temperatura se mantiene constante, esto no ocurre si los reactantes trabajaran a bajas temperaturas, en este caso, las temperaturas de los reactantes no conseguirían mantenerse constantes ya que como es sabido dentro de la celda de combustible se producen reacciones electroquímicas que ocasionan disipación de calor y por ende un aumento de temperatura en el sistema.

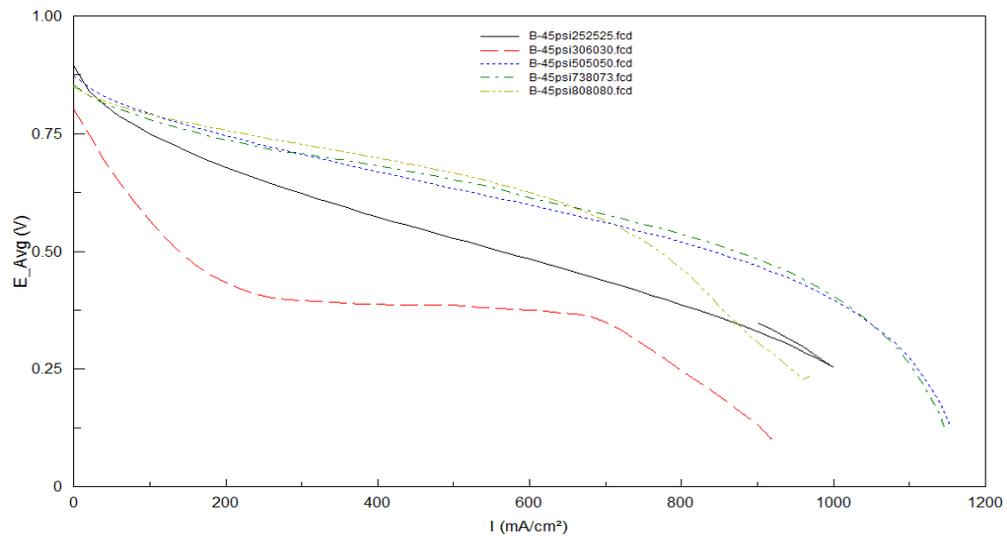
## **6.2 Pruebas termodinámicas y electroquímicas con la membrana Nafion112-B**

La primeras las pruebas termodinámicas y electroquímicas, se efectuaron con una membrana Nafion 112 utilizando capas de gas difusor de 1.0 mg Pt/cm<sup>2</sup> de platino en el cátodo y 0.4 mg Pt/cm<sup>2</sup> en el ánodo.

### **6.2.1 Obtención de las Gráficas a una Presión de 45, 55 y 65 psig y temperaturas de 25,25,25 ; 50,50,50 ; 73,80,73 ; 30,60,30 ; 80,80,80.**

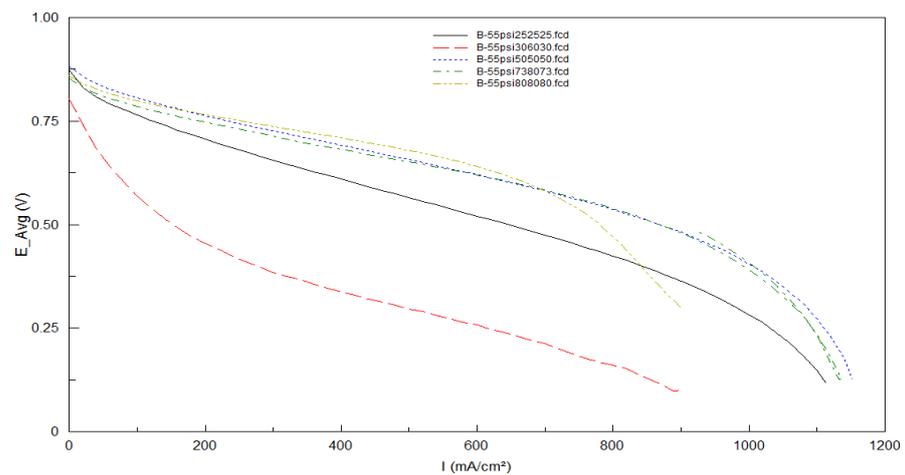
### 6.2.1.1 Gráfica Voltaje Avg. (voltios) vs densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>).

#### - Membrana B-45 PSI



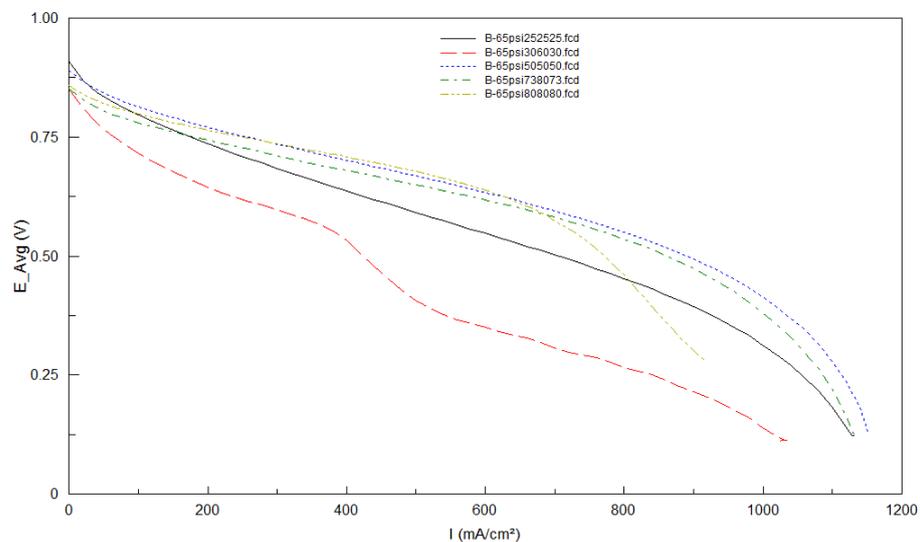
**GRÁFICA 6.11. CURVA DE POLARIZACIÓN MEMBRANA B-45PSI**

#### - Membrana B-55 PSI



**- GRÁFICA 6.12. CURVA DE POLARIZACIÓN MEMBRANA B-55PSI**

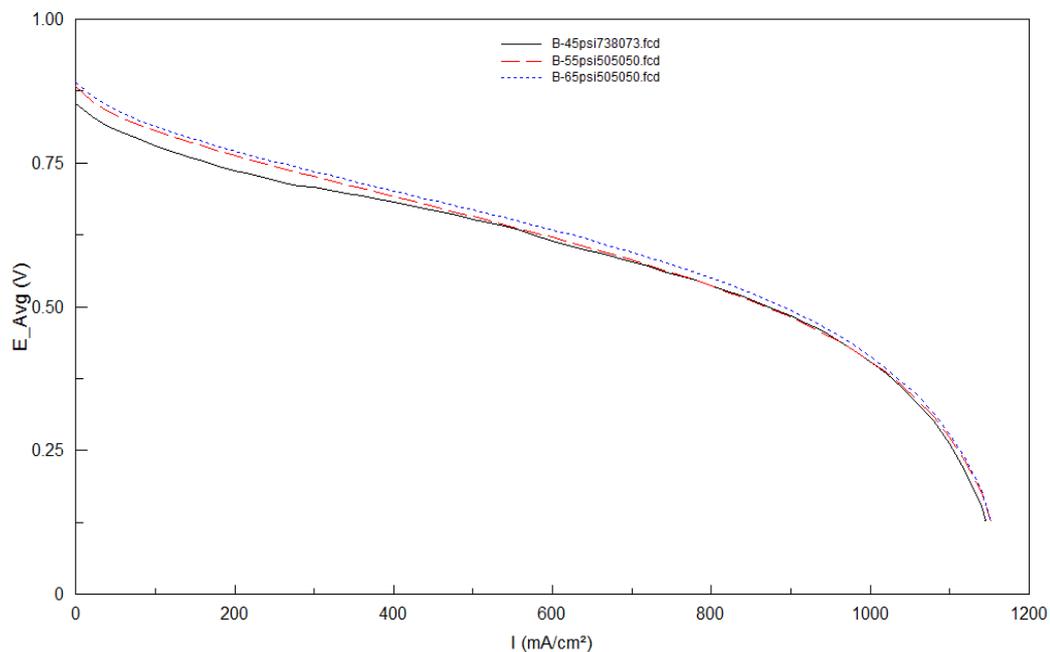
- **Membrana B-65 PSI**



- **GRÁFICA 6.13. CURVA DE POLARIZACIÓN MEMBRANA B-65PSI**

En las gráficas 6.11, 6.12, y 6.13, obtenidas con esta nueva membrana las polarizaciones de activación, resistivas y de concentración resultan ser menores.

El descenso lineal del voltaje de la celda ocasionado por las pérdidas óhmicas resultan ser menores en el rango de densidad de corriente intermedio.

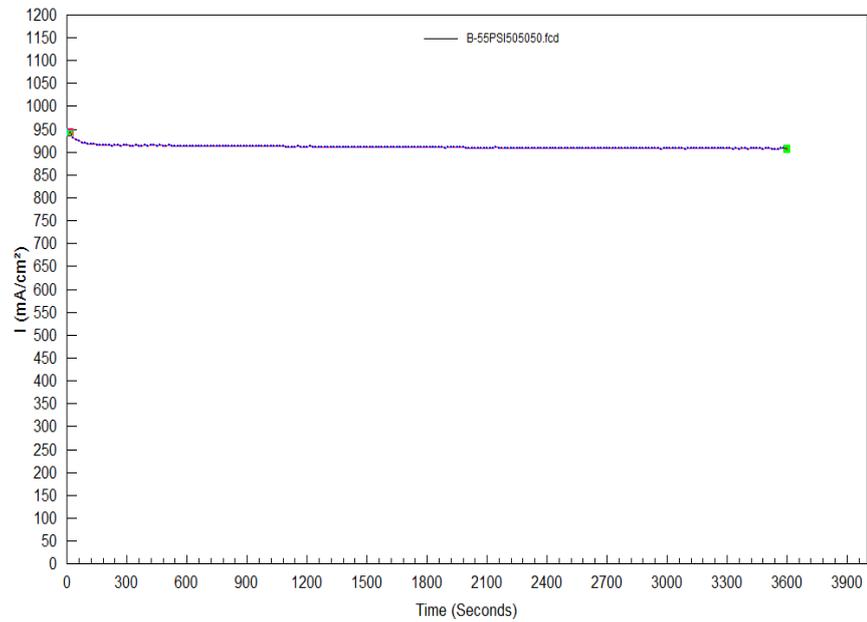


**GRÁFICA 6.14. CURVA DE POLARIZACIÓN MEMBRANA B SINTETIZADAS A VARIAS PRESIONES DE OPERACIÓN**

Al igual que en la membrana tipo A se unificaron en una gráfica 6.14, las mejores curvas de polarización para a diferentes presiones y temperatura para de esta forma obtener las mejores condiciones de operación para la membrana tipo B.

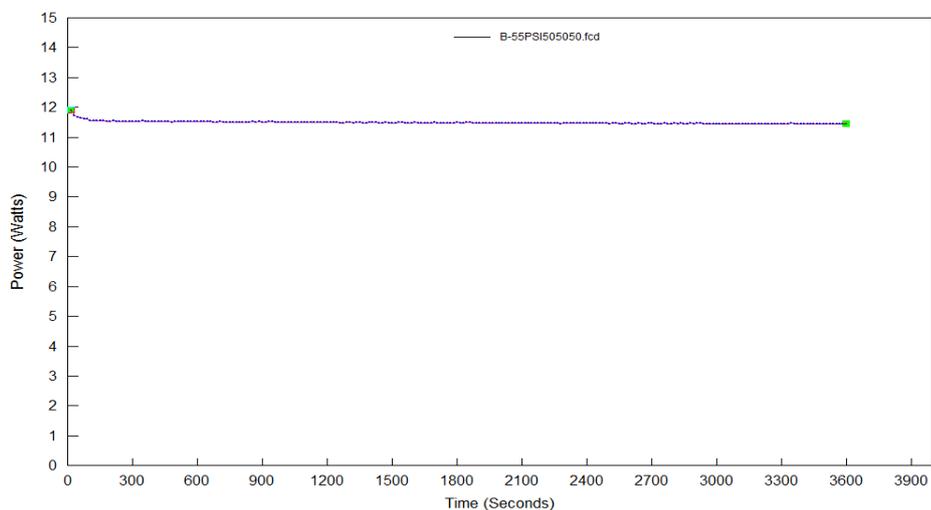
Se puede observar que la curva de polarización que mejor desempeño tiene es la de 65 psi a una temperatura de de 50, 50,50.

### 6.2.1.2 Gráfica Densidad de Corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) vs Tiempo (s)



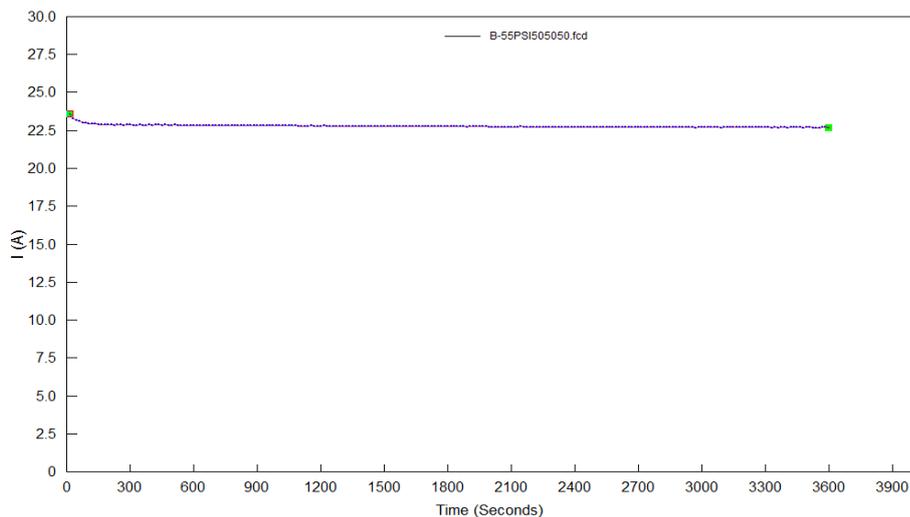
**GRÁFICA 6.15. DENSIDAD DE CORRIENTE VS TIEMPO MEMBRANA B**

### 6.2.1.3 Gráfica Potencia (Watts) vs Tiempo (s)



**GRÁFICA 6.16. POTENCIAL DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE VS TIEMPO PARA LA MEMBRANA B**

### 6.2.1.4 Gráfica Corriente (A). vs Tiempo (s)

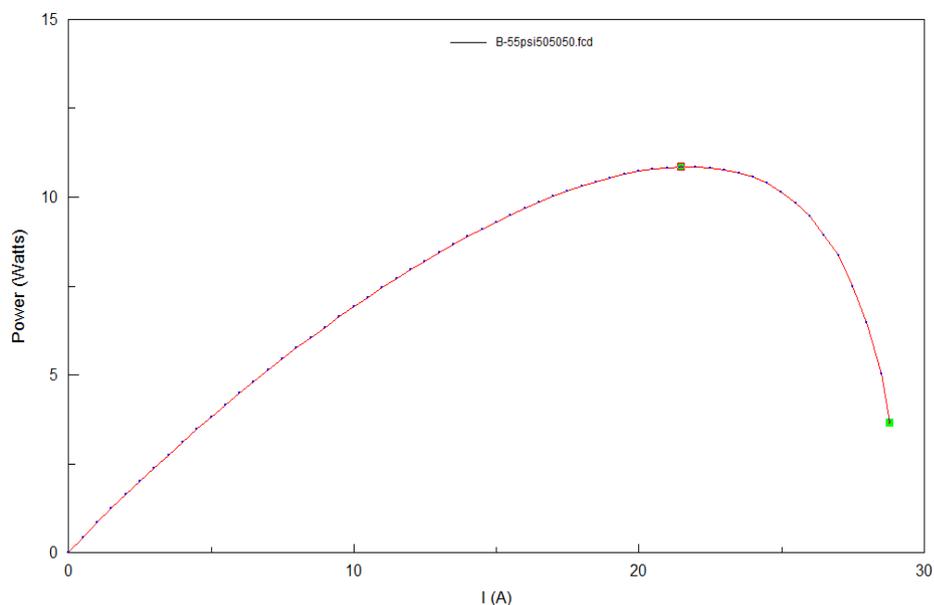


**GRÁFICA 6.17. CORRIENTE DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE VS TIEMPO PARA LA MEMBRANA B**

Se han obtenido las graficas 6.15, 6.16, y 6.17, parámetros de corriente, densidad de corriente, y potencia a un voltaje constante y condición de operación con mayor desempeño de la membrana, con el fin de observar la estabilidad de la misma. Aquí se observar que los parámetros de corriente, potencia y densidad de corriente son casi constantes en el tiempo.

Esto demuestra la estabilidad de la celda, lo cual es esperado pues es una membrana nueva.

#### 6.2.1.5 Gráfica Potencia (Watts) vs Corriente (A)

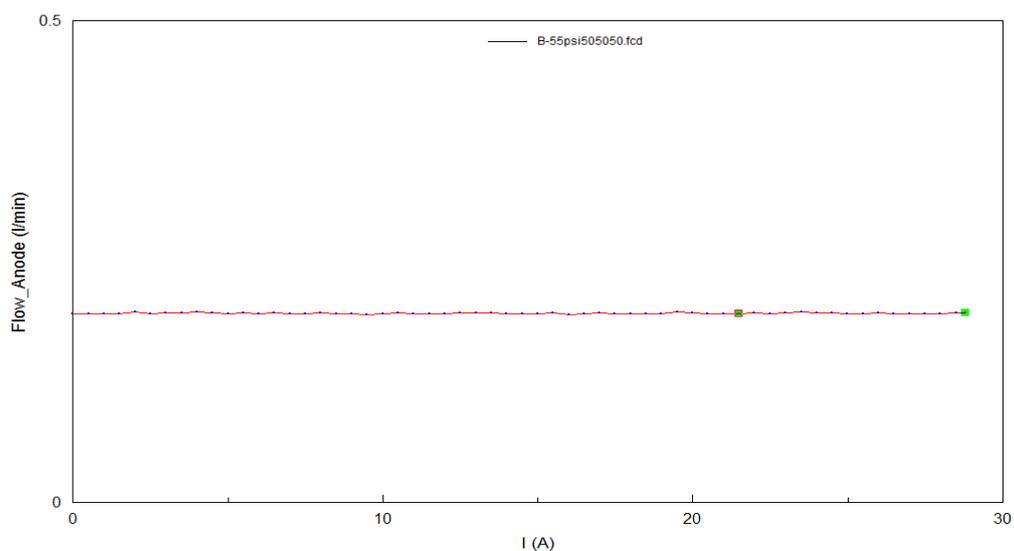


**GRÁFICA 6.18. POTENCIAL DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE VS CORRIENTE PARA LA MEMBRANA B**

La gráfica 6.18 muestra como el potencial de la celda de combustible incrementa con la corriente hasta un punto máximo, para luego descender por causa de la polarización de concentración.

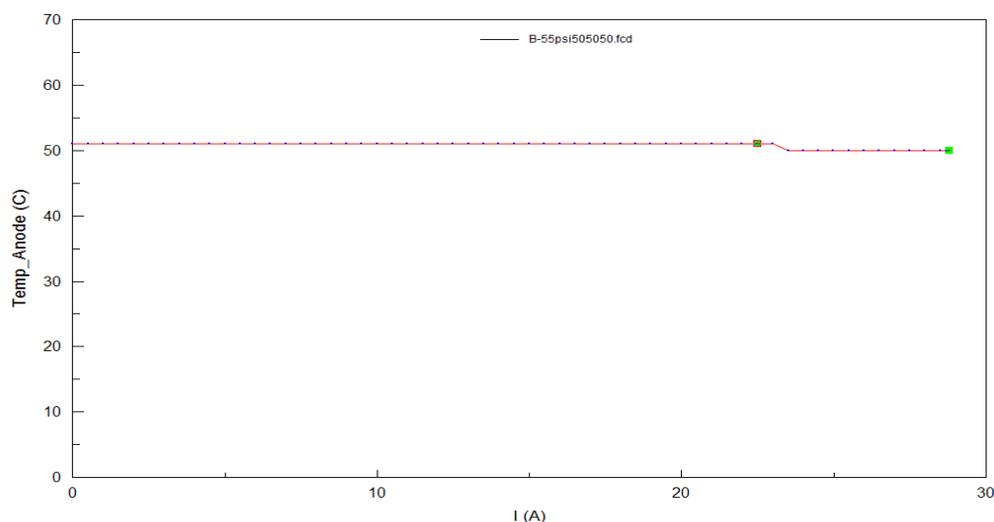
Esta gráfica es tomada bajo las mejores condiciones de operación de la membrana tipo B.

#### 6.2.1.6 Gráfica flujo del reactante en el ánodo (l/min) vs corriente (A)



**GRÁFICA 6.19. FLUJO DE REACTANTE EN EL LADO DEL ÁNODO VS CORRIENTE PARA LA MEMBRANA B**

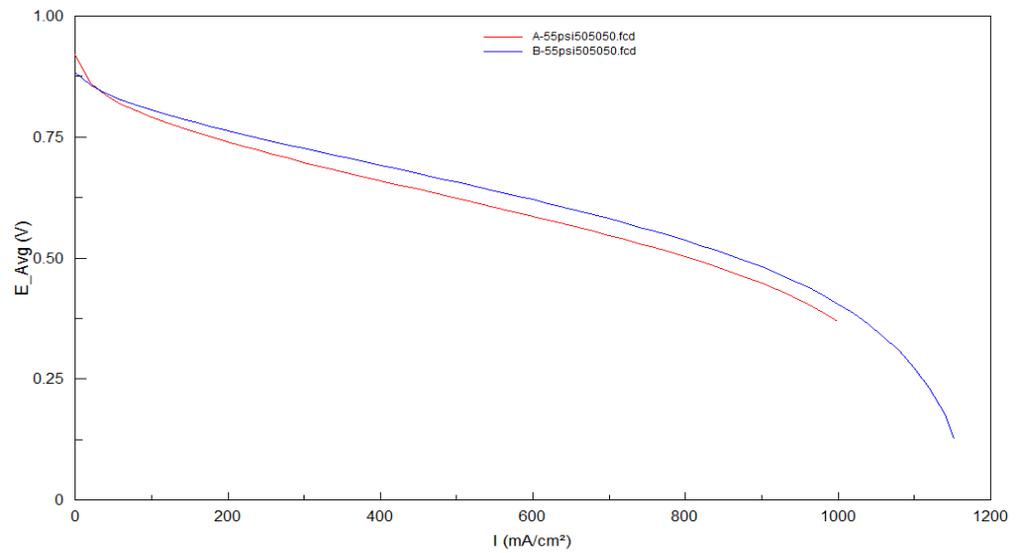
#### 6.2.1.7 Gráfica Temperatura del humidificador del Ánodo (°C) vs corriente.



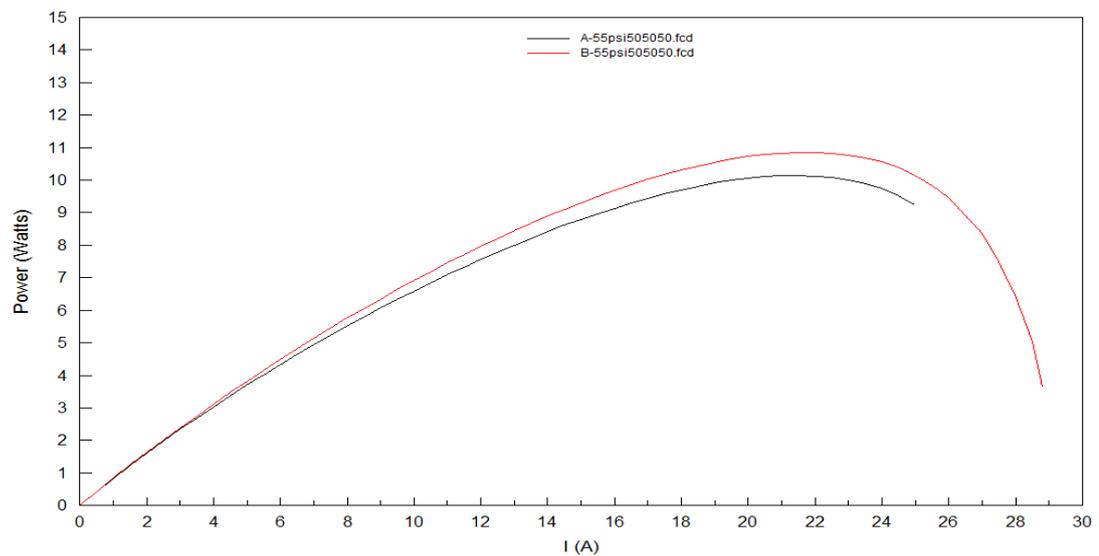
**GRÁFICA 6.20. TEMPERATURA DEL ÁNODO EN LA CELDA DE COMBUSTIBLE VS CORRIENTE PARA LA MEMBRANA B.**

Se puede observar en la gráfica 6.19 el flujo del reactante permanece constante con el incremento de la corriente. Del mismo se observa en la gráfica 6.20, la temperatura del ánodo, controlado por el humidificador, también permanece constante con el aumento de la temperatura, cabe recordar que la temperatura de los reactantes permanecen constantes si las temperaturas de operación son elevadas, pues como se indicó anteriormente para temperaturas bajas, este fenómeno no se manifiesta así. En la celda ocurren reacciones químicas que disipan calor e incrementan la temperatura.

### 6.3 Gráficas Generales de rendimiento de las celdas analizadas



**GRÁFICA 6.21. CURVA DE POLARIZACIÓN A LA PRESIÓN DE 55 PSI Y TEMPERATURAS 50,50,50.**



**GRÁFICA 6.22. POTENCIA DE LA CELDA VS CORRIENTE A LA PRESIÓN DE 55 PSI Y TEMPERATURAS 50,50,50.**

Se observa en la gráfica 6.21 y 6.22, que a una corriente de salida cero desde la celda de combustible el potencial de la celda actual decaen poco en comparación de la membrana A y la diferencia de potencia entre el potencial de celda idealizado y la actual es menor.

En las graficas 6.21 y 6.22, generales de potencia versus corriente y curvas de polarización se han demostrado los mejores parámetros de operación para la membrana tipo A y B con el fin de establecer diferencias y seleccionar la que mejor se comporta, es decir la que posea menores pérdidas de activación, pérdidas resistivas y de concentración. Como se observar la membrana que brinda mayor potencia es la membrana tipo B, del mismo modo se puede observar que la curva de polarización de la membrana tipo B resulta ser más estable y sus pérdidas de polarización son menor que la del tipo A.



# CAPÍTULO 7

## 7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 7.1 Análisis de resultados.

Después de haber elaborado las diferentes curvas de polarización a diferentes presiones y temperaturas para las dos membranas PEMFC's con las características antes detalladas, se seleccionaron las curvas más estables, tomando en cuenta las condiciones rentables de funcionamiento. Por ejemplo para curvas con trayectorias muy parecidas se ha seleccionado la de menor presión debido a que a mayores presiones ocurre un mayor consumo de reactante.

Las curvas de polarización seleccionadas fueron las que para la membrana tipo A que opera a una presión de 55 psi y temperaturas de 50°C en el lado del ánodo de la celda, al igual que en el lado del cátodo. Para la membrana tipo B con características catalizadoras superiores a la tipo A se ha seleccionando condiciones de operación de 55 psi y 50°C en la celda, el ánodo y el cátodo.

Seguidamente se procedió a establecer cuál de las dos membranas tienen un mayor desempeño.

Para membrana tipo B, con condiciones catalizadoras superior a la tipo A por su mayor contenido en mg de Platino del lado del oxígeno, se puede observar en la gráfica 6.21 y 6.22, un voltaje actual de 0.883 V y un voltaje mínimo de 0.127 V. Esta caída de tensión, es debido a las diferentes pérdidas de polarización.

También se observar que para esta membrana se obtuvo una densidad de corriente límite de 1151.6 mA/cm<sup>2</sup>.

Una máxima potencia de 10.83 Watts, se obtuvo con parámetros de voltaje y densidad de corriente de 0.481V y 899.8 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

Se Puede identificar claramente las tres etapas que afectan al desempeño de la celda de combustible: La primera etapa que es la polarización de activación comienza en un rango de tensión de 0.883V a 0.796V y una densidad de corriente de 0 a 120.18 mA/cm<sup>2</sup>, para luego pasar a la etapa lineal de polarización resistiva la misma que se encuentra en rango de voltaje y densidad de corriente intermedias, de 0.796V a 0.505V y de 120.18 a 859.8 mA/cm<sup>2</sup>. En la tercera etapa la polarización de concentración donde los limites de tensión son de 0.505 a 0.127V y de densidad de corriente son de 859.8 a 1151.6 mA/cm<sup>2</sup>.

La celda de combustible de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> con la membrana tipo B opera a un voltaje actual de 0.883V, y tiene una eficiencia de voltaje de 71.7% (=0.883V/1.23V), la eficiencia máxima por teoría es 83%. La eficiencia total para este voltaje asumiendo un 100% de eficiencia de corriente, es del 59.5% (=1\*0.717\*0.83). Este porcentaje es la máxima energía útil aprovechable que es transformada en electricidad mientras la energía restante (40.5%) es liberada como calor.

Para la membrana tipo A, mostrada en la gráfica 6.21 y 6.22, las tensiones a la que opera la celda de combustible con este tipo de

membrana, se observar que el voltaje actual es de 0.921V y en su valor más bajo que es de 0.369V.

La densidad de corriente a la que llega esta celda con membrana tipo A es de 999.8 mA/cm<sup>2</sup>.

Se obtuvo el punto más alto de potencia, que es del orden de 10.14 W inferior a la potencia obtenida con la membrana tipo B.

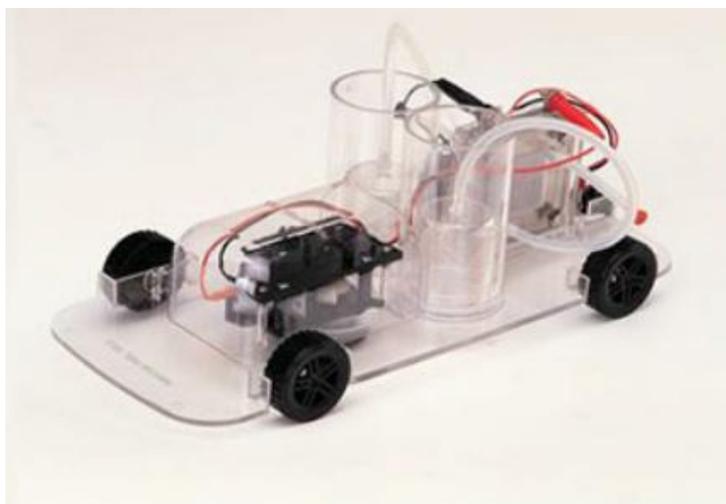
Los parámetros de tensión y densidad de corriente en los que se presenta las polarizaciones de activación, resistivas y de concentración son determinados a través de la gráfica 6.21. Por ejemplo para la etapa de activación los parámetros son de voltaje son de 0.921 V a 0.369 V y de densidad de corriente de 0 a 99.94 mA/cm<sup>2</sup>, después se presenta la etapa de polarización óhmica la misma varia de 0.791 a 0.472 voltios y de densidad de corriente de 99.44 mA/cm<sup>2</sup> a 859.8 mA/cm<sup>2</sup>. Por último se presenta la etapa de pérdida por concentración o pérdidas por flujo de masa, en un rango de 0.472 a 0.369 voltios y de 859.8 mA/cm<sup>2</sup> a 999.8 mA/cm<sup>2</sup> de densidad de corriente

La celda de combustible de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> con la membrana tipo A opera a un voltaje actual de 0.921V, tiene una eficiencia de voltaje de

74.8% ( $=0.921\text{V}/1.23\text{V}$ ). La eficiencia total para este voltaje, asumiendo un 100% de eficiencia de corriente, es del 62.14% ( $=1*0.748*0.83$ ). Este 62.14% es la máxima energía útil aprovechable que es transformada en electricidad mientras la energía restante (35.86%) es liberada como calor.

## 7.2 Aplicaciones de las Celdas de Combustible.

Con los datos obtenidos de potencia máxima para cada una de los experimentos, 10.14 watts en la membrana tipo A y 10,83 watts en la membrana tipo B, se puede obtener la energía suficiente para mover pequeño vehículo.



**FIGURA 7.1. CARRO PROPULSANDO POR CELDAS DE HIDRÓGENO**

El vehículo inteligente con celda de combustible es una demostración activa de cómo el hidrógeno puede ser almacenada y utilizada para la generación de energía. Usando la celda de combustible PEM junto con un kit de hidrógeno se puede producir y almacenar energía para impulsar el vehículo e incluso se podría también obtener el encendido de las luces. El tanque de almacenamiento de hidrógeno se llena en aproximadamente un minuto y medio cuando la pila de combustible se ejecuta en modo electrolizador y tiene una duración de unos 10 a 15 minutos en un tanque lleno al operar en el modo de celda de combustible. Se utiliza la celda de combustible reversible para producir hidrógeno de forma segura.

# CAPÍTULO 8

## 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 8.1 Conclusiones.

- La investigación y desarrollo de las celdas de combustible esta actualmente enfocada en reducir los costos de los materiales en conjunto con la optimización del diseño de la celda de combustible para mejorar el rendimiento y durabilidad. Para lograr el rendimiento requerido y las más valiosas metas, hay una fuerte necesidad de identificar, entender, controlar, predecir, y optimizar varios parámetros termodinámicos, Cinéticos y de procesos de transporte que ocurren durante la operación de la celda de combustible.

- La optimización de la tecnología de celdas de combustible no se logrará mediante análisis experimental solamente debido a la gran cantidad de procesos complejos e interdependientes y la relación de estructura, desempeño, y propiedades involucradas. El modelado de las celdas de combustible se utiliza para reducir el tiempo y costo de desarrollo y para aumentar la comprensión científica de esta compleja tecnología, facilitando la identificación de los parámetros críticos que tienen el mayor impacto en el rendimiento.
- El fenómeno crossover de combustible y cortocircuitos internos son esencialmente equivalentes. El cruce de la molécula de hidrógeno que resulta en la pérdida de 2 electrones es la misma que la pérdida que ocurre a partir de la conducción de 2 electrones desde el ánodo hasta el cátodo. Un Crossover de combustible actual  $1-2 \text{ mA/cm}^2$  puede ser aceptable si la densidad de corriente de funcionamiento del sistema es de alrededor de  $400 \text{ mA/cm}^2$ .
- El soporte de carbono mejora la conductividad electrónica y proporciona mejores dispersiones de platino.

- El cátodo es susceptible a la inundación de agua, reduce significativamente la tasa de transferencia de oxígeno y a su vez una baja concentración disponible para la reducción, causando severas polarizaciones de concentración.
- Se establece que las capas del gas difusor son relevantes en el desempeño de la celda de combustible pues la velocidad de reducción del oxígeno es mucho más rápida que en el caso de la membrana A y esto se debe a los mg de Pt. extras en el lado del cátodo.
- Es conveniente tener en cuenta la primera ley de las celdas de combustible, la cual declara que “No se puede cambiar solo un parámetro en una celda de combustible, el cambio de un parámetro provoca variaciones en al menos otros dos, y por lo menos uno de ellos tiene el efecto contrario al que se espera.”
- Después de varios experimentos manipulando el flujo de los reactantes en función de la corriente requerida, la temperatura y presión de operación, se establece que los parámetros más convenientes de trabajo de flujo de los reactantes es de 0.2 l/min en el ánodo y 1.362 l/min en el cátodo.
- En general un aumento en la presión de los reactantes favorece en la distribución del combustible y del oxidante, además de la eliminación de los productos, pero puede disminuir el

rendimiento general del sistema o comprometer la integridad física de los materiales.

## **8.2 Recomendaciones.**

- No es recomendable trabajar a altas temperaturas, los rangos de operación de las membranas poliméricas como Nafion son de 50°C a 90°C, a partir de 80°C las temperaturas son consideradas altas y en la práctica no se debe trabajar en los límites, teniendo en cuenta, que conforme aumenta la temperatura de operación, el voltaje y la potencia se van reduciendo, por lo que se recomienda contar con un dispositivo que mantenga la temperatura de operación constante.
- Para obtener datos y parámetros con mayor precisión se recomienda tomar valores con pequeños intervalos de tiempo, así se logra una mayor obtención de datos confiables.
- Para la puesta en marcha del equipo Fuel Cell Test System 850e es de carácter obligatorio contar con el equipo de seguridad necesario para el trabajo con los reactantes, es decir contar con al menos dos detectores de partículas de hidrógeno

en el ambiente uno cerca de la celda y el otro en su parte posterior.

- Es muy importante utilizar cables cortos, de baja resistencia para la conexión a la celda de combustible, estos cables de baja resistencia deben ser utilizados para colocar los colectores de corriente a los cables de carga del ánodo y el cátodo, si los cables no son los adecuados se reducirá el rendimiento del equipo (los cables cortos son utilizados para eliminar la inductancia parasita y mejorar la precisión de medición) .
- Para un mantenimiento optimo del equipo Fuel Cell Test System 850e es necesario usar agua según la Norma ASTM Tipo I (18M $\Omega$ -cm de mínima resistividad) la misma que debe ser drenada luego de finalizar cada practica, el almacenamiento innecesario ocasiona corrosión y daños severos a tuberías, válvulas y en general el rendimiento de la celda de combustible.
- Se recomienda adquirir el accesorio de llenado automático para que de esta manera no se interrumpa los experimentos que corriéndose encuentren desarrollándose por falta de humedad en la membrana.

- Dejar por lo menos 12 pulgadas de espacio detrás de la parte trasera de la unidad para asegurar el flujo de aire no restringido. El aire refrigerante es tomado bajo el casco y desde la parte trasera del casco. No obstruir el flujo de aire alrededor del borde inferior del casco. No poner este instrumento en la campana extractora de humos y evitar cualquier atmósfera corrosiva.
- Una vez concluida la práctica con el equipo Fuel Cell Test System 850e se recomienda esperar al menos 15 minutos desde el último experimento realizado para proceder al apagado total del mismo, esto dará paso al purgado total de cañerías de ánodo y cátodo.
- Se recomienda trabajar con personal calificado, entrenado o con experiencia en el manejo de operación de celdas de combustible. Del mismo modo se recomienda ante cualquier inquietud mantener comunicación o contacto con los proveedores del equipo Fuel Cell Test System 850e.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Xianguo Li. Principles of Fuel Cells. Editorial Taylor & Francis Group, LLC. New York, 2006.
2. S.M. Javaid Zaidi, Takeshi Matsuura. Polymer Membranes for Fuel Cells. Springer science+Business Media, LLC. 2009
3. Colleen S. Spiegel. Spiegel. Designing & Building Fuel Cells. McGraw-Hill Companies. United States of America, 2007.
4. Smith, Matt, Kevin Cooper, Derek Johnson, and Louie Scribner. 'Comparison of fuel Cell Electrolyte Resistance Measurement Techniques'. Fuel Cell Magazine, April/May2005.
5. SHRIVER, D.F; ATKINS, P.W; LANGFORD, C.H. "Química Inorganica. Vol 1" Segunda Edición. Reverte. 1997.
6. Matthew M. Mench. Fuel Cell Engines. Published by John Wiley & Sons. Inc., Hoboken, New Jersey.
7. FuelCell Addendum - Gas Stoichiometry Constants  
<http://www.scribner.com/images/addendums/FuelCell%20Addendum%20-%20Calculation%20of%20Gas%20Stoich%20Constants.pdf>
8. James Larminie, Oxford Brookes University. Fuel Cell Systems Explained. , Second Edition, UK
9. Advanced products for electrochemical research, United States;  
<http://www.scribner.com/850e-multi-range-fuel-cell-test-system.html>

10. Scribner. Experimental Methods and Data Analyses for Polymer Electrolyte Fuel Cells.pdf
11. K. D. KREUER. "On the Development of Proton Conducting Polymer Membranes for Hydrogen and Methanol Fuel Cells". *Membrane Science* .185,29-39(2001).
12. Christchurch Agency for Energy, California;  
<http://energy.gov/articles/fuel-station-future-innovative-approach-fuel-cell-technology-unveiled-california>
13. Manual de gases INDURA - © INDURA S.A., Industria y Comercio  
Inscripción en el Registro de Propiedad Intelectual N° 67.127.
14. Celdas de combustible. Hidrógeno 1, Ramón Elías , Claudio JARA  
[http://web.ing.puc.cl/~power/alumno10/celdas/1\\_tipos.html](http://web.ing.puc.cl/~power/alumno10/celdas/1_tipos.html)

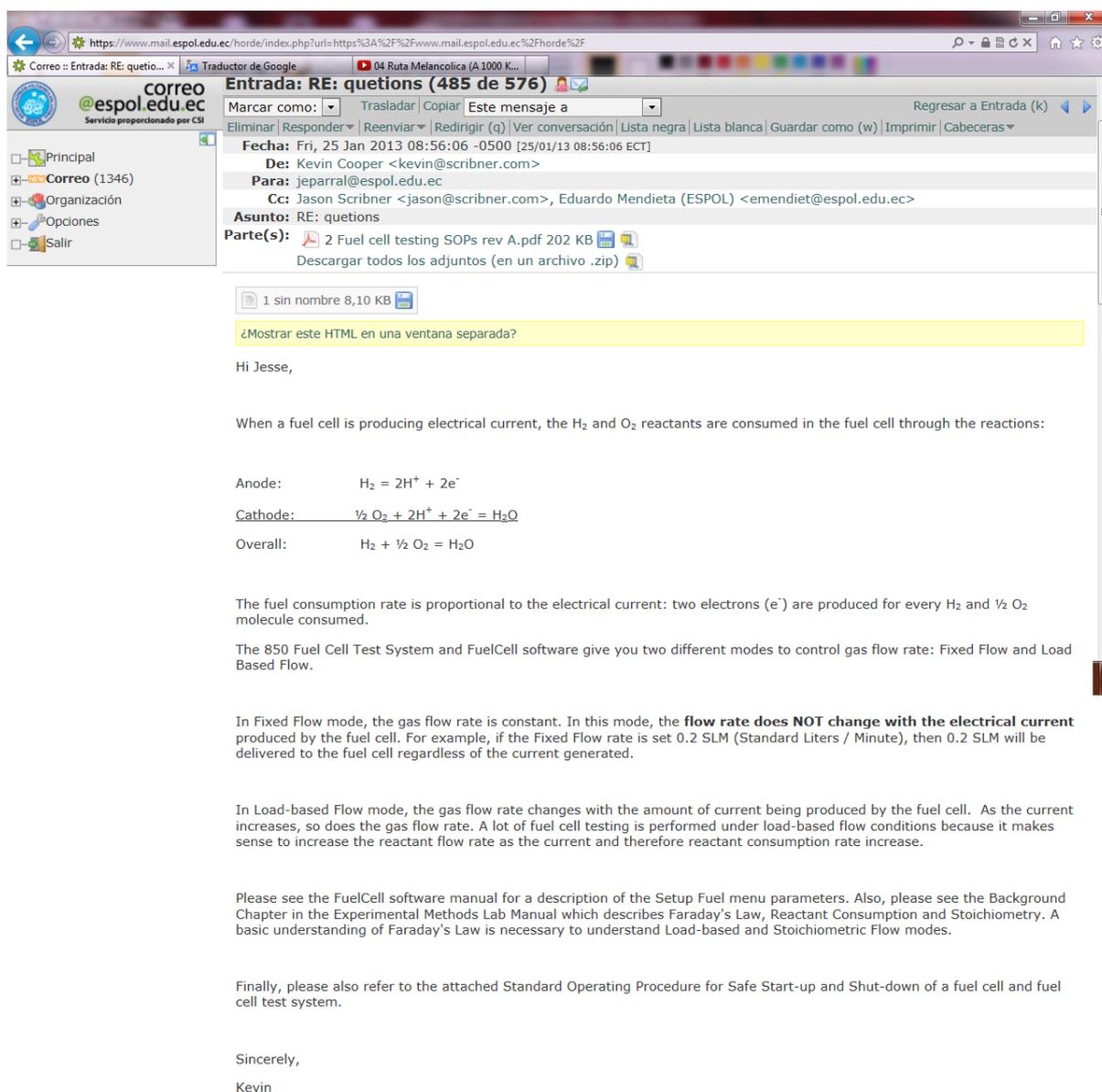
# ANEXOS

## Orden de compra de la membrane Nafion 112 a Fuel cell store.

 <b>FuelCellStore</b> An eQuality Store		<b>Fuel Cell Store</b> 9051 Siempre Viva Road, Bldg. 6, Suite A-B San Diego, CA 92154 <a href="http://www.fuelcellstore.com/">http://www.fuelcellstore.com/</a>		ORDER DATE: 1/29/2013
<b>BILL TO:</b> jeese.parrales ESPOL km. 30.5 via perimetral guayaquil, guayas NA EC Tel: 593-2449176 E-mail: jeparral@espol.edu.ec		<b>ORDER ID: 7918</b>		
<b>SHIP TO:</b> Jeese Parrales ESPOL 317 calle 49 st, apartment 1 Union city, NJ 07087 E-mail: jeparral@espol.edu.ec Tel: 2013286601 Fax: 2018640386		CUSTOMER ID: 5285		
		SHIPPED VIA: UPS Next Day Air		
		PAYMENT METHOD: Credit Card (VirtualMerchant)		
<b>QTY</b>	<b>SKU - DESCRIPTION</b>	<b>UNIT PRICE</b>	<b>TOTAL</b>	
1	597610 - 5L HP Self-Humidifying MEA 25cm <sup>2</sup>	\$145.00	\$145.00	
		SHIPPING:	\$106.18	
		TAXES:	\$0.00	
		<b>ORDER TOTAL:</b>	<b>\$251.18</b>	

Taskbar: 23:10 29/01/2013

## Comunicación continua con el Phd. Kevin Cooper.



correo @espol.edu.ec Servicio proporcionado por CSI

Entrada: RE: quetions (485 de 576)

Marcar como: Trasladar Copiar Este mensaje a Regresar a Entrada (k)

Eliminar Responder Reenviar Redirigir (q) Ver conversación Lista negra Lista blanca Guardar como (w) Imprimir Cabeceras

Fecha: Fri, 25 Jan 2013 08:56:06 -0500 [25/01/13 08:56:06 ECT]

De: Kevin Cooper <kevin@scribner.com>

Para: jeparral@espol.edu.ec

Cc: Jason Scribner <jason@scribner.com>, Eduardo Mendieta (ESPOL) <emendiet@espol.edu.ec>

Asunto: RE: quetions

Parte(s): 2 Fuel cell testing SOPs rev A.pdf 202 KB Descargar todos los adjuntos (en un archivo .zip)

1 sin nombre 8,10 KB

¿Mostrar este HTML en una ventana separada?

Hi Jesse,

When a fuel cell is producing electrical current, the H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> reactants are consumed in the fuel cell through the reactions:

Anode:  $H_2 = 2H^+ + 2e^-$

Cathode:  $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$

Overall:  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$

The fuel consumption rate is proportional to the electrical current: two electrons (e<sup>-</sup>) are produced for every H<sub>2</sub> and ½ O<sub>2</sub> molecule consumed.

The 850 Fuel Cell Test System and FuelCell software give you two different modes to control gas flow rate: Fixed Flow and Load Based Flow.

In Fixed Flow mode, the gas flow rate is constant. In this mode, the **flow rate does NOT change with the electrical current** produced by the fuel cell. For example, if the Fixed Flow rate is set 0.2 SLM (Standard Liters / Minute), then 0.2 SLM will be delivered to the fuel cell regardless of the current generated.

In Load-based Flow mode, the gas flow rate changes with the amount of current being produced by the fuel cell. As the current increases, so does the gas flow rate. A lot of fuel cell testing is performed under load-based flow conditions because it makes sense to increase the reactant flow rate as the current and therefore reactant consumption rate increase.

Please see the FuelCell software manual for a description of the Setup Fuel menu parameters. Also, please see the Background Chapter in the Experimental Methods Lab Manual which describes Faraday's Law, Reactant Consumption and Stoichiometry. A basic understanding of Faraday's Law is necessary to understand Load-based and Stoichiometric Flow modes.

Finally, please also refer to the attached Standard Operating Procedure for Safe Start-up and Shut-down of a fuel cell and fuel cell test system.

Sincerely,  
Kevin

## Asesoramiento del Phd. Jason Scribner.

correo @espol.edu.ec  
Servicio proporcionado por CSI

Eliminar Responder Reenviar Redirigir (q) Ver conversación Lista negra Lista blanca Guardar como (w) Imprimir Cabeceras

**Fecha:** Mon, 10 Dec 2012 15:05:00 -0500 [10/12/12 15:05:00 ECT]  
**De:** Jason Scribner <jason@scribner.com>  
**Para:** jeparra1@espol.edu.ec  
**Asunto:** RE: Instalation disc, to fuel cell test system 850e.  
**Parte(s):** 2 fc41d.abc 2,359 KB  
Descargar todos los adjuntos (en un archivo .zip)

1 sin nombre 0,77 KB

Hello,

Attached is the latest version of FuelCell software. If your email will not allow for receiving this message with attachment, I can send a link instead. (change file name to fc41d.exe)

Let us know if you have any troubles-

Best Regards,  
Jason

Jason Scribner  
Scribner Associates, Inc.  
910-695-8884  
jason@scribner.com

-----Original Message-----  
From: jeparra1@espol.edu.ec [mailto:jeparra1@espol.edu.ec]  
Sent: Monday, December 10, 2012 2:45 PM  
To: Jason Scribner  
Subject: Instalation disc, to fuel cell test system 850e.

Hello Jason, please can you help me with the installer program Scribner Associate Fuel Cell, i have one but is only available with Win 2000/Xp/ Vista, so I need it to install on my windows 7 laptop, thanks a lot.

Regards.

Eliminar Responder Reenviar Redirigir (q) Ver conversación Lista negra Lista blanca Guardar como (w) Imprimir Cabeceras

## Tipos de celdas de combustible.

	Características de diferentes tipos de Celdas de Combustible				
	PAFC	MCFC	SOFC	PEMFC	AFC
	Pila de ácido fosfórico	Pila de carbonato fundido	Pila de óxido sólido	Pila de membrana de intercambio protónico	Pila alcalina
Electrolito	Ácido Fosfórico	Solución líquida de litio, sodio y carbonatos de potasio	Óxido de zirconio	Polímero orgánico sólido	Solución líquida de hidróxido de potasio
T° de operación (°C)	150-200	600-700	650-1000	50-100	70-120
Combustible	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Reformado	Externo	Externo/interno	Externo/interno	Externo/interno	Externo
Oxidante	O <sub>2</sub> /aire	CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /aire	O <sub>2</sub> /aire	O <sub>2</sub> /aire	O <sub>2</sub> /aire
Veneno	CO, NH <sub>3</sub> , CL <sub>2</sub> , S <sub>2</sub>	CL <sub>2</sub> , S <sub>2</sub>	S <sub>2</sub>	CO, NH <sub>3</sub> , CL <sub>2</sub> , S <sub>2</sub>	C, CO <sub>2</sub>
Eficiencia eléctrica (HHV%)	32-38	45-47	35-43	53-58 (transporte) 25-35 (estacionaria)	60
Potencia	50KW-1MW (módulos típicos 250KW)	<1KW-1MW (módulos típicos 250KW)	5KW-3MW	<1KW-250KW	10KW-100KW
Aplicaciones	Generación distribuida	Generación distribuida y utilidades eléctricas	Generación distribuida, utilidades eléctricas, respaldo	Pequeña Generación distribuida, transporte, equipos portátiles	Militar, espacial
Ventajas	-Alta eficiencia con cogeneración -Alta tolerancia a las impurezas	-Alta eficiencia -Flexibilidad de combustibles -Puede usar muchos catalizadores -Utilizable en cogeneración	-Alta eficiencia- Flexibilidad de combustibles -Puede usar muchos catalizadores -Utilizable en cogeneración -Simple manejo de electrolito	-Rápida toma de carga -baja T° -El electrolito sólido reduce la corrosión	-Rápida reacción del cátodo en electrolito alcalino
Desventajas	-Requiere platino como catalizador -Baja corriente y potencia -Gran tamaño y peso	-Alta corrosión y deterioro de componentes por T° -Complejo control del electrolito -Lenta toma de carga	-Alta corrosión y deterioro de componentes por T°. -Lenta toma de carga -Fragilización del electrolito	-Catalizadores caros -Alta sensibilidad a impurezas -No utilizable en cogeneración	-Electrolito altamente sensible al CO <sub>2</sub>

Equipo de pruebas "fuel cell test system".

## 850e Multi Range Fuel Cell Test System

**New!!!**

Improved Back Pressure Module! - Featuring SS Fittings and Water Traps

- ✓ Multiple Current Ranges for Accurate Measurement Over Wide Dynamic Range
- ✓ Integrated Turn-Key Test System
- ✓ Low Cost, Quick Delivery
- ✓ FuelCell® Software Included
- ✓ Experimental Methods Manual Included
- ✓ Impedance Spectroscopy & HFR Option
- ✓ SOFC, DMFC & Reformate Options

### Features:

- Suitable for up to 50 cm<sup>2</sup> cells & small stacks
- Electronic load: 5/25/50 A or 10/50/100 A, 100 W, 20 V
- FuelCell® software for user-friendly computer-controlled cell operation & experimentation
- Anode & Cathode stainless steel humidifiers
- Anode & Cathode mass flow controllers
- Flexible heated gas transfer lines
- Constant or stoichiometric-controlled reactant flow rate
- Constant current, voltage or power control modes
- Continuous, real time cell resistance measurement by Current Interrupt
- Automatic hardware shutdown & purge gas for safe, reliable operation
- Multifunction front panel alpha-numeric display
- High impedance whole cell & reference electrode voltage sense inputs
- Simultaneous 3 channel impedance measurement
- Cell main terminals & sense inputs tolerant of non-isolated cell
- Single USB Communications Interface

### Available Options:

- **New:** Automated Humidifier By-pass Valves!
- **Improved:** Anode & Cathode Backpressure
- Built-in Impedance Analyzer for EIS & HFR
- Automatic Water Fill (Standard on 10/50/100 A)
- High Temperature Operation to 120 °C
- Anode & Cathode Multi-Gas Selector
- MeOH Pump
- Reformate Simulation



850BP – Back Pressure Module

**ScribnerAssociates**  
incorporated

150 E. Connecticut Ave., Southern Pines, NC 28387  
Phone: (910) 695-8884 Fax: (910) 695-8886  
WebSite: [www.scribner.com](http://www.scribner.com) Email: [info@scribner.com](mailto:info@scribner.com)

Rev J

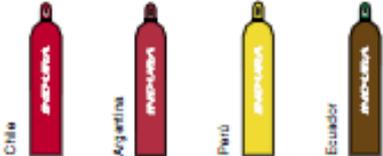
## Specifications:

<b>Electronic Load:</b>	
Maximum Load Current:	5/25/50 A or 10/50/100 A (configuration dependent)
Maximum Load Power:	100 W
Minimum Load Resistance:	< 2 m $\Omega$ (100 mV @ 50 A at load terminals)
Current Resolution:	1 mA for 5/25/50 A; 10 mA for 10/50/100 A
Current Accuracy:	$\pm 0.3\%$ of full scale current of selected range
<b>Voltage Measurement and Data Acquisition:</b>	
Max. Whole Cell Voltage:	20 V
Max. Reference Electrode Voltage:	9.999 V
Voltage Resolution:	1 mV
Voltage Accuracy:	$\pm 3$ mV $\pm 0.3\%$ of reading
Voltage & Current Data Update Rate:	100 Hz
Whole Cell Sense Input Resistance:	> 35 k $\Omega$
Reference Electrode Input Resistance:	> 10 <sup>9</sup> $\Omega$
<b>Impedance Analyzer (Optional 880):</b>	
Internal Impedance Analyzer Type:	Single sine, one generator and two gain/phase measurement channels
Internal Analyzer Frequency Range:	1 mHz to 10 kHz
Measurement Channels:	Three: whole cell plus two half cell vs. Reference Electrode
<b>Reactant Gas Control System:</b>	All 316 SS construction of humidifiers, flow path, valves and mass flow controllers, with Swagelok® fittings and heated reactant delivery lines
<b>Mass Flow Control:</b>	Anode up to 2 SLPM and Cathode up to 5 SLPM Software controlled mass flow controllers Automatic N <sub>2</sub> purge valves on Anode and Cathode
<b>Alarm Inputs:</b>	Gas supply pressures (3), humidifier water levels (2), external (1), System Alarm Output (1)
<b>Backpressure Control:</b>	Manual, 0 - 30 PSIG, requires Optional 850BP accessory
<b>Temperature Controllers:</b>	Three: cell, anode humidifier, cathode humidifier
Set & Report Accuracy:	$\pm 0.25\%$ of span, $\pm 1$ least significant digit
Sensor Type:	Thermocouple, Type T for cell (Type K optional for high temperature)
<b>Humidifiers:</b>	Dual sparger-type, passivated 316L, 360 W heaters per bottle
Temperature Range:	Ambient to 99 °C
Fill Method:	Manual water fill; Optional automatic fill available (requires 30 PSIG min., or 20 PSIG above back pressure water feed)
<b>Environment:</b>	
Operating Temperature:	5 – 35 degrees °C
Power Source:	120V 50-60 Hz 10A (Export model 220-240V, 50-60 Hz, 5A)*
Enclosure Type:	Single bench top enclosure
Size and Weight:	18" H x 11" W x 19" D (+ 11" for heated gas lines) 46 cm x 28 cm x 48 cm (+ 28 cm); 50 lbs.
<b>Safety Features:</b>	Automatic shutdown and N <sub>2</sub> purge on under-voltage, over-current, over-temperature, loss of reactant or purge gas pressure, low water, communications failure or external alarm. Specifications given for 25 degree C ambient temperature unless otherwise noted. Emergency Stop switch for manual operator shutdown.

Copyright © 2002-2008, Scribner Associates, Inc. Price and/or specifications subject to change without notice.  
FuelCell® is a registered trademark of Scribner Associates, Inc.

**ScribnerAssociates**  
i n c o r p o r a t e d

## Hidrógeno

	Color de identificación Cilindro	Forma de suministro
Símbolo  $H_2$		

### Descripción

El hidrógeno es el gas más liviano conocido (14 veces más liviano que el aire). A presión y temperatura normales, es un gas incoloro, inodoro e insípido. Está presente en el aire atmosférico en trazas (0,005% en vol.). Es un gas muy inflamable, arde en el aire con una llama casi invisible de matiz azul pálido. Cuando es enfriado a su punto de ebullición de  $-252,8^{\circ}C$ , el hidrógeno se vuelve un líquido transparente 14 veces más liviano que el agua.

Por sus propiedades químicas, el hidrógeno es un agente reductor muy potente, que tiene gran afinidad para el oxígeno y todos los oxidantes.

### Principales precauciones en manejo y almacenamiento

- El hidrógeno es un gas inflamable. Nunca usar hidrógeno bajo presión sin saber manejar correctamente cilindros, válvulas, reguladores, etc. (Ver tema Equipos).
- El hidrógeno debe ser tratado con el mismo cuidado que todos los gases inflamables, evitando el calentamiento de los cilindros o la cercanía a fuentes de ignición.
- Las válvulas de los cilindros **deben abrirse lentamente**. Lo mismo debe hacerse al manipular el regulador. **No abrir la válvula sin regulador**.
- No almacenar hidrógeno al sol directo. No almacenar cilindros de hidrógeno junto a cilindros de oxígeno, ya que la mezcla de ambos gases es explosiva.

**NOTA:** Los cilindros que han sido cargados con hidrógeno no deben ser utilizados con otro gas, y de ninguna manera con oxígeno, óxido nitroso o aire.

### Uso industrial

- El hidrógeno es utilizado, por sus propiedades reductoras, en combustión, y como componente de atmósferas reductoras en la industria metalúrgica, industrial química y en la industria alimenticia.

### Materiales

El hidrógeno no es corrosivo y puede ser usado por lo tanto con todos los metales comunes no reactivos, a temperatura ambiente y a bajas presiones. Sin embargo a altas presiones y temperaturas (sobre  $230^{\circ}C$ ) el hidrógeno convierte en frágiles algunos aceros que normalmente son dúctiles, por lo que en estos casos se recomienda:

- Escoger aceros con elevada resistencia al impacto.
- Trabajar con tensiones a un 80% del límite elástico.
- Evitar diseños que impliquen zonas de concentración de tensiones.
- Desechar contenedores que muestren grietas o indentaciones en la superficie interior.
- El aluminio y sus aleaciones funcionan bien con el  $H_2$ . También el cobre y sus aleaciones son apropiados a temperaturas menores de  $400^{\circ}C$ .

## FICHA TÉCNICA

### Propiedades Físicas

Peso molecular	2,016	g/mol	Punto de ebullición (1 atm)	-252,766	°C
Densidad del líquido (1 atm)	70,973	kg/m <sup>3</sup>	Presión crítica	12,98	bar
Densidad del gas (15°C, 1 atm)	0,0853	kg/m <sup>3</sup>	Temperatura crítica	-239,91	°C
Densidad del gas (0°C, 1 atm)	0,0899	kg/m <sup>3</sup>	Gravedad específica (0°C, 1 atm)	0,0695	

**Pureza** [Ver página 35](#)

Si necesita información de gases especiales, solicite el Manual de Gases Especiales.

### Envases Usuales

CILINDROS Tamaño	Especificación DOT	Contenido		Presión de llenado a 15°C	
		Volumen m <sup>3</sup> (15°C, 1 atm)	Peso kg	bar	psig
<b>CHILE:</b>					
165/50	3AA 2400	7,0	0,60	154,5	2.240
139/44	3AA 2015	5,5	0,47	136,0	1.975
124/44	3AA 1800	5,0	0,43	122,5	1.775
<b>ARGENTINA:</b>					
165/50	3AA 2400	7,0	0,60	154,5	2.240
139/44	3AA 2015	5,5	0,47	136,0	1.975
124/44	3AA 1800	5,0	0,43	122,5	1.775
<b>PERÚ:</b>					
165/50	3AA 2400	7,0	0,60	154,5	2.240
139/44	3AA 2015	5,5	0,47	136,0	1.975
124/44	3AA 1800	5,0	0,43	122,5	1.775
<b>ECUADOR:</b>					
165/50	3AA 2400	7,0	0,60	154,5	2.240
139/44	3AA 2015	5,5	0,47	136,0	1.975
124/44	3AA 1800	5,0	0,43	122,5	1.775

Conexión de salida de la válvula: [Ver página 44](#)

### Factores de Conversión

H <sub>2</sub>	Peso		Volumen	
	kg	lb	m <sup>3</sup> (15°C, 1 atm)	scf (70°F, 1 atm)
1 kg	1	0,4536	11,718	423,23
1 lb	2,2046	1	5,315	191,98
1 m <sup>3</sup>	0,08534	0,1981	1	36,12
1 scf	0,002363	0,006209	0,02769	1